

## ***Optimizing the Removal of Reactive Yellow 147 Using Magnetic photocatalyst $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ by Response Surface Methodology in Central Composite Design***

Saeed Aghel<sup>1</sup>,  
Nader Bahramifar<sup>2</sup>,  
Habibollah Younesi<sup>3</sup>

<sup>1</sup> MSc in Environmental Pollution, Faculty of Natural Resources and Marine Science, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

<sup>2</sup> Assistant Professor, Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

<sup>3</sup> Professor, Department of Environmental Sciences, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

(Received Jan 17, 2016 Accepted April 10, 2017)

### ***Abstract***

**Background and purpose:** Due to the poor performance of industrial dye settings about 50% of the washing dye liquor is discharged into the environment. Inappropriate discharge of dye-containing effluents is undesirable because of their color, resistance to biological treatment systems, toxic, and their carcinogenic or mutagenic nature to life forms. In the present study we investigated the photocatalytic degradation of reactive yellow 147 using magnetic  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ .

**Materials and methods:** A central composite design (CCD) under response surface methodology (RSM) was employed to study the interaction between some parameters, including photocatalyst dose, solution pH, and temperature in order to optimize the removal condition of Reactive Yellow 147 via photocatalytic process. Therefore, 20 tests were designed in Design Expert Software (version 7.0.0). All of these Factors were classified in 5 levels  $+\alpha$ ,  $+1$ ,  $0$ ,  $-1$ ,  $-\alpha$ .

**Results:** There was an increase in removal efficiency with increase in the photocatalyst dosage of  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  and with decrease in the temperature. Under acidic conditions, the photocatalytic process was more efficient than that under alkaline conditions. The results also indicated that the application of RSM method not only helped to find the optimum levels of experimental parameters, but also proved that the role of initial pH of the solution and temperature were much more dominant than that of photocatalyst dosage in the photodegradation Reactive Yellow 147 under UV light exposure.

**Conclusion:** Current study showed that photocatalytic process with optimization of effective operational factors, is highly efficient in removal of Reactive Yellow 147. The regenerated as-synthesized photocatalyst shows high stability and high efficiency in the degradation of Reactive Yellow 147 even after ten times of successive reuse without a significant drop in removal efficiency which makes this process economical.

**Keywords:** textile wastewater, Reactive Yellow 147, advanced oxidation process, response surface methodology

# بهینه سازی حذف رنگزای ری اکتیو زرد ۱۴۷ با استفاده از فوتوکاتالیست مغناطیسی $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ به روش پاسخ سطحی در طرح مرکب مرکزی

سعید عاقل<sup>۱</sup>  
نادر بهرامی فر<sup>۲</sup>  
حیبب الله یونسی<sup>۳</sup>

## چکیده

**سابقه و هدف:** به دلیل عملکرد نامطلوب واحدهای رنگرزی و ماهیت رنگ‌های ری اکتیو حدود ۵۰ درصد از این رنگ‌ها وارد فاضلاب خروجی می‌شود. این رنگ‌ها در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم بوده و برای انسان و موجودات آبی، سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا هستند. در این مطالعه تخریب رنگزای ری اکتیو زرد ۱۴۷ با استفاده از فوتوکاتالیست مغناطیسی  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  مورد بررسی قرار گرفت.

**مواد و روش‌ها:** برای مطالعه اثرات متقابل پارامترهای موثر در فرآیند از قبیل pH اولیه، دوز کاتالیست و دمای محلول و هم‌چنین بهینه‌سازی فرآیند حذف فوتوکاتالیستی رنگزای ری اکتیو زرد ۱۴۷ از طرح مرکب مرکزی (CCD) در روش پاسخ سطحی (RSM) استفاده شد. از این رو تعداد ۲۰ آزمایش توسط نرم افزار Design Expert 7.0.0 Trial طراحی شد که همه عوامل در ۵ سطح  $+\alpha$ ،  $+$ ،  $0$ ،  $-$ ،  $-\alpha$  طبقه‌بندی شدند.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که با افزایش دوز کاتالیست و کاهش دما، کارایی فرآیند فوتوکاتالیستی افزایش یافت و راندمان فرآیند فوتوکاتالیستی در pH اسیدی بسیار بیش‌تر از pH قلیایی بود. هم‌چنین نتایج روش پاسخ سطحی نه تنها سطوح بهینه پارامترهای تجربی را نشان داد بلکه ثابت کرد نقش پارامترهای pH اولیه و دوز کاتالیست در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی رنگزای ری اکتیو زرد ۱۴۷ تحت تابش فرابنفش بسیار بیش‌تر از دمای محلول است.

**استنتاج:** مطالعه حاضر نشان داد فرآیند فوتوکاتالیستی با بهینه‌سازی عوامل عملیاتی موثر، کارایی بالایی در حذف رنگزای ری اکتیو زرد ۱۴۷ دارد. هم‌چنین فوتوکاتالیست سنتز شده تا ده بار بدون افت قابل ملاحظه‌ای در راندمان حذف استفاده شد که نشان از پایداری بالای فوتوکاتالیست و اقتصادی بودن فرآیند حذف دارد.

**واژه‌های کلیدی:** پساب صنایع نساجی، رنگزای ری اکتیو زرد ۱۴۷، اکسیداسیون پیشرفته، روش پاسخ سطحی

## مقدمه

مقادیر زیادی رنگزا وجود دارد. بیش از ۵۰ درصد رنگزای مصرفی وارد فاضلاب می‌شود (۱). ورود این پساب‌ها به محیط زیست باعث اختلال شدید در محیط‌های

کارخانجات نساجی و رنگرزی یکی از بزرگ‌ترین مصرف‌کننده‌های آب و متعاقباً جزء اصلی‌ترین تولیدکننده‌های فاضلاب هستند. در پساب این صنایع

E-mail: n.bahramifar@modares.ac.ir

**مؤلف مسئول:** نادر بهرامی فر - نور، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی دانشگاه تربیت مدرس

۱. کارشناسی ارشد محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور

۲. استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور

۳. استاد گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۲۸ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۵/۱۱/۳ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۱/۲۱

تابش نوری با انرژی بزرگ‌تر یا مساوی با انرژی باند گپ ( $E_{bg}$ )، به یک نیمه‌رسانا انجام می‌شود که باعث برانگیخته شدن الکترون‌های نوار ظرفیت و انتقال آن‌ها به نوار رسانش می‌شود. الکترون برانگیخته شده می‌تواند مولکول‌های آلاینده را احیا کند یا با الکترون گیرنده‌هایی نظیر  $O_2$  جذب شده روی سطح کاتالیست یا حل شده در آب واکنش داده و آنیون رادیکالی سوپر اکسید ( $O_2^-$ ) را تولید کند. حفزه ایجاد شده در نوار رسانش نیز می‌تواند مستقیماً مولکول‌های آلاینده را اکسید کرده یا با  $H_2O$  یا  $OH^-$  واکنش داده و آن‌ها را به رادیکال هیدروکسیل ( $OH^\bullet$ ) تبدیل کند (۴). در میان کاتالیزورهای نیمه‌هادی، دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) دارای بیشترین کاربرد است چون پس از انجام چرخه کاتالیزوری در محیط باقی می‌ماند در حالی که  $Cds$  و  $GaP$  پس از تخریب مواد آلی خود به مواد سمی تبدیل می‌شوند (۵). علاوه بر آن، چند خاصیت عملکردی فوتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم از قبیل پایداری حرارتی، مقاومت در برابر واکنش‌های شیمیایی و خوردگی، سبب کاربرد گسترده آن در تصفیه فوتوکاتالیستی آب شده است (۶). با وجود مزایای زیاد دی‌اکسید تیتانیوم، استفاده از این فوتوکاتالیست هم‌چنان با یک چالش فنی بزرگی همراه است. این چالش مشکل جداسازی فوتوکاتالیست از پساب پس از اتمام فرآیند حذف است که مانع بزرگی برای صنعتی‌سازی آن محسوب می‌شود. برای حل این مشکل از مغناطیسی کردن دی‌اکسید تیتانیوم استفاده می‌شود. معمولاً نانوذرات مغناطیسی دارای هسته‌ای از اکسید آهن هستند، و این امر به دلیل ارزان قیمت بودن اکسید آهن و فراوان بودن این فلز در طبیعت است، هم‌چنین این فلز از نظر محیط‌زیستی یک فلز بی‌خطر محسوب می‌شود (۷). این نوع هسته نسبت به محیط‌های اسیدی حساس است بنابراین اطراف هسته را پوشش داده تا از آن محافظت

آبی می‌گردد، زیرا از نفوذ نور به این محیط‌ها جلوگیری کرده و باعث کند شدن فرآیند فوتوستنت می‌شود. برخی از این رنگ‌ها دارای آثار سرطان‌زایی بوده و در بسیاری از موارد سبب بروز جهش‌های ژنتیکی در موجودات زنده می‌شوند (۲). از آنجایی که مولکول‌های رنگ در برابر هضم هوایی مقاوم هستند لذا ضروری است این ترکیبات از پساب با استفاده از روش‌های مؤثر، قابل قبول و کم‌هزینه حذف گردند. انتخاب روش تصفیه با در نظر گرفتن نوع آلودگی و نحوه حذف آن صورت می‌پذیرد. به‌منظور حذف رنگ‌ها و کاهش ورود فاضلاب رنگی به آب‌های سطحی روش‌های مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است. این روش‌ها شامل استفاده از انعقاد شیمیایی<sup>۱</sup>، اسمز معکوس<sup>۲</sup>، فرایندهای الکتروشیمیایی، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، روش‌های بیولوژیکی و تکنیک‌های جذب سطحی<sup>۳</sup> هستند (۳). این روش‌ها معایب و مزایایی دارند، برای نمونه در روش انعقاد و لخته سازی با منعقد کننده‌ها، حجم زیادی از لجن تولید می‌شود. روش اسمز معکوس به فشار بالا و هزینه اولیه بسیار زیاد نیاز دارد که مصرف انرژی را افزایش می‌دهد. در فرآیند جذب نیز آلاینده به طور کامل حذف نمی‌شود، صرفاً از فاز دیگر منتقل می‌شود (۴). ولی در روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، آلاینده‌های آلی در حضور عوامل اکسنده مانند کاتالیزورها و پراکسیدها تخریب می‌شوند. این روش‌ها مبتنی بر تولید گونه‌های بسیار فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل هستند که قادرند گستره وسیعی از آلاینده‌های آلی را به سرعت اکسید کنند. از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌توان به اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن ( $UV/H_2O_2$ )، فرآیند فتون، فوتوفتون، ازن زنی و استفاده از فوتوکاتالیست‌های نیمه هادی اشاره کرد (۵). واکنش‌های فوتوکاتالیستی از طریق

1. Chemical Coagulation  
2. Reverse Osmosis  
3. Adsorption

شود. نانوذرات آهن را معمولاً با موادی مانند سیلیس، گرافن، طلا و گادولینیوم پوشش می دهند (۸). در این مطالعه از پوشش سیلیسی استفاده شد. پوشش سیلیسی در مقابل اسید مقاوم بوده و به خوبی می تواند از هسته ذرات مغناطیسی حفاظت کند (۹، ۱۰). علاوه بر این، پوشش سیلیسی به دلیل این که دارای گروه های هیدروکسیل فراوانی است عامل دار نمودن نانوذرات مغناطیسی را آسان تر می سازد (۱۰).

اکثر مطالعاتی که در زمینه تصفیه پساب نساجی صورت گرفته بر پایه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته و جذب می باشد در مطالعه ای که سمرقندی و همکاران (۲۰۱۱) در زمینه تخریب فوتوکاتالیستی رنگ ری اکتیو بلک ۵ و سیانید انجام دادند دریافتند که نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم قادر به حذف ۹۸ درصد از رنگ و ۷۷ درصد سیانید در  $\text{pH} = 3$  است (۱۱). هم چنین فضل زاده و همکاران در سال ۲۰۱۶ کارایی حذف رنگ اسید بلک با استفاده از نانو ذرات مگنتیک را بررسی کردند. نتایج آن ها نشان داد که با کاهش دوز جاذب ظرفیت جذب افزایش می یابد ولی با افزایش دما و غلظت اولیه رنگ کارایی فرآیند از ۸۲ درصد به ۵۸ درصد کاهش یافت (۱۲).

در مطالعه دیگری که توسط ززولی و همکاران در سال ۲۰۱۳ انجام شد، جذب رنگ اسید بلو ۱۱۳ توسط گیاه کانولا مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج نشان داد با افزایش زمان تماس و افزایش دز جاذب، میزان حذف افزایش خواهد یافت ولی میزان رنگ جذب شده به ازای هر گرم جاذب کاهش می یابد. هم چنین با کاهش غلظت اولیه رنگ میزان حذف افزایش خواهد یافت و در حالت بهینه جاذب قادر است باعث جذب رنگ در حدود ۹۹ درصد شود (۱۳). روش عمومی برای بررسی عامل های مؤثر بر فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی، تغییر یک عامل مؤثر به صورت مجزا یا روش یک عامل در زمان است. با این روش تنها می توان اثر هر عامل را به صورت مجزا بررسی کرد اما این حقیقت که

عامل های گوناگون می توانند در ترکیب با یکدیگر اثرهای یکدیگر را تشدید و یا خنثی کنند در نظر گرفته نمی شود (۱۴). امروزه برای رفع این مشکل از روش های آماری و مهندسی مانند روش پاسخ سطحی استفاده می شود. با استفاده از این روش تعداد کمتری آزمایش مورد نیاز است و هم چنین رابطه میان عامل های گوناگون نیز در نظر گرفته می شود (۱۵). به این ترتیب مقادیر بهینه هر متغیر و نیز درجه اهمیت هر کدام از آن ها به سادگی قابل تعیین است (۱۶). در این مطالعه کارایی فوتوکاتالیست مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$  در تخریب رنگزای ری اکتیو زرد ۱۴۷ مورد ارزیابی قرار می گیرد. هم چنین اثر عامل های گوناگون مؤثر در تخریب رنگزا شامل دوز کاتالیست، دما و  $\text{pH}$  محلول با استفاده از روش پاسخ سطحی مورد مطالعه قرار می گیرد و در نهایت شرایط بهینه فرایند تخریب فوتوکاتالیستی حذف رنگ مشخص می شود.

## مواد و روش ها

### تجهیزات آزمایشگاهی

در این مطالعه برای تجزیه و شناسایی پیوندها از دستگاه طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT\_IR) مدل Shimadzo, FT\_IR1650 spectrophotometer, (Japan) استفاده شد و طیف مادون قرمز در محدوده ۴۰۰ تا  $4000 \text{ cm}^{-1}$  ثبت گردید. تصویر SEM به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل (SEM.LEO1455VP, Cambridge, U.K) تهیه گردید. هم چنین جهت انجام آنالیز پراش اشعه ایکس از دستگاه (Philips Xpert MPD diffractometer) ساخت کشور هلند و مجهز به آند کبالت بود.

سنتز فوتوکاتالیست مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2@ \text{TiO}_2$

سنتز نانو ذرات مغناطیسی آهن ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )

و در آن خلا در دمای  $60^{\circ}\text{C}$  به مدت ۶ ساعت خشک گردید (۱۰).

#### سنتر ذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2@/\text{TiO}_2$

برای این کار از روش Lirong و همکاران ۲۰۱۴ استفاده شد، به این صورت که ابتدا ۰/۲ گرم  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$  که در مرحله قبل سنتز شد را به ۷۰ میلی لیتر از محلول هگزان و ۰/۲ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه کرده و به مدت ۱ ساعت تحت اولتراسونیک قرار داده شد. سپس مخلوط را به ظرف اتوکلاو فولادی زنگ نزن با گنجایش ۱۰۰ میلی لیتر منتقل نموده و به مدت ۳ ساعت تحت دمای  $100^{\circ}\text{C}$  قرار داده و پس از آن اجازه داده شد تا به دمای محیط برسد. سپس رسوبات بوسیله آهن ربا جمع آوری شد و در دمای اتاق خشک گردید. در نهایت نانو ذرات حاصله در دمای  $500^{\circ}\text{C}$  به مدت ۳ ساعت کلسینه شدند (۱۸).

#### روش انجام آزمایشات

طراحی بر اساس طرح مرکب مرکزی ( $\text{CCD}^2$ ) به عنوان زیر بخش روش پاسخ سطحی در DOE انجام گرفت. متغیرهای مورد نظر عبارتند از دوز کاتالیست، pH اولیه و دما. با استفاده از طراحی انجام شده اثر ترکیبی هر ۳ متغیر به طور هم زمان بر درصد حذف رنگزا، که در این طراحی به عنوان پاسخ از آن یاد خواهد شد، مورد بررسی و مدل سازی قرار گرفت. برای بهینه سازی فرآیند، مدلی در نرم افزار طراحی آزمایشات برای ترکیب کلیه متغیرهای مستقل و وابسته در شرایط مطلوب در کنار هم انتخاب گردید. هدف های مطلوب برای طراحی محدوده بهینه آزمایشات برای دوز کاتالیست، pH اولیه و دما در کل دامنه تغییراتشان و درصد حذف رنگزا در حداکثر مقدار تنظیم شد تا حداکثر درصد حذف رنگزا به دست آید. روش طراحی

ذرات مغناطیسی  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  در این مطالعه طبق روش اصلاح شده Lin و همکاران ۲۰۱۳ تهیه گردید. به این صورت که ابتدا ۲ گرم  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  در ۶۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول حل گردید و تا زمانی که رنگ محلول مورد نظر روشن شود بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس ۳/۵ گرم سدیم استات به محلول اضافه شد و به مدت یک ساعت بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد تا محلول کاملاً یک دست به وجود آید. پس از آن ۰/۱ گرم EDTA-2Na به محلول اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت تا به صورت یکنواخت در محلول حل شود. سپس محلول به داخل ظرف تفلونی اتوکلاو فولاد زنگ نزن با حجم ۱۰۰ میلی لیتر منتقل شد و به مدت ۱۲ ساعت تحت دمای  $200^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد در آن قرار داده شد. پس از آن، دمای اتوکلاو به دمای محیط رسانده شد تا فرایند سنتز کامل شود پس از سرد شدن اتوکلاو، ذرات اکسید آهن سنتز شده با استفاده از یک آهن ربا از محلول جدا شدند و با آب مقطر و اتانول ۳ بار شستشو داده شدند و در نهایت تحت دمای  $60^{\circ}\text{C}$  درجه سانتی گراد و تحت شرایط خلاء به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شدند تا خشک شوند (۱۷).

سنتر ذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ : برای این کار از روش Wang و همکاران ۲۰۱۰ استفاده شد، به این صورت که ابتدا ۱/۳ گرم سدیم سیلیکات را در ۱۰۰ میلی لیتر آب دیونیزه حل کرده تا محلول کاملاً روشن حاصل شود سپس ۰/۳ گرم از  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  سنتز شده در مرحله قبل به محلول اضافه شد و تحت همزدن مغناطیسی شدید قرار داده شد. سپس pH محلول را به وسیله اسید کلریدریک ۱ مولار به ۶ رسانده و اجازه داده شد تا محلول به مدت ۳ ساعت بچرخد (در تمامی مدت انجام آزمایش دمای محلول  $80^{\circ}\text{C}$  بود). سپس رسوبات توسط آهن ربا جمع آوری شد، با اتانول و آب دیونیزه شستشو داده شد

پیش بینی<sup>۱</sup>، بررسی شد. ضریب تبیین تطابق یافته، مقدار ضریبی است که برای تعداد بیش تری از متغیرها در مدل تنظیم شده است و برای ارزیابی مدل از آن استفاده می شود. ضریب تبیین پیش بینی شده، در برآورد توان مدل رگرسیونی در پیش بینی مشاهدات جدید استفاده می شود و مانع از تخمین های بالاتر از مقادیر تطابق یافته با مدل می شود. به منظور تعیین معنی داری مدل و میزان تاثیر هر کدام از پارامترها از مقادیر F-value و p-value استفاده می گردد (۱۹). میزان p-value کم تر از ۰/۰۵ نشان دهنده معنی داری بوده و اگر مقدار p-value کم تر از ۰/۰۰۰۱ باشد نشان دهنده تاثیر چشمگیر آن پارامتر است. در مقابل F-value قرار دارد که هر چه میزان آن برای یک پارامتر بیش تر باشد تاثیر آن پارامتر در فرآیند بیش تر است (۲۰، ۲۱). برای انجام آزمایشات حذف از یک بشر ۴۵۰ میلی لیتری حاوی مخلوط ۱۰۰ میلی لیتر محلول رنگی و فوتوکاتالیست  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  لامپ فرابنفش با پیک طول موج نشری ۲۴۷ نانومتر از نوع UV-C با توان 8w و طول ۳۰cm ساخت شرکت Philips و لوله کوآرتز با قطر ۵/۷ سانتی متر به عنوان راکتور استفاده گردید. در طی فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی رنگ ری اکتیو زرد ۱۴۷، محتویات راکتور توسط همزن مغناطیسی مخلوط گردید و در زمان ۳۰ دقیقه توسط پیت از سطح محلول نمونه گیری انجام شد و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر Hach مدل DR ۲۸۰۰ میزان حذف رنگ در طول موج ۴۱۵ نانومتر تعیین گردید. برای محاسبه مقدار حذف رنگ نیز از فرمول زیر استفاده گردید. که در آن

$$\%R = 100 \times \frac{(C_0 - C_e)}{C_0}$$

8. Predicted R-squared

آزمایش به این صورت است که بر پایه مطالعات قبلی دامنه تغییرات مورد نظر برای هر متغیر به برنامه معرفی شد. هر متغیر طبق محدوده در نظر گرفته شده، در پنج سطح  $+\alpha$ ،  $+\alpha$ ،  $0$ ،  $-1$ ،  $-\alpha$  با برنامه کدهی شد که در جدول شماره ۱ محدوده آزمایشات و سطوح متغیرهای مستقل قابل مشاهده است.

جدول شماره ۱: محدوده آزمایشات و سطوح متغیرهای مستقل

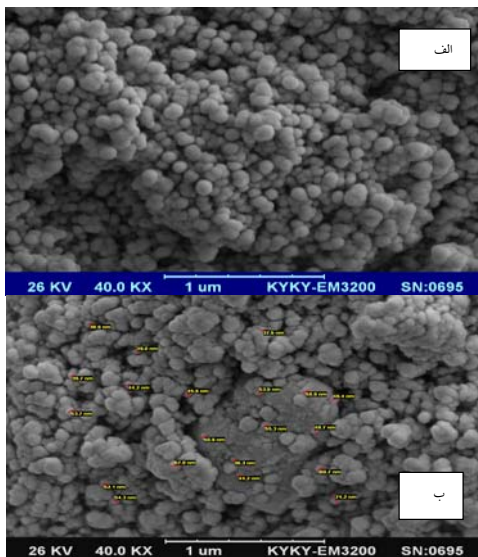
محدوده مورد آزمایش					متغیرهای مستقل
$-\alpha$	-۱	۰	+۱	$+\alpha$	
۳	۴/۵	۶	۷/۵	۹	pH اولیه (A)
۵۰	۱۰۰	۱۵۰	۲۰۰	۲۵۰	دوز کاتالیست (B) mg/L
۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	دمای محلول (C)

### آنالیزهای آماری

طراحی آزمایشات بر اساس طرح مرکب مرکزی CCD) نیز در جدول شماره ۲ آورده شده است. معادله رگرسیون بعد از آنالیز واریانس (ANOVA) مقادیری از متغیر وابسته (درصد حذف رنگ) را ارائه می دهد که متاثر از متغیرهای مستقل pH اولیه محلول (A)، دوز کاتالیست (B) و دمای محلول (C) در آزمایشات بود. نتایج نیز با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایشات محاسبه شده اند. از طریق آنالیز واریانس (ANOVA<sup>۳</sup>) نکویی مدل برازش گردید. پارامترهای آماری که به طور مقدماتی برای برازش نکویی مدل انتخاب شده و برای هر پاسخ، مورد بررسی قرار گرفتند عبارتند از میانگین<sup>۴</sup>، انحراف معیار<sup>۵</sup> و ضریب تغییرات<sup>۶</sup> که بازگو کننده وضعیت داده های حذف برای هر پاسخ است. PRESS<sup>۷</sup>، معیاری از میزان تناسب یک مدل در هر یک از نقاط است که هر چه کم تر باشد بهتر است. دقت مناسب<sup>۸</sup>، میزان علامت به نویز (خطا) را بیان می کند. میزان انطباق مدل بر داده های هر پاسخ با ضریب تبیین R<sup>2</sup> و ضریب تبیین تطابق یافته<sup>۹</sup> و ضریب تبیین

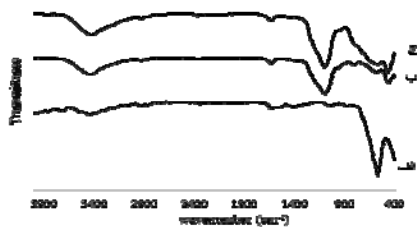
1. Analysis of Variance
2. Mean
3. Standard Deviation
4. Coefficient of Variation
5. Predicted Residual Error Sum of Squares
6. Adequate precision
7. Adjusted R-squared

مشاهده می‌شود، پیک  $802 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به نوسان کششی نامتقارن Si-O-Si، پیک  $1098 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به نوسان کششی نامتقارن Si-O-Si و پیک پهن مشاهده شده در ناحیه  $3300 \text{ cm}^{-1}$  تا  $3600 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی Si-OH است که همگی تشکیل پوشش سیلیسی بر روی هسته اکسید آهن را در مرحله دوم سنتز تایید می‌کنند.



تصویر شماره ۱: تصاویر SEM نمونه های الف)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  و ب)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

پیک مشاهده شده در عدد موجی  $500\text{--}900 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به نمونه  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  نشان دهنده پیوند Ti-O-Ti است (۲۲). پیک اختصاصی باند Ti-O-Si (Ti-O-Si) در ناحیه  $890 \text{ cm}^{-1}$  اثبات کننده حضور  $\text{TiO}_2$  در ساختار نمونه سنتزی و تشکیل پیوند با ساختار سیلیکا است (۲۳).



تصویر شماره ۲: طیف‌های FT-IR نمونه‌های الف)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  و ب)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  ج)  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$

جدول شماره ۲: طراحی آزمایشات با روش پاسخ سطحی

آزمایش	مقادیر کدهی شده		
	A	B	C
۱	۶	۱۵۰	۱۰
۲	۶	۱۵۰	۳۰
۳	۶	۵۰	۳۰
۴	۶	۲۵۰	۳۰
۵	۴/۵	۲۰۰	۲۰
۶	۴/۵	۲۰۰	۴۰
۷	۴/۵	۱۰۰	۴۰
۸	۷/۵	۱۰۰	۲۰
۹	۶	۱۵۰	۳۰
۱۰	۶	۱۵۰	۵۰
۱۱	۷/۵	۲۰۰	۲۰
۱۲	۶	۱۵۰	۳۰
۱۳	۴/۵	۱۰۰	۲۰
۱۴	۶	۱۵۰	۳۰
۱۵	۷/۵	۲۰۰	۴۰
۱۶	۷/۵	۱۰۰	۴۰
۱۷	۹	۱۵۰	۳۰
۱۸	۳	۱۵۰	۳۰
۱۹	۶	۱۵۰	۳۰
۲۰	۶	۱۵۰	۳۰

به منظور بهینه‌سازی فرایند از بهینه‌سازی عددی استفاده شد و هدف مطلوب برای هر پارامتر و پاسخ از لیست اهداف انتخاب شد. در این طرح یک هدف برای درجه مطلوبیت انتخاب شد و شرایط فرایندی بهینه برای این هدف به وسیله مدل رگرسیون در روش RSM پیش‌بینی شد.

## یافته‌ها

### خصوصیات نانو ذرات سنتز شده

تصویر شماره تصاویر SEM مربوط به نمونه‌های سنتز شده  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  قبل و بعد از نشان دادن لایه  $\text{TiO}_2$  را نشان می‌دهد که به خوبی نشان دهنده تغییراتی در خصوصیات ظاهری آن است. همان‌گونه که در هر دو تصویر مشخص است ذرات شکل گرفته ساختاری کروی داشته و اندازه‌ای کم‌تر از  $100 \text{ nm}$  دارند.

طیف‌های FT-IR مربوط به نانوذرات  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ،  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$  و  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  در تصویر شماره ۲ نشان داده شده است. در طیف‌های FT-IR پیک  $570 \text{ cm}^{-1}$  نشان دهنده پیوند کششی نامتقارن Fe-O-Fe در  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  است که در طیف همه نمونه‌ها

نتایج حاصل از فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی

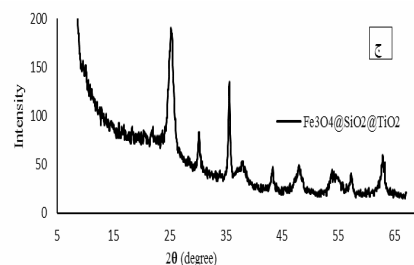
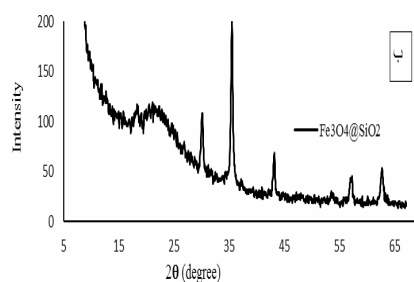
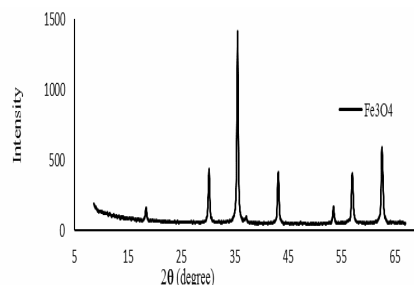
داده‌های حاصل از حذف رنگزای ری اکتیو زرد ۱۴۷ با استفاده از فوتوکاتالیست مغناطیسی  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  در جدول شماره ۳ نشان داده شده است.

جدول شماره ۳: پاسخ‌های پیش‌بینی شده به وسیله مدل CCD و پاسخ‌های واقعی حاصل از انجام آزمایش‌ها در فرآیند حذف فوتوکاتالیستی در زمان ۳۰ دقیقه

درصد حذف رنگ		
آزمایش	مقدار واقعی	مقدار پیش‌بینی شده
۱	۳۲	۳۲/۵
۲	۳۲	۳۰/۷۵
۳	۱۸	۱۸/۷۵
۴	۴۵	۴۴/۷۵
۵	۵۹	۵۸/۳۸
۶	۵۷	۵۶/۶۲
۷	۴۱	۴۰/۱۳
۸	۱۲	۱۲/۸۸
۹	۲۹	۲۹/۳۰
۱۰	۲۸	۲۸
۱۱	۲۲	۲۲/۳۷
۱۲	۳۱	۳۰/۷۵
۱۳	۴۵	۴۳/۸۸
۱۴	۲۹	۳۰/۷۵
۱۵	۲۱	۲۱/۶۳
۱۶	۱۰	۱۰/۱۳
۱۷	۸	۷/۲۵
۱۸	۷۲	۷۳/۲۵
۱۹	۳۰	۳۰/۷۵
۲۰	۳۲	۳۰/۷۵

درصد حذف رنگزای در آزمایش‌های مختلف با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد. همان‌طور که ذکر شد، رابطه بین چهار متغیر دوز کاتالیست، pH اولیه و دمای محلول با درصد حذف ترکیبات آلی با استفاده از روش پاسخ سطحی تجزیه و تحلیل شد. مقادیر پیش‌بینی شده با استفاده از نرم افزار Design-Expert و با تکنیک برازش مدل به دست آمد که به‌طور مناسبی با داده‌های تجربی به دست آمده هماهنگی داشت. روش پاسخ سطحی و آنالیز واریانس ANOVA برای مدل استفاده شد و نتایج برای متغیر وابسته در جدول شماره ۴ خلاصه شده است. معنی‌داری و میزان تاثیرگذاری هر متغیر مستقل با استفاده از مقادیر F-values و احتمال صحت نتایج با  $F > prob$  تعیین شدند (۱۵). هم‌چنین میزان  $R^2$ : ۰/۹۹۶۳،  $R^2$  تطابق یافته ۰/۹۹۲۹،  $R^2$  پیش‌بینی شده:

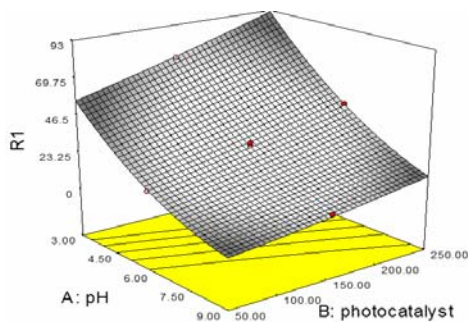
تصویر شماره ۳ نشان دهنده الگوی پراش پرتو ایکس ذرات  $Fe_3O_4@SiO_2$ ،  $Fe_3O_4$  و  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  است که در الگوی (الف) پیک‌های مشخصه  $Fe_3O_4$  در موقعیت  $2\theta = 30.26^\circ$ ،  $18.5^\circ$ ،  $35.5^\circ$ ،  $43.2^\circ$ ،  $53.5^\circ$ ،  $57.09^\circ$ ،  $62.6^\circ$  قرار دارند (۲۰). در بخش (ب) یک پیک پهن بین زاویه  $15^\circ - 25^\circ$  به خوبی مشخص است که تایید کننده حضور سیلیس بی شکل در ساختار ذرات سنتز شده است (۲۴) و در بخش (ج) پیک‌های شاخص فاز آناتاز دی‌اکسید تیتانیوم قابل مشاهده هستند که موقعیت این پیک‌ها در  $54.14^\circ$ ،  $48.07^\circ$ ،  $38.11^\circ$ ،  $25.37^\circ = 2\theta$  قرار دارند (۲۴). از کوتاه شدن ارتفاع پیک‌های آهن می‌توان نتیجه گرفت که لایه نشانی بر روی هسته آهن به خوبی انجام شده است.



تصویر شماره ۳: الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های الف)  $Fe_3O_4$  ب)  $Fe_3O_4@SiO_2$  ج)  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$

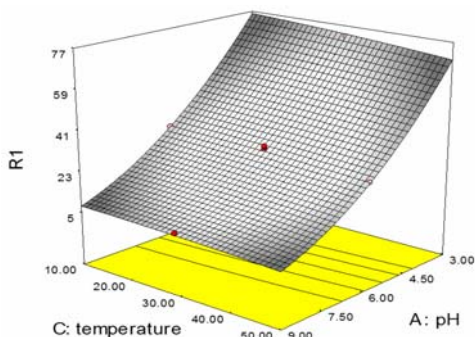


دما به طور ثابت ۳۰ درجه سانتی گراد در نظر گرفته شد. همان طور که در نمودار مشاهده می شود با افزایش دوز کاتالیست و کاهش pH اولیه کارایی فرآیند افزایش یافت به صورتی که حذف رنگزا از ۸ درصد در غلظت ۵۰ میلی گرم برلیتر کاتالیست و pH اولیه ۹ به ۹۲ درصد حذف رنگزا در غلظت ۲۵۰ میلی گرم برلیتر کاتالیست و pH اولیه ۳ رسید.



نمودار شماره ۱: تاثیر همزمان دوز کاتالیست و pH اولیه بر میزان حذف رنگزا

در نمودار شماره ۲ تاثیر pH اولیه و دمای محلول نشان داده شده است. در این نمودار pH اولیه بین ۳ تا ۹ و دمای محلول بین ۱۰ تا ۵۰ درجه سانتی گراد و دوز کاتالیست به طور ثابت ۱۵۰ میلی گرم برلیتر در نظر گرفته شد. در این نمودار نیز همانند نمودار شماره ۱ کاهش pH اولیه محلول باعث افزایش چشمگیر درصد حذف رنگزا شد و کاهش دما نیز تا حدودی باعث افزایش درصد حذف گردید.



نمودار شماره ۲: تاثیر همزمان pH اولیه و دمای محلول بر میزان حذف رنگزا

دقت کافی: ۶۶/۸۴۱، ضریب تغییرات: ۴/۲۶ درصد، میانگین: ۳۲/۷۵، انحراف معیار: ۱/۴ و PRESS ۷۰/۱۱ بود. ضرایب رگرسیون چندگانه مدل حذف رنگزای ری اکتیو زرد ۱۴۷ با استفاده از فرآیند فوتوکاتالیستی در جدول شماره ۵ نشان داده شده است. با توجه به مقدار p-value، از میان متغیرهای مستقل در این مطالعه، متغیرهای A، B، C، AB و A<sup>2</sup> معنی دار بوده و متغیرهای AC، BC، C<sup>2</sup>، B<sup>2</sup> معنی دار نبود (p > ۰/۰۵).

جدول شماره ۴: نتایج حاصل از آزمون آنالیز واریانس درصد حذف رنگزای

پایخ	منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F value	p-value, prob > F
مدل		۵۲۰۲۵	۹	۵۸۰۰۳	۲۹۷۴۵	< ۰/۰۰۱
باقی مانده ها		۱۹۵	۱۰	۱۹۵		
درصد حذف رنگزا	علم و روش	۶۱۷	۵	۱۲۳	۰/۶۶	۰/۸۹۱۳
	مختلی خلص	۱۳۳۳	۵	۲۶۷		
	مجموع	۵۳۹۷۵	۱۹			

جدول شماره ۵: ضرایب رگرسیون چندگانه مدل حذف رنگزای ری اکتیو زرد ۱۴۷ با استفاده از فرآیند فوتوکاتالیستی

پارامتر	F Value	p-value, Prob > F
A- pH	۲۳۳۳/۸۵	< ۰/۰۰۱
B- دوز کاتالیست	۳۴۶/۶۷	< ۰/۰۰۱
C- دما	۱۰/۳۸	۰/۰۹۱/۰
AB	۶/۴۱	۰/۲۹۸/۰
AC	۰/۲۶	۰/۶۲۳۶/۰
BC	۱/۰۳	۳۳۵۱/۰
A <sup>2</sup>	۷۲/۷۹	< ۰/۰۰۱
B <sup>2</sup>	۰/۸۱	۳۹۰۴/۰
C <sup>2</sup>	۰/۲۰	۰/۶۶۳۱

پس از تجزیه و تحلیل رگرسیون چندگانه، نتایج نشان داد که مدل رگرسیون برای حذف ترکیبات آلی با مولفه های کدگذاری شده به صورت زیر است.

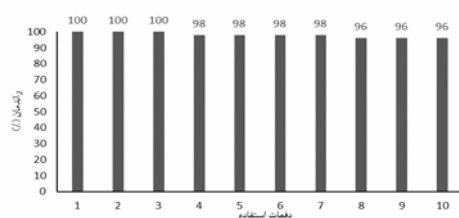
$$Y(\%R) = +30.75 - 16/5 A + 6/5 B - 1/31 C - 1/25 AB + 0/25 AC + 0/5 BC + 2/38 A^2 + 0/25 B^2 - 0/12 C^2$$

که در آن A متغیر pH اولیه، B دوز کاتالیست و C دما است. اثر دوز کاتالیست و pH اولیه بر درصد حذف ترکیبات آلی در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است. در این نمودار مقادیر دوز کاتالیست بین ۵۰ تا ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر، pH اولیه بین ۳ تا ۹ متغیر بوده است و

فرآیند حذف رنگزای ری اکتیو زرد ۱۴۷ در شرایط بهینه پیش بینی شده توسط نرم افزار (DOE) استفاده شد، که در آن پس از هر مرحله انجام فرآیند حذف، فوتوکاتالیست با استفاده از آهن ربا از محلول آبی جدا شد و مجدداً مورد استفاده قرار گرفت. که نتایج آن در نمودار شماره ۴ آورده شده است.

جدول شماره ۷: مقادیر بهینه پیشنهاد شده توسط مدل جهت حذف حذف رنگزای ری اکتیو زرد ۱۴۷

شماره	pH	دوز کاتالیست	دمای محلول	درصد حذف پیش بینی شده	مطلوبیت
۱	۳.۰۷	۱۷۱.۶۳	۲۰.۰۷	۷۷.۴۷	۱
۲	۳.۰۸	۱۴۷.۵۵	۱۸.۱۷	۷۳.۴۹	۱
۳	۳.۱۱	۱۹۰.۷۴	۲۴.۸۱	۷۹.۳۴	۱

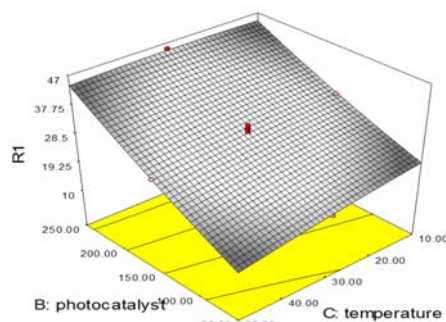


نمودار شماره ۸: قابلیت استفاده مجدد از فوتوکاتالیست جهت حذف رنگزای ری اکتیو زرد ۱۴۷

## بحث

در این مطالعه نانو ذرات مغناطیسی در این مطالعه نانو ذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  به روش سل-ژل تهیه شد و با استفاده از آنالیزهای SEM, FT-IR, XRD مورد تایید قرار گرفتند. بررسی ساختاری XRD از مگنتیک و مقایسه آن با الگوی نمونه استاندارد، بیانگر آن است که فاز مگنتیک به خوبی سنتز شده است. در مرحله بعد جهت محافظت از هسته مغناطیسی  $Fe_3O_4$  و تثبیت بهتر  $TiO_2$ ، سطح  $Fe_3O_4$  با لایه ای از  $SiO_2$  پوشیده شد. وجود پیک مشخصه فاز آاناتاز  $TiO_2$  در الگوی پراش پرتو ایکس نمونه  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ ، نشان دهنده سنتز کریستال های فاز آاناتاز  $TiO_2$  در ساختار  $Fe_3O_4@SiO_2$  و تولید موفقیت آمیز فوتوکاتالیست  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  است.

در نمودار شماره ۳ اثر دوز کاتالیست و دمای محلول نشان داده شده است. در این نمودار مقادیر دوز کاتالیست بین ۵۰ تا ۲۵۰ میلی گرم بر لیتر و دمای محلول بین ۱۰ تا ۵۰ درجه سانتی گراد متغیر بوده است و pH اولیه به طور ثابت ۶ در نظر گرفته شد. در این نمودار نیز همانند نمودارهای قبل با افزایش دوز کاتالیست و کاهش دما کارایی فرآیند حذف رنگ افزایش یافت.



نمودار شماره ۳: تاثیر همزمان دوز کاتالیست و دمای محلول بر میزان حذف رنگزا

همان طور که در جدول شماره ۶ مشاهده می شود، هدف رسیدن به درصد حذف بیشینه بود و هدف برای پارامترهای مستقل "در دامنه" و برای پاسخ "بیشینه" انتخاب شد. در روش رویکرد مطلوبیت تمامی فضای قابل پیش بینی جستجو می شود. مناطقی که دارای شرایط دلخواه تعیین شده باشند انتخاب می شوند. در جدول شماره ۷ مقادیر بهینه پیش بینی شده در مدل حذف رنگزای ری اکتیو زرد ۱۴۷ با استفاده از فرآیند فوتوکاتالیستی نمایش داده شده است.

جدول شماره ۶: معیارهای بهینه سازی عددی برای بیشترین درصد حذف رنگزای ری اکتیو زرد ۱۴۷

پارامتر	هدف	پایین ترین مقدار	بیشترین مقدار
pH	در دامنه	۳	۹
دوز کاتالیست	در دامنه	۵۰	۲۵۰
دمای محلول	در دامنه	۱۰	۵۰
درصد حذف رنگزا	حداکثر	۸	۷۲

برای بررسی قابلیت استفاده مجدد از فوتوکاتالیست  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  از آن ۱۰ مرتبه جهت انجام

آنالیز واریانس داده‌ها نشان داد که اثرات متغیرهای اصلی pH اولیه، دوز کاتالیست، دمای محلول، مجذور pH اولیه و برهمکنش بین فاکتورهای دوز کاتالیست به pH اولیه در مدل معنی‌دار هستند ( $p < 0.05$ ). مقدار  $F$  و  $F$ -value و  $prob > F$  مدل به ترتیب ۲۹۷/۴۵ و کم‌تر از ۰/۰۰۰۱ برای متغیرهای وابسته ذکر شده در مدل بدست آمد که نشان‌دهنده معنی‌داری مدل و نتایج به دست آمده است ( $prob > F$  کم‌تر از ۰/۰۵ نشان می‌دهد که مدل از نظر آماری معنی‌دار است) (۲۵). نتایج آنالیز واریانس نشان داد که مقادیر P-value کمبود برازش مدل معنی‌دار نبوده که این عدم معنی‌داری بیانگر این است که مدل به دست آمده در مورد متغیر وابسته مورد نظر معتبر است و از نظر آماری قابل اعتماد است. ارتباط همبستگی برای متغیر وابسته با عنوان مربع رگرسیون ( $R^2$ ) محاسبه شد. در مطالعه حاضر، مقدار ارزش تعیین شده این ضریب برای متغیر وابسته ۰/۹۹۶۳ به دست آمد که نشان می‌دهد این معادلات رگرسیونی از نظر آماری معنی‌دار هستند و فقط کم‌تر از ۰/۰۱ درصد از کل آنالیز واریانس‌های به دست آمده از نظر مدل معنی‌دار نبوده و قابل تشریح نیست. ضریب رگرسیونی پیش‌بینی شده و تطابق یافته حاصل در این مدل‌سازی بسیار بالا است و نشان می‌دهد که مدل با نتایج حاصل از آزمایش‌ها بسیار متناسب است و به خوبی می‌تواند پاسخ مورد نظر (درصد حذف ترکیبات آلی) را پیش‌بینی کند. به موازات این نتایج مقدار نسبتاً کم ضریب تغییرات (CV) در حد ۴/۲۶ درصد برای متغیرهای وابسته نشان دهنده دقت اندازه‌گیری‌ها و قابلیت اطمینان آزمایشات انجام شده است. نکویی برازش مدل با استفاده از آنالیز واریانس ارزیابی گردید. کم بودن مقادیر SD و PRESS که به ترتیب ۱/۴ و ۷۰/۱۱ بودند بیانگر نکویی مدل‌های برازش یافته بر داده‌های تجربی است. با توجه به معادله رگرسیون، متغیرهای معنی‌دار (از بیش‌ترین به کم‌ترین معنی‌داری) شامل: pH اولیه < دوز کاتالیست < مجذور pH اولیه < دمای محلول <

اثر متقابل بین دوز کاتالیست و pH اولیه هستند. در فرآیندهای فوتوکاتالیستی pH محلول به دلیل تاثیر بر روی بار سطح ذرات فوتوکاتالیست یکی از مهم‌ترین پارامترها محسوب می‌شود. همان‌طور که در نمودار شماره ۱ و ۲ مشخص است بیش‌ترین میزان حذف در pH ۳ اتفاق افتاد و با افزایش pH، کاهش شدیدی در میزان حذف مشاهده شد که دلیل آن کاهش جذب رنگ بر روی سطح ذرات فوتوکاتالیست است. بر اساس نقطه بار صفر  $TiO_2$  هرچه pH اسیدی‌تر باشد سطح ذرات فوتوکاتالیست دارای بار مثبت بیش‌تر و هرچه pH قلیایی‌تر باشد سطح ذرات دارای بار منفی بیش‌تری خواهند شد (۲۶). رنگزای ری‌اکتیو زرد ۱۴۷ نیز از جمله رنگ‌های آنیونی بوده و در نتیجه در pH‌های اسیدی بهتر جذب سطح ذرات فوتوکاتالیست با بار مثبت شده و فرآیند حذف در pH‌های اسیدی بسیار موثرتر از pH‌های قلیایی است، که با مطالعه انجام شده توسط سمرقندی و همکاران (۲۰۱۱) کاملاً مطابقت دارد (۱۱). آن‌ها مناسب‌ترین pH جهت حذف سیانید و رنگ Reactive Black 5 را  $pH=3$  بدست آوردند ولی در مطالعه‌ای که قاسمی و همکاران (۲۰۱۶) انجام دادند میزان کارایی فرآیند در pH‌های اسیدی و بازی (۳ و ۹) تقریباً برابر بوده و بیش‌تر از pH‌های خنثی بود (۲۷).

با افزایش مقدار اولیه فوتوکاتالیست میزان حذف افزایش یافت زیرا محل‌های جذب و هم‌چنین تولید رادیکال‌های هیدروکسیل با افزایش دوز کاتالیست افزایش می‌یابد. افزایش کارایی به عنوان یک اثر مثبت تلقی می‌شود، اما به عنوان یک اثر منفی، افزایش مقدار اولیه فوتوکاتالیست باعث ایجاد کدورت شده که به نوبه خود باعث کاهش شدت نور UV و در نتیجه کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود اما چون اثر مثبت بیشتر از اثر منفی بود در مورد این پارامتر فقط افزایش کارایی مشاهده شد. با توجه به این‌که فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی جزء فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته است، به شدت به میزان اکسیژن محلول (DO) وابسته

در مطالعه ای که احمدپور و همکاران (۲۰۱۷) و شاه رضایی و همکاران (۲۰۱۵) انجام دادند نتیجه ای مشابه با مطالعه حاضر به دست آمد. در مطالعات مذکور دما نسبت به سایر پارامترها از قییل pH و غلظت فوتوکاتالیست تاثیر به مراتب کمتری در فرآیند حذف داشت (۲۹، ۲۸). بنابراین نیازی به مصرف انرژی جهت افزایش دمای محلول به منظور افزایش کارایی در این فرآیند وجود ندارد. براساس نتایج آزمایشات پایداری و قابلیت استفاده مجدد، کارایی فوتوکاتالیست  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  حتی در دهمین استفاده نیز بیش از ۹۵ درصد بوده است. این امر پایداری و اقتصادی بودن استفاده از فوتوکاتالیست سنتز شده در این مطالعه را نشان می دهد.

است. از آنجایی که میزان اکسیژن محلول تحت تاثیر مستقیم دما قرار دارد، پارامتر دما نیز یکی از مهم ترین پارامترها در این نوع از فرآیندها محسوب می شود (۵) با افزایش دما از ۱۰ به ۵۰ درجه سانتی گراد میزان حذف رنگزا کاهش می یابد. این کاهش می تواند به دلیل کاهش اکسیژن محلول در آب باشد. نتایج مطالعه حاضر بر خلاف مطالعه قاسمی و همکاران (۲۰۱۶) بوده است. آن ها دریافته اند با افزایش دما از ۱۵ درجه به ۴۵ درجه سانتی گراد میزان حذف COD از ۴۰ درصد به بیش از ۷۵ درصد افزایش یافت (۲۷) که این میزان افزایش حذف به ماهیت پساب پالایشگاه ربط داده شده است نه افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی و چون در آن پساب ترکیبات فرار و ناپایدار حرارتی بسیار وجود داشت میزان تخریب این ترکیبات با افزایش دما افزایش یافت.

## References

1. Arslan I, Balcioglu I A, and Bahnemann D W. Advanced chemical oxidation of reactive dyes insimulated dye house effluents by ferrioxalate-fenton/UV-A and  $TiO_2/UV-A$  processes. *Dyes and Pigments*. 2000; 47(3): 207-218.
2. Lourenco N D, Novais J M, Pinheiro H M. Effect of some operational parameters on textile dye biodegradation in a sequential batch reactor. *J Biotechnol*. 2001; 89(2): 163-174.
3. Yeddou N, Bensmaili A. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture. *Desalination*. 2005; 185(1): 499-508.
4. Gaya U I, Abdullah A H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2008; 9(1): 1-12.
5. Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado, M I, Blanco J, Gernjak, W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catal Today*. 2009; 147(1): 1-59.
6. Chong M N, Jin B, Chow C W, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res*. 2010; 44(10): 2997-3027.
7. Deliyanni E A, Lazaridis N K, Peleka, E N, Matis K A. Metals removal from aqueous solution by iron-based bonding agents. *Environ Sci Pollut Res*. 2004; 11(1): 18-21.
8. Zhao X, Shi Y, Wang T, Cai Y, Jiang G. Preparation of silica-magnetite nanoparticle mixed hemimicelle sorbents for extraction of several typical phenolic compounds from environmental water samples. *J Chromatogr A*. 2008; 1188(2): 140-147.
9. Liu Q, Xu Z, Finch JA, Egerton R. A novel two-step silica-coating process for

- engineering magnetic nanocomposites. *Chem Mater.* 1998; 10(12): 3936-3940.
10. Wang J, Zheng S, Shao Y, Liu J, Xu Z, Zhu D. Amino-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core-shell magnetic nanomaterial as a novel adsorbent for aqueous heavy metals removal. *J Colloid Interface Sci.* 2010; 349(1): 293-299.
  11. Samarghandi M R, Siboni M, Maleki A, Jafari S J, Nazemi F. Kinetic determination and efficiency of titanium dioxide photocatalytic process in Removal of Reactive Black 5 (RB5) dye and cyanide from aquatic solution. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2011; 21(81): 44-52. (persian).
  12. Fazlzadeh M, Abdoallahzadeh H, Khosravi R, Alizadeh B. Removal of Acid Black 1 from Aqueous Solutions Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2016; 26 (143) :174-186.
  13. Zazooli M A, Yazdani J, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Investigating the removal rate of acid blue 113 from aqueous solution by canola. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2013; 22(2): 71-78.(persian)
  14. Rathi P, Saxena R. K, Gupta R. A novel alkaline lipase from *Burkholderia cepacia* for detergent formulation. *Process Biochem.* 2001; 37(2): 187-192.
  15. Chang C Y, Lee C L, Pan T M. Statistical optimization of medium components for the production of *Antrodia cinnamomea* AC0623 in submerged cultures. *Appl Microbiol Biotechnol.* 2006; 72(4): 654-661.
  16. Chakravarti R, Sahai V. Optimization of compactin production in chemically defined production medium by *Penicillium citrinum* using statistical methods. *Process Biochem.* 2002; 38(4): 481-486.
  17. Lin M, Huang H, Liu Z, Liu Y, Ge J, Fang Y. Growth-dissolution-regrowth transitions of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as building blocks for 3D magnetic nanoparticle clusters under hydrothermal conditions. *Langmuir.* 2013; 29(49): 15433-15441.
  18. Lirong M, Jianjun S, Ming Z, Jie H. Synthesis of Magnetic Sonophotocatalyst and its Enhanced Biodegradability of Organophosphate Pesticide Bull Korean Chem Soc. 2014; 35(12): 3521.
  19. Amini M, Younesi H. Biosorption of Cd (II), Ni (II) and Pb (II) from aqueous solution by dried biomass of *Aspergillus niger*: Application of response surface methodology to the optimization of process parameters. *CLEAN Soil Air Water.* 2009; 37(10): 776-786.
  20. Ghasemi Z, Younesi H, Zinatizadeh A A. Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO<sub>2</sub>/Fe-ZSM-5 nanocomposite for the treatment of petroleum refinery wastewater: Optimization of process parameters by response surface methodology. *Chemosphere.* 2016; 159: 552-564.
  21. Veisi F, Veisi, A. Modeling bisphenol a removal from aqueous solution by activated carbon and eggshell. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2013; 22(2) : 129-138.(persian).
  22. Jian G, Liu Y, He X, Chen L, Zhang Y. Click chemistry: a new facile and efficient strategy for the preparation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles covalently functionalized with IDA-Cu and their application in the depletion of abundant protein in blood samples. *Nanoscale.* 2012; 4(20): 6336-6342.

23. Zainudin N F, Abdullah A Z, Mohamed A R. Characteristics of supported nano-TiO<sub>2</sub>/ZSM-5/silica gel (SNTZS): Photocatalytic degradation of phenol. *J Hazard Mater.* 2010;174(1-3): 299-306.
24. Wang R, Wang X, Xi X, Hu R, Jiang G. Preparation and photocatalytic activity of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composites. *Advances in Materials Science and Engineering.* 2012; 27(4): 125-138.
25. Kang N, Lee D S, Yoon J. Kinetic modeling of Fenton oxidation of phenol and monochlorophenols. *Chemosphere.* 2002; 47(9): 915-924.
26. Wang R, Jiang G, Ding Y, Wang Y, Sun X, Wang X, et al. Photocatalytic activity of heterostructures based on TiO<sub>2</sub> and halloysite nanotubes. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2011; 3(10): 4154-4158.
27. Ghasemi Z, Younesi H, Zinatizadeh AA. Kinetics and thermodynamics of photocatalytic degradation of organic pollutants in petroleum refinery wastewater over nano-TiO<sub>2</sub> supported on Fe-ZSM-5. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.* 2016; 65: 357-366.
28. Ahmadpor A, Haghighati Asl A, Fallah N. Synthesis of Nano N-TiO<sub>2</sub> for modeling of petrochemical industries spent caustic wastewater photocatalytic treatment in visible light using DOE method. *Applied Chemistry.* 2017; 12(42): 253-256.(persian).
29. Shahrezaei F, Mansouri Y, Zinatizadeh A A, Akhbari A. Process modeling and kinetic evaluation of petroleum refinery wastewater treatment in a photocatalytic reactor using TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Powder Technology.* 2012; 221: 203-212.