ORIGINAL ARTICLE

Ethyl Benzene Removal from Aqueous Environments by Catalytic Ozonation Process Using MgO Nanoparticles

Leili Mohamadi[1],
Edris Bazrafshan[2],
Meissam Noroozifar[3],
Alireza Ansari-Moghaddam[2]

[1]PhD Student in Environmental Health, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran
[2]Professor, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran
[3]Professor, Department of Chemistry, University of Sistan and Baluchestan, Zahedan, Iran

(Received May 29, 2016 Accepted August 10, 2016)

Abstract

Background and purpose: Ethyl benzene is a toxic aromatic compound derived from petroleum hydrocarbons which usually enters the environment through leakage of oil industries and activities, wastes and effluents released by pharmaceutical industry, plastics, resins and petrochemicals. This study aimed to examine the feasibility of the use of MgO nanoparticles as catalysts in the ozonation process for ethyl-benzene removal from the aqueous environments under laboratory conditions.

Materials and methods: This experimental study was performed on a laboratory scale in a semi-continuous reactor. We studied the effect of different variables such as pH values (3, 5, 7, 12, and 13), ozonation time (5, 10, 20, 30 and 50 min), the dose of MgO nanoparticles (0.1, 0.2, 0.3, 0.4, and 0.5 g), and initial concentration of ethylbenzene (10, 50, 100, 150 and 200 mg/L) on ethyl benzene degradation under catalytic ozonation process. In order to achieve the optimal experimental conditions, response surface methodology (RSM) model was designed and applied. Also, gas chromatography method was used for measuring the residual amounts of ethyl benzene at the end of process.

Results: The results of data analysis showed that the pH (P= 0.0063) and catalyst dose (P= 0.0004) had the greatest impact on the response variable (percent removal of ethyl benzene). Also, optimum removal condition based on suitable analysis of variance and model was achieved at 50 min reaction time, pH 12, initial concentration lower than 50 mg/L, and 0.5 g/L catalyst dose. Under these conditions, the removal efficiency of 99.99% was achieved.

Conclusion: Catalytic ozonation process in the presence of MgO nanoparticles has a high efficiency in the removal of ethylbenzene from aqueous environments.

Keywords: MgO nanoparticles, ethyl benzene, catalytic ozonation, response surface methodology

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26 (143): 129-144 (Persian).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و ششم شماره ۱۴۳ آذر سال ۱۳۹۵ (۱۴۴-۱۲۹)

حذف اتیل بنزن از محیط های آبی توسط فرآیند ازن زنی کاتالیستی ناهمگن با استفاده از نانوذرات اکسید منیزیم

لیلی محمدی[۱]
ادریس بذرافشان[۲]
میثم نوروزی فر[۳]
علیرضا انصاری مقدم[۲]

چکیده

سابقه و هدف: اتیل بنزن یک ترکیب آروماتیک سمی و از مشتقات هیدروکربن های نفتی است که معمولاً از طریق نشت از صنایع و فعالیت‌های نفتی، تخلیه زائدات و پساب مربوط به صنایع دارویی، پلاستیک، رزین‌ها و پتروشیمی به محیط زیست وارد می‌شود. مطالعه حاضر با هدف امکان سنجی استفاده از نانو ذرات اکسید منیزیم به عنوان کاتالیست در فرآیند ازن زنی جهت حذف اتیل بنزن از محیط‌های آبی تحت شرایط آزمایشگاهی انجام شده است.

مواد و روش‌ها: این مطالعه تجربی در یک رآکتور نیمه پیوسته در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. در این مطالعه اثر متغیرهایی نظیر pH محلول (۳، ۵، ۷، ۱۲ و ۱۳)، زمان ازن زنی (۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ دقیقه)، دوز نانو ذره اکسید منیزیم (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ گرم) و غلظت اولیه اتیل بنزن (۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، در حذف اتیل بنزن تحت فرآیند ازن زنی کاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور دستیابی به شرایط بهینه آزمایش مدل آماری سطح پاسخ (RSM) طراحی و استفاده شد. هم چنین جهت اندازه‌گیری مقادیر باقیمانده اتیل بنزن پس از انجام فرآیند از روش کروماتوگرافی گازی استفاده گردید.

یافته‌ها: نتایج حاصل از آنالیز داده ها نشان داد که pH (P_{value}=۰/۰۰۶۳) و دوز کاتالیست (P_{value}=۰/۰۰۰۴) بیش‌ترین تاثیر را روی متغیر پاسخ (درصد حذف اتیل بنزن) داشته اند. هم چنین شرایط بهینه حذف براساس آنالیز واریانس و مدل مناسب به دست آمده در زمان واکنش ۵۰ دقیقه، pH برابر ۱۲، غلظت اولیه آلاینده کم‌تر از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و دوز کاتالیست برابر ۰/۵ گرم در لیتر حاصل شد. تحت این شرایط راندمان حذف معادل ۹۹/۹۹ درصد به دست آمد.

استنتاج: فرآیند ازن زنی کاتالیستی در حضور نانو ذرات اکسید منیزیم از کارایی بالایی در حذف اتیل بنزن از محیط های آبی برخوردار می باشد.

واژه های کلیدی: نانو ذره اکسید منیزیم، اتیل بنزن، ازن زنی کاتالیستی، روش سطح پاسخ (RSM)

مقدمه

سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا اعلام کرده است که مواجهه کوتاه مدت با غلظت‌های بالاتر از ۰/۷ پی‌پی‌ام اتیل بنزن عوارضی از قبیل خواب آلودگی، خستگی، سردرد و دردهای خفیف چشم را به دنبال

مولف مسئول: ادریس بذرافشان– زاهدان: دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، دانشکده بهداشت E-mail: ed_bazrafshan@yahoo.com
۱. دانشجوی دکترای پژوهشی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات ارتقا سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
۲. استاد، مرکز تحقیقات ارتقا سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران
۳. استاد، گروه شیمی، دانشگاه سیستان و بلوچستان، زاهدان، ایران
تاریخ دریافت : ۱۳۹۵/۳/۹ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات : ۱۳۹۵/۳/۹ تاریخ تصویب : ۱۳۹۵/۵/۳۱

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

داشته و باعث تحریک دستگاه تنفسی می‌شود .ضمن آن‌که قرار گرفتن طولانی مدت در معرض اتیل بنزن به‌طور بالقوه می‌تواند باعث آسیب به کبد، کلیه، سیستم عصبی مرکزی و چشم شود. از این رو اتیل بنزن به عنوان یک آلاینده اولیه در دسته بندی این گروه قرار داده شده است(۱). هم‌چنین این ترکیب جزء آلاینده‌های گروه E که مشکوک به سرطان‌زایی هستند طبقه بندی شده است. تا کنون روش‌های متنوعی برای حذف ترکیبات نفتی از منابع آبی پیشنهاد و مورد استفاده قرار گرفته شده است که از جمله این روش‌ها می‌توان به هوادهی، فرآیندهای جذب به کمک کربن فعال و جاذب‌های طبیعی و مصنوعی، اکسیداسیون به کمک برخی اکسیدان‌ها و هم‌چنین روش‌های بیولوژیکی اشاره نمود(۲). دلایلی مانند هزینه بالای راه اندازی و بهره‌برداری، نیاز به نیروی ماهر جهت راه اندازی و بهره‌برداری، عدم سازگاری سریع میکروارگانیسم ها جهت حذف این ترکیبات، وجود پذیرنده های الکترون و هم چنین تولید ترکیبات ثانوی سمی استفاده از روش های مذکور را محدود نموده است(۳).

یکی از موثرترین روش‌های حذف آلاینده‌های آلی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته Advanced oxidation process(AOP_S) است(۴). حذف آلاینده‌ها در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید رادیکال‌های آزاد نظیر رادیکال هیدروکسیل با پتانسیل اکسیداسیون بالا است که توانایی معدنی‌سازی بسیاری از ترکیبات آلی سمی را به مواد معدنی اکسید شده دارد(۵). فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته از نظر راهبری ساده، کم هزینه و کارآمد هستند ضمن آن که قادر به تثبیت ترکیبات آلی با تبدیل آن‌ها به آب و دی اکسید کربن می‌باشند(۷،۶).

فرآیند اکسیداسیون با ترکیب ازن از جمله فرآیندهای اکسیداسیون متعارف بوده که می‌تواند از طریق واکنش‌های مستقیم با ازن ملکولی و واکنش‌های غیر مستقیم توسط رادیکال‌های تولید شده از تجزیه ازن، حذف یا معدنی‌سازی ترکیبات آلی را به دنبال داشته باشد. اما با این وجود مشکلاتی نظیر حلالیت پایین و پایداری اندک در آب، سینتیک واکنش و انتقال جرم اندک و در نتیجه راندمان پایین در کنار هزینه بالای تولید ازن و راندمان پایین برای برخی آلاینده‌ها استفاده از آن را از نظر اقتصادی و بهداشتی با محدودیت‌هایی مواجه می‌نماید(۸). از این رو برای افزایش کارایی فرآیند ازن زنی متعارف مطالعات زیادی صورت گرفته است که از بین آن‌ها می‌توان به ساخت کاتالیست‌های مختلف برای کاهش مدت زمان واکنش، معدنی‌سازی موثرتر و در نهایت کاهش هزینه‌ها اشاره نمود.

فرآیند ازن زنی کاتالیستی COP (Catalytic Ozonation Processes) به عنوان یک فرآیند ترکیبی اکسیداسیون پیشرفته شناخته می‌شود که در آن علاوه بر حضور ازن شاهد حضور یک نانو کاتالیست نیز هستیم. از مزایای فرآیند ازن زنی کاتالیستی افزایش سرعت اکسیداسیون و کاهش زمان واکنش و در نتیجه کاهش هزینه‌های تصفیه می‌باشد(۹-۱۱). امروزه بحث استفاده از نانوذرات به عنوان کاتالیست مطرح شده است که در این میان نانو ذرات اکسید منیزیم به عنوان یک کاتالیست اکسید فلزی دارای ویژگی‌های مطلوب متعددی نظیر واکنش‌پذیری و سطح تماس بالا، انحلال کم در آب و سمیت اندک می‌باشد(۱۲). در دسترس بودن معادن بزرگ مگنتیک در ایران، هزینه پایین، وجود سایت‌های فعال، سطح بالای واکنش پذیری، قابلیت انحلال کم در آب و غیر سمی بودن از دیگر خصوصیات نانو ذره مذکور به عنوان کاتالیست است (۱۴،۱۳).

در خصوص کاربرد فرآیند ازن زنی کاتالیستی در حذف آلاینده‌های موجود در محیط‌های آبی مطالعاتی انجام پذیرفته است. Absalan و همکاران حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۲۰ را در حضور نانوذرات اکسید آهن مورد بررسی قرار دادند(۱۵). هم‌چنین رحمانی و همکاران (۲۰۱۳) حذف پنتا کلروفنل از محیط‌های آبی

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

توسط فرآیند ازن زنی کاتالیستی با استفاده از آلومینای فعال را مورد مطالعه قرار دادند که نتایج مطالعه آن‌ها نشان داد میزان تجزیه پذیری پنتا کلروفنل در ازن زنی ساده برابر ۸۹ درصد و در ازن زنی کاتالیستی برابر ۱۰۰ درصد می‌باشد(۱۶). موسوی و همکاران ازن‌زنی کاتالیستی با نانوکریستال‌های اکسید منیزیوم را در حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۸ مورد مطالعه قرار دادند. یافته‌های مطالعه نشان داد که راندمان حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۸ با فرآیند ازن زنی کاتالیستی با افزایش pH افزایش می‌یابد. در این مطالعه، دلیل این موضوع افزایش سرعت تجزیه ازن در pH های بالا و تبدیل آن به رادیکال های فعال بیان شده است و اعلام گردیده که تجزیه مولکول رنگ در نتیجه اکسیداسیون غیر مستقیم به وسیله رادیکال های فعال صورت می گیرد(۱۳). Valdes و همکاران تاثیر فرآیند ازن زنی کاتالیستی با سنگ آتشفشانی را در حذف بنزوتیازول مورد بررسی قرار دادند. نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش pH، از ۲ به ۷ راندمان حذف افزایش یافته است. در این مطالعه دلیل افزایش راندمان در pH معادل ۷، تمایل شدید ازن به واکنش با اسیدهای لوئیس اکسیدهای فلزی موجود در سنگ آتشفشانی ذکر گردیده است(۱۷). هم‌چنین Erol و همکاران در سال ۲۰۰۸ تاثیر ازن زنی کاتالیستی با استفاده از آلومینای باند شده غیر قطبی جهت حذف فنل از محلول‌های آبی را مورد بررسی قرار دادند و گزارش نمودند که کارایی حذف فنل در pH های قلیایی (pH برابر ۱۳) بالاتر از pH های اسیدی (pH برابر ۲/۵) بوده است. آن‌ها تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل در pH های بالا را دلیل این پدیده گزارش نمودند(۱۸). در مطالعه‌ای دیگر Zhao و همکاران دریافتند که در فرآیند ازن زنی کاتالیستی در حضور کریستال‌های منگنز با افزایش pH از ۳ به ۱۱، راندمان حذف نیتروبنزن افزایش می‌یابد(۱۹). از طرفی Martinz و همکاران معدنی سازی ترکیبات فنلی را در فرآیند ازن زنی کاتالیستی با کاتالیست‌های Mn-Ce-O مورد مطالعه قرار دادند(۲۰). Xin و همکاران در سال ۲۰۰۷ کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیستی در حضور کاتالیست‌های مختلف را برای حذف آلاینده‌های آلی بررسی و گزارش کرده‌اند که استفاده از کاتالیست آلومینای فعال حاوی مس (Cu/Al_2O) در حضور ازن، راندمان حذف را به میزان ۵۰ درصد افزایش می‌دهد(۲۱). در مطالعه‌ای که توسط رضایی و همکاران انجام پذیرفت حذف اندوتوکسین از آب با استفاده از فرآیند ازن زنی کاتالیستی غیرهمگن در حضور خاکستر استخوان بررسی گردید. نتایج مطالعه نشان داد که فرآیند ازن زنی در حضور خاکستر استخوان نسبت به سایر روش‌های مطالعه شده نظیر ازن زنی متداول و کلرزنی، روش مؤثرتری در حذف می‌باشد(۲۲). هم‌چنین تصفیه سریع غلظت‌های بالای ۲ و ۴- دی نیترو فنل از فاضلاب توسط روش ازن زنی کاتالیزوری در حضور نانوکامپوزیت‌های کربنی توسط دادبان و همکاران مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج عملکرد مطلوب این روش را نشان داد(۲۳). کاربرد موثر فرآیند ازن زنی کاتالیستی در حضور کربن فعال به منظور تصفیه پساب کارخانه الکل‌سازی نیز توسط هادوی فر و همکاران گزارش شده است(۲۴).

به تازگی استفاده از مدل‌های آماری برای بهینه‌سازی فرآیندهای مختلف در بسیاری از رشته‌ها مورد استفاده قرار گرفته است. از مدل‌های آماری مورد استفاده در رشته مهندسی بهداشت محیط می‌توان به مدل آماری سطح پاسخ (RSM) اشاره کرد که جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ و هم‌چنین پیش‌ویی بهترین مقدار پاسخ استفاده می‌شود. در واقع روش سطح پاسخ مجموعه‌ای از روش‌های آماری مورد استفاده برای توسعه، بهبود و بهینه‌سازی فرآیندهاست که از مزایای این روش کاهش تعداد آزمایشات و بررسی اثر متقابل متغیرها بر یکدیگر است(۲۵). روش سطح پاسخ در انجام مطالعاتی در خصوص حذف آلاینده‌هایی نظیر آنتی بیوتیک تتراسایکلین(۲۵)، رنگ بازی(۲۶)، آفت کش دیازینون(۲۷)، نیترات(۲۸)،

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

فورفورال(۲۹)، بیس فنول(۳۰)، یون‌های فلزی(۳۱) و سرب(۳۲) از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است. مطالعه حاضر باهدف امکان سنجی بهینه‌سازی حذف اتیل بنزن با فرآیند ازن زنی کاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید منیزیم از محیط‌های آبی از طریق روش آماری سطح پاسخ انجام شده است.

مواد و روش ها

مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی با رویکرد کاربردی در مقیاس آزمایشگاهی بوده که در یک رآکتور ازن زنی نیمه پیوسته انجام شد. نمونه‌های مورد نیاز در آزمایشگاه با استفاده از اتیل بنزن، متانول و آب دیونیزه به صورت سنتتیک تهیه شد. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در مطالعه حاضر ساخت شرکت مرک آلمان با خلوص بالا بودند. رآکتور ازن زنی استفاده شده در این مطالعه (تصویر شماره ۱) استوانه‌ای شکل، با حجم مفید برابر با ۱۵۰۰ میلی لیتر بود. از آن جائی که رآکتور مورد استفاده به صورت نیمه پیوسته طراحی شده بود، گاز ازن از پایین و به صورت پیوسته و جریان نمونه سنتتیک حاوی ترکیب اتیل بنزن به صورت منقطع وارد رآکتور می‌گردید. جریان گاز ازن پس از تماس با محلول از بالای رآکتور خارج گردیده و پس از به دام افتادن گاز ازن مازاد در دو گازشوی حاوی یدید پتاسیم (۲۰ درصد) از سیستم خارج می گردید.

بهره برداری از رآکتور در دمای آزمایشگاه انجام گرفت و در هر مرحله از کار رآکتور با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر نمونه سنتتیک حاوی غلظت‌های مختلف اتیل بنزن راهبری شد. قبل از انجام آزمایشات از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید ۱ نرمال جهت تعدیل و تنظیم pH های متفاوت نمونه‌های مورد آزمایش استفاده شد. اندازه‌گیری pH با استفاده از pH متر (Denver Ultra basic-UB10) انجام پذیرفت. بر مبنای مدل طراحی و مطالعات انجام گرفته مقدار نانو ذره مورد استفاده ۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ میلی گرم انتخاب گردید. دستگاه مولد ازن مورد استفاده در مطالعه حاضر (مدل دنالی ازن) ساخت شرکت ازن سازان پاسارگارد با ظرفیت تولید ازن معادل ۰/۲ گرم در ساعت (ظرفیت اسمی ۵ گرم در ساعت) بود.

نانو ذره اکسید منیزیم مورد استفاده در این مطالعه به صورت پودری با اندازه کم تر از ۵۰ نانومتر با سطح ویژه (مطابق آنالیز BET) برابر ۱۲۰ m^2/g با مارک شرکت سیگما آلدریچ خریداری گردید. پس از طی زمان واکنش در رآکتور، مقدار باقیمانده اتیل بنزن موجود در نمونه‌ها به روش کروماتوگرافی گازی با تزریق یک میکرولیتر از نمونه به دستگاه GC مدل (Agilent, Palo Alto, CA, USA) با استفاده از روش FID با ستون HP-5 capillary به طول ۳۰ متر و ضخامت ۰/۲۵ میکرومتر اندازه‌گیری شد. شرایط عملکرد دستگاه GC در هنگام تزریق با دمای انکوباتور ۴۰ درجه سانتی‌گراد تا زمان ۱۰ دقیقه با دمای تزریق ۱۲۰ درجه با ۵۰۰ دور در دقیقه بود در حالی که دمای اولیه کوره به مدت ۲ دقیقه در ۴۰ درجه سانتی گراد نگهداشته شده و به تدریج تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد با میزان ۲۰ درجه در دقیقه افزایش یافته و برای مدت یک دقیقه نگهداشته شد. دمای انژکتور و دتکتور به ترتیب روی ۲۵۰ و ۳۰۰ درجه تنظیم شدند. سرعت جریان گاز نیتروژن ۳ میلی‌لیتر در دقیقه ثابت نگهداشته شد.

روش طراحی نمونه و آنالیز داده ها: در مطالعه حاضر از روش سطح پاسخ بر مبنای مدل طرح مرکب مرکزی Central Composite Design (CCD) جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ که در این مطالعه راندمان حذف اتیل بنزن (متغیر وابسته)می‌باشد و هم‌چنین پیش‌گویی بهترین مقدار پاسخ استفاده گردید. متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل pH (X1)، دوز جاذب (X2)، زمان ازن زنی (X3)، غلظت اولیه اتیل بنزن (X4) بود که در ۵ سطح با شش نقطه تکرار مرکزی مطابق مراحل آزمایش ارائه شده در جدول شماره ۲ توسط نرم افزار Design expert 7 طراحی گردید.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

بر مبنای اثرات متقابل فاکتورها در ۵ سطح با ۴ فاکتور و تعداد ۶ تکرار در نقطه مرکزی (که جهت تخمین درصد خطای مجموع مربعات پیش بینی گردید)، مجموع کل آزمایشات در این روش طراحی برابر با ۳۰ آزمایش بود. با هدف مقایسه کارآیی روش ازن زنی متعارف و هم چنین تاثیر نانو ذره به تنهایی بر راندمان حذف اتیل بنزن، تمامی مراحل آزمایش و طراحی در سه سری جداگانه (سری اول آزمایشات ازن زنی متعارف، سری دوم آزمایشات با استفاده از نانو ذره به تنهایی (جذب) و استفاده از کمپرسور هوا به جای دستگاه مولد ازن و در سری سوم با استفاده هم زمان نانو ذره اکسید منیزیم و ازن یا همان ازن زنی کاتالیستی) انجام پذیرفت که نتایج حاصله مطابق جدول شماره ۲ گزارش شده است.

همان گونه که از جدول شماره ۲ مشخص است عوامل موثر در حذف اتیل بنزن با استفاده از فرآیند ازن زنی کاتالیستی و مقدار تاثیر هر عامل بر راندمان فرآیند تعیین شده است. 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 ۵ سطح، ۳۰ مرحله آزمایش تعیین شد. جهت تعیین کیفیت مدل چند جمله ای ارائه شده از ضریب R^2و R^2 Adjusted استفاده شد. هم چنین از آنالیز واریانس (ANOVA) به عنوان روش آماری آنالیز پاسخ‌ها استفاده شد و جهت درک بهتر اثرات متغیرها پلات‌های سه بعدی طراحی گردید. هم چنین $P\leq 0/05$ به عنوان سطح معنی‌داری استفاده گردید. علت استفاده از این مدل آماری به علت هزینه بالای نانو ذرات، کم شدن حجم نمونه و دادن معادله خط نهایی می‌باشد(۳۰).

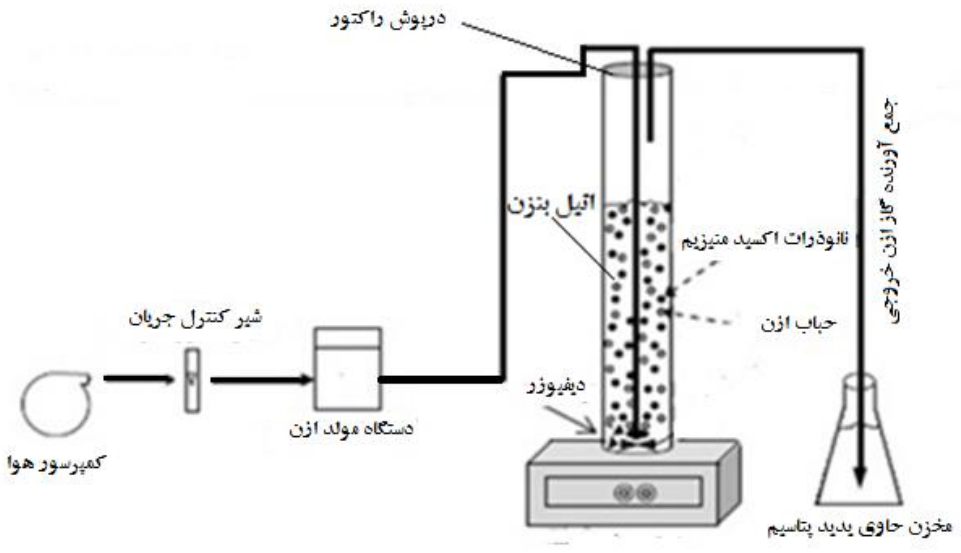
جدول شماره ۱: متغیر ها و سطوح مختلف طراحی آزمایش

متغیر های مستقل	علائم	واحد	سطح	
			پایین	بالا
pH	X1	-	۳	۱۳
دوز نانو ذره	X2	میلی گرم	۰/۱	۰/۵
زمان	X3	دقیقه	۵	۵۰
غلظت اولیه اتیل بنزن	X4	میلی گرم در لیتر	۱۰	۲۰۰

یافته ها

بهینه سازی مدل و آنالیز آماری

با توجه به ثبت مقادیر اولیه اتیل بنزن موجود در نمونه ها و محاسبه اتیل بنزن باقیمانده، راندمان حذف اتیل بنزن در هر مرحله از آزمایش محاسبه گردید که نتایج حاصله در جدول شماره ۲ آورده شده است.



تصویر شماره ۱: رآکتور مورد استفاده در فرآیند ازن زنی متعارف و ازن زنی کاتالیستی

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

جدول شماره ۲: ماتریکس طراحی آزمایشات در سطوح مختلف متغیرها و راندمان حذف اتیل بنزن

شماره ازمایش	متغیرهای مستقل				راندمان حذف (روش ازن زنی متعارف)		راندمان حذف (جذب نانو ذره)		راندمان حذف (ازن زنی کاتالیستی)	
	pH	دوز نانوذره (mg)	زمان ازن زنی (دقیقه)	غلظت اتیل بنزن (mg/L)	راندمان تجربی	راندمان پیش بینی شده	راندمان تجربی	راندمان پیش بینی شده	راندمان تجربی	راندمان پیش بینی شده
۱	۳	۰/۵	۵	۱۰	۸۱/۰	۸۲/۵	۲۰/۰	۲۱/۰۳	۹۷/۸	۹۹/۶
۲	۳	۰/۱	۵۰	۲۰۰	۵۵/۵	۵۷/۲	۱۶/۵	۱۶/۱۴	۶۷/۰	۷۰/۸
۳	۷/۵	۰/۱۶	۲۷/۵	۱۰۵	۷۴/۰	۷۶/۶	۱۵/۰	۲۰/۰۳	۸۷/۷	۹۲/۲
۴	۱۲	۰/۵	۵۰	۲۰۰	۶۴/۰	۶۶/۹	۱۴/۹	۱۷/۱۸	۷۹/۰	۸۳
۵	۱۲	۰/۵	۵	۲۰۰	۶۲/۹	۶۵/۷	۱۴/۳	۱۴/۹	۷۸/۱	۸۱/۰۲
۶	۷/۵	۰/۳	۲۷/۵	۱۰۵	۷۵/۸	۷۶/۸	۲۲/۸۹	۲۲/۱	۹۲/۸۷	۹۳/۸
۷	۱۲	۰/۵	۵	۱۰	۸۲/۷	۸۷/۳	۲۱/۴	۲۱/۸	۹۸/۵	۹۹/۹
۸	۷/۵	۰/۳	۲۷/۵	۱۷۱/۵	۶۸/۸	۶۷/۸	۱۵/۸	۱۸/۱	۸۵/۸۷	۸۴/۶
۹	۳	۰/۵	۵۰	۲۰۰	۵۴/۹۲	۵۹/۶	۱۷/۲	۱۶/۳	۷۲/۵	۷۶/۷
۱۰	۷/۵	۰/۳	۴۳/۲۵	۱۰۵	۷۶/۳	۷۸/۴	۲۴/۹	۲۴/۱	۹۳/۲	۹۶/۰۶
۱۱	۷/۵	۰/۳	۲۷/۵	۱۰۵	۷۶/۰	۷۶/۸	۲۳/۱	۲۲/۱	۹۲/۹	۹۳/۸
۱۲	۳	۰/۱	۵	۲۰۰	۵۱/۹	۵۵/۶	۱۴/۹	۱۵/۹	۶۶/۰	۶۸/۶
۱۳	۱۲	۰/۱	۵	۱۰	۸۱/۸۴	۸۳/۰۵	۲۰/۵	۲۱/۱	۹۶/۲	۹۹/۱
۱۴	۳	۰/۱	۵۰	۱۰	۸۱/۹	۸۴/۹	۲۳/۴	۲۲/۵	۹۵/۳	۹۹/۵
۱۵	۷/۵	۰/۳	۲۷/۵	۱۰۵	۷۵/۸	۷۶/۸	۲۳/۰	۲۲/۱	۹۲/۷	۹۳/۸
۱۶	۳	۰/۱	۵	۱۰	۷۹/۰	۸۲/۴	۲۴/۰	۲۱/۷	۹۴/۳	۹۸/۵
۱۷	۱۲	۰/۱	۵۰	۲۰۰	۵۶/۱	۶۰/۴	۱۶/۹	۱۵/۶	۶۹/۰	۷۴/۳
۱۸	۷/۵	۰/۳	۲۷/۵	۱۰۵	۷۵/۹۲	۷۶/۸	۲۲/۹	۲۲/۱	۹۲/۹۱	۹۳/۸
۱۹	۷/۵	۰/۴۴	۲۷/۵	۱۰۵	۷۶/۲	۷۸/۹	۲۳/۹	۲۰/۳	۹۳/۰	۹۵/۶
۲۰	۱۰/۶۵	۰/۳	۲۷/۵	۱۰۵	۷۸/۰	۷۹/۵	۲۴/۲	۲۲/۸	۹۳/۷	۹۶/۸
۲۱	۷/۵	۰/۳	۲۷/۵	۱۰۵	۷۵/۸۹	۷۶/۸	۲۳/۱	۲۲/۱	۹۲/۸۹	۹۳/۸
۲۲	۷/۵	۰/۳	۲۷/۵	۱۰۵	۷۵/۹	۷۶/۸	۲۳/۰	۲۲/۱	۹۲/۹	۹۳/۸
۲۳	۷/۵	۰/۳	۲۷/۵	۳۸/۵	۷۸/۷	۸۵/۰۵	۲۳/۶۸	۲۲/۷	۹۴/۰	۹۹/۹۸
۲۴	۱۲	۰/۱	۵	۲۰۰	۵۵/۰	۵۸/۷	۱۶/۰	۱۴/۳	۶۸/۰	۷۳/۰۵
۲۵	۳	۰/۵	۵۰	۱۰	۸۱/۹	۸۴/۵	۲۰/۹	۲۲/۶	۹۸/۱	۹۹/۹۷
۲۶	۳	۰/۵	۵	۲۰۰	۵۵/۴۵	۵۸/۴	۶۱/۵۱	۱۵/۲	۶۷/۵	۷۳/۸
۲۷	۷/۵	۰/۳	۱۱/۷۵	۱۰۵	۷۳/۹۲	۷۷/۱	۲۰/۹	۲۳/۱	۹۰/۷	۹۵/۰۲
۲۸	۱۲	۰/۵	۵۰	۱۰	۸۷/۱	۸۹/۳	۲۵/۹	۲۴/۶	۹۹/۱	۹۹/۹۹
۲۹	۴/۳۵	۰/۳	۲۷/۵	۱۰۵	۷۲/۹	۷۶/۷	۲۰	۲۲/۷	۹۰/۳	۹۴/۴
۳۰	۱۲	۰/۱	۵۰	۱۰	۸۲/۲	۸۵/۵	۲۱/۷	۲۳/۰۴	۹۷/۳	۹۹/۲

با به کارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادلات زیر که نشان دهنده ارتباط تجربی متغیرهای مورد آزمایش و راندمان حذف به صورت کدگذاری شده است، حاصل گردید:

راندمان حذف اتیل بنزن توسط ازن زنی متعارف=

$$۷۵/۷۳ + ۱/۹۹ X_1 + ۱/۶۵ X_2 + ۰/۹۱ X_3 - ۱۲/۳ X_4 + ۱/۰۴ X_1 X_2 + ۵/۶۲۵E\text{-}۰۰۳ X_1 X_3 + ۰/۶۴ X_1 X_4 - ۰/۱۳ X_2 X_3 + ۰/۶۹ X_2 X_4 - ۰/۲۱ X_3 X_4 - ۰/۳۲ (X_1)^2 - ۱/۰۳ (X_2)^2 - ۱/۰۱ (X_3)^2 - ۳/۷۹ (X_4)^2$$

راندمان حذف اتیل بنزن توسط نانوذرات اکسید منیزیم=

$$۲۲/۱۵ + ۰/۰۶۷ X_1 + ۰/۲ X_2 + ۰/۷۴ X_3 - ۳/۳ X_4 + ۰/۳۵ X_1 X_2 + ۰/۲۹ X_1 X_3 - ۰/۲۶ X_1 X_4 + ۰/۲۲ X_2 X_3 + ۶/۲۵ E\text{-}۰۰۴ X_2 X_4 - ۰/۱۴ X_3 X_4 + ۱/۳۶ (X_1)^2 - ۴/۰۴ (X_2)^2 + ۳ (X_3)^2 - ۳/۴۵ (X_4)^2$$

راندمان حذف اتیل بنزن توسط ازن زنی کاتالیستی=

$$۹۲/۴۵ + ۱/۷۱ X_1 + ۲/۴۳ X_2 + ۰/۷۴ X_3 - ۱۲/۶۷ X_4 + ۰/۶۸ X_1 X_2 - ۰/۲۳ X_1 X_3 + ۰/۹۷ X_1 X_4 + ۰/۱۷ X_2 X_3 + ۱/۰۴ X_2 X_4 + ۰/۳۱ X_3 X_4 - ۰/۲ (X_1)^2 - ۳/۵۷ (X_2)^2 - ۰/۳ (X_3)^2 - ۴/۴۲ (X_4)^2$$

که در این معادلات X_1، X_2، X_3 و X_4 به ترتیب عوامل pH، دوز MgO، زمان ازن زنی و غلظت اولیه بنزن هستند.

همان‌گونه که از جدول شماره۲ مشخص است عوامل موثر در حذف اتیل بنزن با استفاده از فرآیند ازن زنی

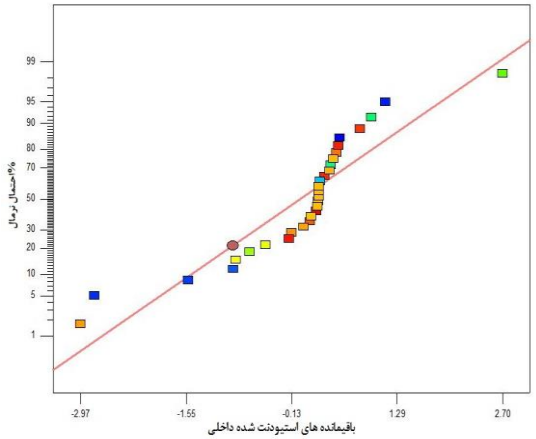
[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

کاتالیستی و مقدار تاثیر هر عامل بر راندمان فرآیند تعیین شده است. مطابق جدول شماره ۲ مقایسه بین راندمان واقعی و پیش‌بینی شده حذف اتیل بنزن با فرآیند ازن زنی کاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید منیزیم یک ارتباط خوب و منطقی بین مقادیر به دست آمده آزمایشگاهی و مقادیر پیش بینی شده نشان می دهد.

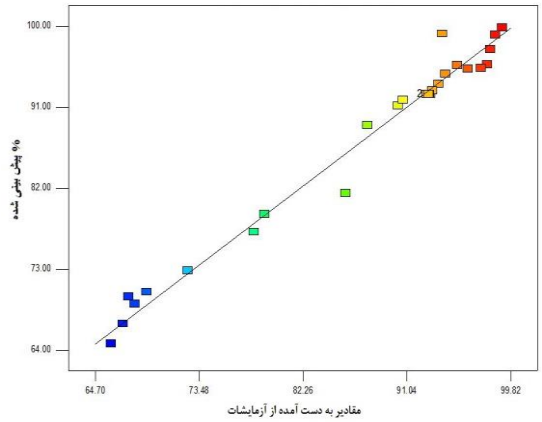
نتایج حاصل از آنالیز واریانس (جدول شماره ۳) به دست آمده از مدل سطح پاسخ درجه دو برای فرآیند ازن زنی کاتالیستی در حذف اتیل بنزن نشان می دهد که پارامترهای pH، دوز نانوذره اکسید منیزیم و غلظت اولیه اتیل بنزن تاثیر قابل توجهی در مدل داشته اند. مقدار R^2 پیش‌بینی شده معادل ۰/۸۸۷۵است که تناسب منطقی با $R^2_{adjusted}$ (۰/۹۵۸۷) دارد. R^2_{Adeq} نسبت سیگنال به میزان noise را اندازه‌گیری می‌کند و در صورتی که این میزان از ۴ بیش تر باشد مطلوب استکه در این مطالعه مقدار ۲۲/۳۱۶ به وجود سیگنال کافی اشاره می کند. بنابراین این مدل درجه دو می‌تواند به عنوان یک مدل فضایی برای طراحی و بهینه سازی پارامترهای عملیاتی به کار برده شود.

هم‌چنین مطابق نتایج احتمال نرمال و مقادیر باقیمانده آزمون شده و باقیمانده‌های خارج از طرح (تصویر شماره ۲) مدل به شیوه رضایت بخشی داده‌های جدول ANOVA را پوشش می‌دهد. مقادیر باقیمانده نشان از توزیع نرمال متغیرهای کاربردی در نزدیکی مقادیر میانگین را دارند، بنابراین مدل رگرسیون می‌تواند برای پیش‌بینی مقادیر راندمان حذف اتیل بنزن توسط فرآیند ازن زنی کاتالیستی استفاده گردد. تصویر شماره ۳ توافق بین مقادیر تجربی و مقادیر پیش‌بینی شده را به خوبی نشان می‌دهد. هم‌چنین درتصویر شماره۴، پلات‌های سه بعدی مربوط به اثر هم زمان متغیرهای حایز اهمیت در واکنش‌های مربوط به حذف اتیل بنزن توسط فرآیند ازن زنی کاتالیستی نمایش داده شده است.

هم چنین در تصویر شماره ۴، اثر متقابل متغیرهای مهم بهره برداری شامل pH محلول، دوز نانو ذره اکسید منیزیم، مدت زمان ازن زنی و غلظت اولیه اتیل بنزن بر کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیستی در حذف اتیل بنزن از محیط های آبی در قالب پلات‌های سه بعدی نمایش داده شده است. در تصویر شماره ۵ (الف) نیز شرایط بهینه طراحی شده با روش سطح پاسخ جهت حذف اتیل بنزن توسط فرآیند ازن زنی کاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید منیزیم ارایه شده است. نمودار میله ای ضرایب تمایل هر یک از متغیرها در شرایط بهینه در تصویر شماره ۵ (ب) آورده شده است.



تصویر شماره ۲: نمودار توزیع احتمال نرمال برای باقیمانده های حذف اتیل بنزن توسط فرآیند ازن زنی کاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید منیزیم



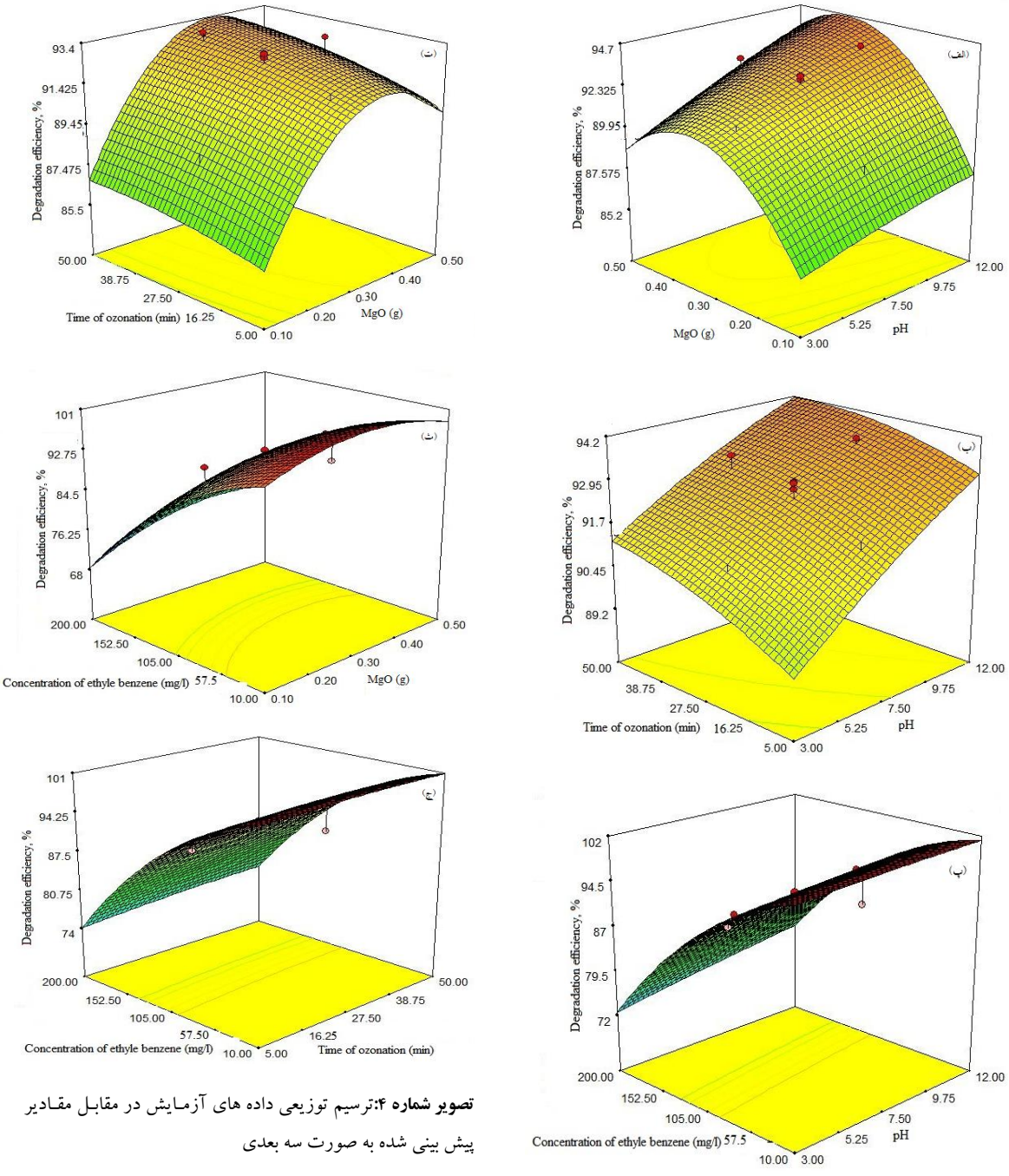
تصویر شماره ۳: ارتباط بین درصد مقادیر تجربی و پیش بینی شده (توسط RSM) حذف اتیل بنزن توسط فرآیند ازن زنی کاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید منیزیم

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

جدول شماره ۳: نتایج آنالیز واریانس برای مدل درجه دو حذف اتیل بنزن توسط فرآیند ازن زنی کاتالیستی

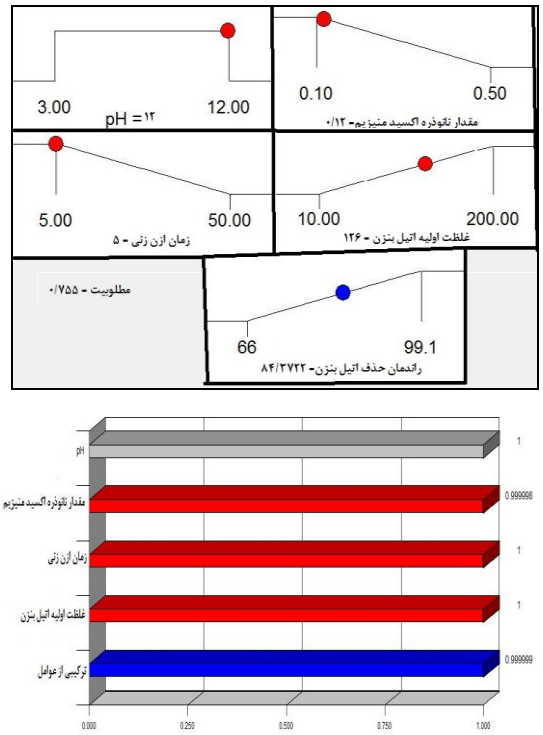
منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی (Df)	میانگین مربعات	مقدار F	Prob > F(p-value)	سطح معنی داری
مدل	۳۴۰۵/۲۵	۱۴	۲۴۳/۲۳	۴۹/۱۲	<۰/۰۰۰۱	معنی دار
pH	۴۹/۸	۱	۴۹/۸	۱۰/۰۶	۰/۰۰۶۳	معنی دار
دوز نانو ذره اکسید منیزیم	۱۰۰/۰۲	۱	۱۰۰/۰۲	۲۰/۲	۰/۰۰۰۴	معنی دار
زمان ازن زنی	۹/۴۲	۱	۹/۴۲	۱/۹	۰/۱۸۸	–
غلظت اولیه اتیل بنزن	۲۷۲۷/۱۶	۱	۲۷۲۷/۱۶	۵۵۰/۷۱	<۰/۰۰۰۱	معنی دار
باقیمانده	۷۴/۲۸	۱۵	۴/۹۵	–	–	–
فقدان برازش	۷۴/۲۵	۱۰	۷/۴۲	۱۱۴۹/۹۵	۰/۱۳۴۳	–
خطای خالص	۰/۰۳۲	۵	۶/۴۵۷	–	–	–
Cor Total	۳۴۷۹/۵۳	۲۹	–	–	–	–

$Adeq_{Precision}$=۲۲/۳۱۶ ، R^2 =۰/۹۷۸۷ ، $R^2_{Adjusted}$=۰/۹۵۸۷



تصویر شماره ۴:ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده به صورت سه بعدی

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]



تصویر شماره ۵ : الف. شرایط بهینه طراحی شده با روش سطح پاسخ جهت حذف اتیل بنزن توسط فرآیند ازن زنی کاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید منیزیم. ب. نمودار میله ای ضرایب تمایل هر یک از متغیرها در شرایط بهینه

بحث

تاثیر مقادیر **pH** *محلول بر راندمان حذف اتیل بنزن در فرآیند ازن زنی کاتالیستی*

مقدار pH محلول از جمله فاکتور بسیار مهم و تاثیر گذار بر انجام واکنش‌های شیمیایی است که بر ساختار آلاینده مورد بررسی، خواص سطحی نانو ذره (نانوکاتالیست)، میزان و نحوه انتقال ازن از فاز گازی به مایع و مسیر و سینتیک واکنش مواد واکنش گر اثر می‌گذارد(۳۳). ازطرفی درسیستم‌های کاتالیستی ناهمگن pH می‌تواند بر خواص سطحی اکسیدهای فلزی که توسط گروه هیدروکسیل در حضور آب تولید می‌شوند اثر بگذارد. علاوه بر این در حالت طبیعی بار الکتریکی سطحی موثر در سطح انواع مختلف کاتالیزورها ممکن است به صورت مثبت یا منفی باشد که به خصوصیات سطحی به ویژه گروه‌های عامل سطحی و اجزاء تشکیل دهنده کاتالیزور بستگی دارد. با افزایش pH بار الکتریکی غالب در سطح کاتالیزور منفی شده و با کاهش pH بار الکتریکی غالب در سطح کاتالیزور مثبت می‌گردد(۳۴). این پدیده در بررسی و تعیین مکانیسم ازن زنی کاتالیستی بسیار مهم می‌باشد. در مقادیر pH بالا گروه های عاملی سطحی بدون پروتون شده (معادله ۱) و در pH پائین این گروه‌های عاملی سطحی پروتون دار می شوند (معادله ۲).

(1) $S - OH + OH^- \leftrightarrow S - O^- + H_2O$

(2) $S - OH + H^+ \leftrightarrow SOH^+_2$

بدون پروتون و پروتون دار شدن گروه‌های عاملی سطحی سبب می‌شود که کاتالیست به عنوان اسید و باز لوئیس عمل کند که این پدیده یکی از مهم‌ترین پدیده‌هایی است که در عملکرد نانوذرات اکسید منیزیم به عنوان کاتالیست نقش دارد(۱۷). در واقع افزایش pH محلول سبب افزایش سرعت انتقال گاز ازن و نیز افزایش سرعت تجزیه آن در واکنش ازن زنی کاتالیستی ناهمگن می‌شود. این واکنش‌ها منجر به تشکیل رادیکال‌های بسیار فعال هیدروکسیل و دیگر رادیکال‌ها از قبیل رادیکال‌های OH، HO_2 و HO_3 می‌شود بنابراین می‌تواند افزایش تجزیه آلاینده‌ها را به دنبال داشته باشد(۱۷).

به منظور نمایش اثر متقابل پارامتر pH و سایر متغیرها شامل دوز نانو ذره اکسید منیزیم، مدت زمان ازن زنی و غلظت اولیه اتیل بنزن ورودی به فرآیند نمودارهای سه بعدی ترسیم شد (تصویر شماره ۴). مطابق آنالیز این مدل آماری، pH بهینه در حذف اتیل بنزن برابر ۱۲ تعیین گردید. مطابق تصویر شماره ۴ (الف)، با افزایش هم زمان pH و دوز نانوذرات اکسید منیزیم، حذف اتیل بنزن افزایش می یابد زیرا تحت شرایط قلیایی، تولید رادیکال های هیدروکسیل افزایش می یابد. در این فرآیند تحت شرایط pH قلیایی و در دوزهای بالاتر اکسید منیزیم، شرایط بهتری برای حذف اتیل بنزن فراهم گردید به نحوی که در مقادیر pH

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

معادل ۱۲، با مصرف بیش از ۰/۳ گرم نانوذره اکسید منیزیم، بیش از ۹۳ درصد راندمان حذف حاصل گردید.

علاوه بر این همان‌گونه که در تصویر شماره ۴ (ب)، به طور واضح نشان داده شده است با افزایش هم زمان متغیر pH و مدت زمان فرآیند ازن زنی نیز راندمان حذف اتیل بنزن افزایش می یابد. در مقادیر pH بالاتر از ۱۲ و زمان ازن زنی بیش از ۳۰ دقیقه، افزایش هر یک از این دو متغیرها به تنهایی راندمان حذف را افزایش داد به طوری که تحت شرایط قلیایی و زمان ازن زنی ۲۷/۵ دقیقه، راندمان حذف اتیل بنزن به بیش از ۹۳ درصد رسید. هم چنین، همان طور که در تصویر شماره ۴ (پ) نشان داده شده است، حداکثر حذف اتیل بنزن در pH برابر ۱۲ و در حداقل غلظت اولیه اتیل بنزن (کم‌تر از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر) حاصل شده است. در واقع واکنش ازن با ترکیبات آلی فاضلاب به صورت مستقیم در pH اسیدی یا غیرمستقیم در شرایط قلیایی از طریق رادیکال‌های ویژه به خصوص هیدروکسیل به وقوع می پیوندد(۳۵). در نتیجه بر اساس تصویر شماره ۴ الف، ب و پ مشخص می شود کهpH بهینه برای حذف اتیل بنزن توسط فرآیند ازن زنی کاتالیستی معادل ۱۲ است. افزایش راندمان حذف اتیل بنزن در pH قلیایی می‌تواند بیش‌تر مربوط به افزایش یون‌های هیدروکسید در دسترس و افزایش سرعت تجزیه توسط مولکول ازن باشد که در نتیجه تشکیل رادیکال‌های اکسیداتیوی مانند رادیکال‌های هیدروکسیل و رادیکال‌های هیدروکسیل-MgO را افزایش می‌دهد(۲۵).

در مطالعه حاضر در فرآیند ازن زنی کاتالیستی اتیل بنزن توسط فرآیند جذب به طور مستقیم و فرآیندهای اکسیداسیون به شیوه غیر مستقیم حذف شد. ارزیابی حذف اتیل بنزن توسط جذب با نانو ذرات اکسید منیزیم و حذف اتیل بنزن توسط فرآیند ازن زنی متعارف در pH های مختلف محلول نشان داد که فرآیند های جذب و ازن زنی متعارف هر کدام به ترتیب حداکثر ۲۵/۹ و ۸۷/۱ درصد راندمان حذف داشته‌اند. یافته‌های مشابهی توسط محمودی و همکاران در تجزیه رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ (۱۳) و نیز عسکری و همکاران در حذف اسید هیومیک توسط فرآیند ازن زنی کاتالیستی با استفاده از نانوذرات اکسید منیزیم گزارش شده است(۳۶). Erol و همکاران در سال ۲۰۰۸ تاثیر ازن زنی کاتالیستی با استفاده از آلومینای باند شده غیر قطبی جهت حذف فنل از محلول‌های آبی را مورد بررسی قرار دادند و گزارش نمودند که کارایی حذف فنل در pH های قلیایی (pH =۱۳) بیش‌تر ازpH های اسیدی (pH= ۲/۵) بوده است. تشکیل رادیکال های هیدروکسیل در pH های بالا دلیل این پدیده گزارش شده است(۱۸).

تاثیر دوز نانو کاتالیست اکسید منیزیم بر راندمان حذف اتیل بنزن در فرآیند ازن زنی کاتالیستی

یکی از مهم ترین پارامترهای تاثیرگذار بر کارایی و عملکرد مطلوب فرآیندهای هیبریدی و فرآیندهای جذبی و اکسیداسیون کاتالیستی، دوز نانو ذره یا جاذب (کاتالیست) مورد استفاده در فرآیند می‌باشد(۳۷-۴۰). در این بخش تاثیر مقادیر مختلف نانو ذره اکسید منیزیم به عنوان کاتالیست بر حذف اتیل بنزن مورد بررسی قرار گرفت. تصویر شماره ۴ (ت) پلات سه بعدی تاثیر دوز نانوذره و زمان ازن زنی بر میزان حذف اتیل بنزن را در شرایطی که pH و غلظت اولیه اتیل بنزن به طور متوسط در سطح میانی ۷/۵ و ۱۰۵ میلی‌گرم در لیترثابت نگهداشته شده است، نشان می‌دهد. همان‌گونه که در تصویر نشان داده شده است با افزایش هم زمان دوز نانو ذره و زمان ازن زنی راندمان حذف اتیل بنزن افزایش یافته است. به عنوان مثال در غلظت اولیه ۱۰۵ میلی گرم در لیتر، pH برابر ۷/۵ و زمان ازن زنی بیش از ۲۷ دقیقه با مقدار بیش از ۰/۴ گرم نانو ذره اکسید منیزیم، راندمان حذف اتیل بنزن به بیش از ۹۲ درصد رسید. در زمان‌های تماس کم‌تر از ۲۰ دقیقه تاثیر دوز نانو ذره کم‌تر از مدت زمان ازن زنی بود به طوری که در مقدار نانو ذره کم‌تر از ۰/۴ گرم در زمان ازن زنی ۱۱ دقیقه

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

راندمان حذف به حدود ۹۰ درصد رسید. علاوه بر این همان گونه که مشاهده می شود تجزیه اتیل بنزن با افزایش مقدار نانو ذره از ۰/۱ به ۰/۵ گرم افزایش می یابد. افزایش حذف اتیل بنزن در فرآیند ازن زنی کاتالیستی هم زمان با افزایش دوز نانو ذره می تواند مربوط به افزایش سایت های فعال موجود بر سطح کاتالیست برای واکنش با ازن باشد. به طور معمول در میزان جریان های ثابت، افزایش دوز کاتالیست باعث افزایش انتقال ازن از فاز گازی به محلول و نیز افزایش سرعت تخریب ازن می‌شود(۴۱).

نتایج مشابه توسط موسوی و همکاران برای ازن زنی کاتالیستی با NH_4Cl جهت تجزیه و معدنی سازی آموکسی سیلین گزارش شده است(۴۲). Beltran و همکارانش در مطالعه ای از فرآیند ترکیبی $TiO_2/UV/O_3$ جهت حذف سولفامتوکسازول با استفاده نمودند و توانستند این آلاینده را در مدت زمان ۲۱ دقیقه حذف نمایند. در این مطالعه با افزودن TiO_2 راندمان حذف ۱۵ درصد افزایش یافت(۴۳). علاوه بر این، تصویر شماره ۴(ث) تاثیر هم زمان دوز نانو ذره اکسید منیزیم و غلظت اولیه اتیل بنزن در راندمان حذف اتیل بنزن را نشان می دهد. در شرایط ثابت برای pH=۷/۵ و زمان ازن زنی ۲۷/۵ دقیقه، افزایش غلظت اولیه اتیل بنزن دارای تاثیر منفی بر کارایی فرآیند بود به طوری که در غلظت بیش از ۲۰ میلی‌گرم در لیتر اتیل بنزن با وجود افزایش مقدار نانو ذره میزان کارآیی فرآیند کاهش یافته است. به عبارت دیگر در مقدار ثابت pH و زمان ازن زنی، وقتی دوز نانوذره اکسید منیزیم افزایش یافته و غلظت اولیه اتیل بنزن کاهش پیدا کرده راندمان حذف به ۹۵ درصد رسیده است.

تاثیر زمان تماس بر راندمان حذف اتیل بنزن در فرآیند ازن زنی کاتالیستی

زمان واکنش یکی از مهم‌ترین متغیرهای تاثیرگذار بر طراحی و عملکرد هر فرآیند شیمیایی و از جمله فرآیند اکسیداسیون است. در واقع زمان واکنش، زمان مورد نیاز برای رسیدن به اهداف تصفیه مورد نظر است (۴۴-۴۶). در این مطالعه گستره زمانی انتخاب شده ۱۰ تا ۵۰ دقیقه بود. پلات های سه بعدی برای نشان دادن راندمان حذف متاثر از متغیرهای زمان ازن زنی و غلظت اولیه اتیل بنزن در تصویر شماره ۴ (ه) نشان داده شده است. همان طور که از تصویر شماره ۴ (ج) مشاهده می‌شود تخریب اتیل بنزن با افزایش زمان تماس از ۵ به ۵۰ دقیقه منجر به افزایش راندمان فرآیند ازن زنی کاتالیستی از ۷۸درصد به ۹۶درصد شده است. علاوه بر این تصویر شماره ۴ (ج) نشان می‌دهد که با افزایش مدت زمان ازن زنی و کاهش غلظت اولیه اتیل بنزن ورودی به فرآیند تجزیه اتیل بنزن افزایش می‌یابد. نتایج نشان داد که حضور نانو ذره اکسید منیزیم به طور قابل توجهی فرآیند تجزیه اتیل بنزن را تسریع می‌کند. در نتیجه این ترکیب می‌تواند به عنوان یک کاتالیست کارآمد در فرآیند ازن زنی برای حذف ترکیبات آلی مقاوم به کار گرفته شود. این پتانسیل کاتالیستی اکسید منیزیم در تجزیه اتیل بنزن ممکن است در نتیجه حضور مقادیر بالای گروه‌های عملیاتی حاصل از تجزیه ازن در سطح نانو ذره اکسید منیزیم و تغییر شکل رادیکال‌های فعال باشد(۴۷).

بهینه سازی فرآیند ازن زنی کاتالیستی در حذف اتیل بنزن

به منظور به دست آوردن شرایط بهینه برای حذف اتیل بنزن با استفاده از فرآیند ازن زنی کاتالیستی، فرآیند بهینه سازی در جستجوی ترکیبی ازسطوح متغیرهاست که حداکثرحذف اتیل بنزن در آن رخ دهد. نرم‌افزار سطح پاسخ طی مراحلی بهترین شرایط عملیاتی در محدوده متغیرهای کاربردی pH، دوز نانو ذره، زمان ازن زنی و غلظت اولیه اتیل بنزن ورودی به فرآیند را انتخاب و پیش بینی می نماید که به عنوان بهترین شرایط قابل دستیابی فرآیند مطرح می باشد. این برنامه شرایط مطلوب برای هر متغیر را به صورت ویژه جستجو کرده و سپس این عملیات را بر پایه هدف پاسخ مورد نظر

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

بهینه سازی می کند. بیش از ۸۴ درصد حذف اتیل بنزن به وسیله مدل تحت شرایط بهینه پیش بینی شد (تصویر شماره ۵ (الف)). ضریب مطلوبیت برای این شرایط ۰/۷۵۵ بیان شده است. هم چنین در تصویر شماره ۵ (ب) نمودار ستونی پیش بینی شده توسط نرم افزار برای کلیه متغیرها در شرایط بهینه نشان داده شده است. همان طور که در این تصویر مشاهده می شود برای متغیرهای pH، زمان ازن زنی و غلظت اولیه اتیل بنزن ورودی به فرآیند با ضریب ۱ بهترین شرایط پیش بینی شده است. تعدادی آزمایش تکمیلی با شرایط بهینه طراحی شده توسط نرم افزار انجام شد که تایید کننده نتایج به دست آمده با مقادیر پیش بینی شده توسط نرم افزار بود.

نتایج مطالعه حاضر نشان داد مدل درجه دوم در حذف اتیل بنزن توسط فرآیند تلفیقی مناسب بوده و طراحی انجام شده سطح پاسخ برای ارزیابی اثر تعداد زیادی از متغیرها با کم ترین تعداد آزمایش ها قابل بررسی می باشد. با افزایش pH، مقدار نانو ذره و زمان ازن زنی راندمان حذف اتیل بنزن افزایش پیدا کرد در حالی که در غلظت‌های بالاتر اتیل بنزن ورودی به فرآیند راندمان حذف کاهش یافت. تحلیل‌های آماری و پارامتری برای حداکثر حذف اتیل بنزن مقدار بهینه برای دستیابی به بیش‌ترین راندمان حذف برای متغیرهای pH، دوز نانو ذره، زمان ازن زنی و غلظت اولیه اتیل بنزن ورودی به فرآیند را به ترتیب ۱۲، ۰/۵ گرم، ۵۰ دقیقه و کم‌تر از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر جهت این متغیرها نشان داد. تحت شرایط بهینه راندمان حذف اتیل بنزن بیش از ۹۹/۹۹ درصد قابل دستیابی است. پارامترهای شرکت کننده در فرآیند دارای اثر هم افزایی تجزیه بودند. نتایج حاصل از این مطالعه بیان گر این موضوع است که می‌توان با استفاده از مدل آماری سطح پاسخ در تعداد معینی از آزمایشات در مرحله نهایی و بهینه شده، فرآیند تلفیقی در حذف اتیل بنزن را بهینه سازی نمود. هم چنین فرآیند تلفیقی دارای قابلیت بالا در تامین استانداردهای زیست محیطی است.

سپاسگزاری

این مقاله منتج از نتایج پایان نامه دانشجویی لیلی محمدی جهت اخذ درجه دکترای پژوهشی می‌باشد (شماره طرح ۷۳۹۱). بدین وسیله از دانشگاه علوم پزشکی زاهدان جهت حمایت مالی این مطالعه تشکر و قدردانی می‌گردد. هم‌چنین نویسندگان این مقاله از جناب آقای دکتر مسعود کیخوایی و سرکار خانم خانم شهناز سرگزی که در انجام آنالیزهای کروماتوگرافی گازی همکاری داشتند کمال تشکر را دارند.

References

1. Rajeshwar, K., J. Ibanez, and G. Swain, Electrochemistry and the environment. J Appl Electrochem 1994; 24(11): 1077-1091.
2. Moussavi G, Khosravi R, Farzadkia M. Removal of petroleum hydrocarbons from contaminated groundwater using an electrocoagulation process: batch and continuous experiments. Desalination 2011; 278(1): 288-294
3. Stepnowski P, Siedlecka EM, Behrend P, Jastorff B. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. Water Res 2002; 36(9): 2167-2172.
4. Sanchez-Polo M, Von Gunten U, Rivera-Utrilla J. Efficiency of activated carbon to transform ozone into OH radicals: Influence of operational parameters. Water Res 2005; 39(14): 3189-3198.
5. Kurniawan TA, Lo WH, Chan GY. Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone-GAC adsorption treatment. J Hazard Mater 2006; 137(1): 443-455.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

6. Kruithof JC, Kamp PC, Martijn BJ. UV/H_2O_2 treatment: A practical solution for organic contaminant control and primary disinfection. Ozone: Science and Engineering 2007; 29(4): 273-280.
7. Rosenfeldt EJ, Linden KG, Canonica S, von Gunten U. Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O3/H2O2 and UV/H2O2. Water Res 2006; 40(20): 3695-3704.
8. Guzman-Perez CA, Soltan J, Robertson J, Kinetics ofcatalytic ozonation of atrazine in the presence of activatedcarbon. Sep Purif Technol 2011; 79(1): 8-14.
9. Umar M, Roddick F, Fan L, Abdul Aziz H. Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater–a review. Chemosphere 2013; 90(8): 2197-2207.
10. Ramachandran K, Suganya T, Nagendra Gandhi N, Renganathan S. Recent developments for biodiesel production by ultrasonic assist transesterification using different heterogeneous catalyst: a review. Renew Sustainable Energy Rev 2013; 22: 410-418.
11. Zeng YF, Liu ZL, Qin ZZ. Decolorization of molasses fermentation wastewater by SnO 2-catalyzed ozonation. J Hazard Mater 2009; 162(2): 682-687.
12. 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. J Hazard Mater 2012; 227: 227-236.
13. Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. Chem Eng J 2009; 152(1): 1-7.
14. Moussavi G, Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. J Hazard Mater 2009; 168(2): 806-812.
15. Absalan G, Asadi M, Kamran S, Sheikhian L, Goltz DM. Removal of reactive red-120 and 4-(2-pyridylazo) resorcinol from aqueous samples by Fe3O4 magnetic nanoparticles using ionic liquid as modifier. J Hazard Mater 2011; 192(2): 476-484.
16. Rahmani A, Asgar G, Samiee F. Evaluation of Performance Catalytic Ozonation with Activated Alumina in the Removal of Pentachlorophenol from Aqueous Solutions and Study of the Intermediates. Sci J Hamadan Univ Med Sci 2013; 20(1): 77-85.
17. Valdes H, Murillo FA, Manoli JA, Zaror CA. Hetrogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand. J Hazard Mater 2008; 153(3): 1036-1042.
18. Erol F, Ozbelge TA. Catalytic ozonation with non-polar bonded alumina phases for treatment of aqueous dye solutions in a semi-batch reactor. Chem Eng J. 2008; 139(2): 272-283.
19. Zhao L, Ma J, Sun Z, Zhai X. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese. Appl Catal B 2008; 83(3): 256-264.
20. Martins RC, Quinta-Ferreira RM. Catalytic ozonation of phenolic acids over a Mn–Ce–O catalyst. Appl Catal B 2009; 90(1): 268-277.
21. Xin LI, Jun-hai Y, Jing-Yao QI. Degradation of organic pollutants in water by catalytic ozonation. Chem Res Chin Univ 2007; 23(3): 273-275.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

22. Rezaee A, Ghanizadeh G, Yazdanbakhs A, Behzadian Nejad G. Endotoxin removal from water using heterogenus catalytic ozonation by bone char. J Water Wastewater 2011; 22(3): 26-31 (Persian).
23. Dadban Shahamat Y, Zazouli M A, Asgharnia H, Dehghanifard E. Evaluation of rapid purification of high concentrations of 2, 4-Dinitrophenol in wastewater using catalytic ozonation with carboneus nanocomposite. J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 25(133): 138-149 (Persian).
24. Hadavifar M, Younesi H, Zinatizadeh A. Application of ozone and granular activated carbon for distillery effluent treatment. J Water Wastewater 2009; 21(2): 10-18 (Persian).
25. Wu J, Zhang H, Oturan N, Wang Y, Chen L, Oturan MA. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO2–IrO2) anode. Chemosphere 2012; 87(6): 614-620.
26. Azari A, Gholami M, Torkshavand Z, Yari AR, Ahmadi E, Kakavandi B. Evaluation of basic violet 16 adsorption from aqueous solution by magnetic zero valent iron-activated carbon nanocomposite using response surface method: isotherm and kinetic studies. J Mazandaran Univ Med Sci 2015; 24(121): 333-347 (Persian).
27. Bazrafshan E, Mohammadi L, Balarak D, Keikhaei S, Mahvi AH. Optimization of diazinon removal from aqueous environments by electrocoagulation process using response surface methodology. J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(138): 118-130 (Persian).
28. Zazouli M A, Dianatitilaki1 R, Safarpour M. Nitrate removal from water by nano zero valent iron in the presence and absence of ultraviolet light. J Mazandaran Univ Med Sci 2014; 24 (113): 151-161 (Persian).
29. Zazouli M, Ebrahimzadeh MA, Yazdani Charati J, Shiralizadeh Dezfoli A, Rostamali E, Veisi F. Effect of sunlight and ultraviolet radiation in the titanium dioxide (TiO2) nanoparticles for removal of furfural from water. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 23(107): 126-138 (Persian).
30. Zazouli MA, 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).
31. Kannan N, Rajakumar A, Rengasamy G. Optimisation of process parameters for adsorption of metal ions on straw carbon by using response surface methodology. Environ Technol 2004; 25(5): 513-522.
32. Yetilmezsoy K, Demirel S, Vanderbei RJ. Response surface modeling of Pb (II) removal from aqueous solution by Pistacia vera L.: Box–Behnken experimental design. J Hazard Mater 2009; 171(1-3): 551-562.
33. Asgari G, Seid Mohammadia A, Mortazavib SM, Ramavandic B. Investigation on the pyrolysis of cow bone as a catalyst for ozone aqueous decomposition: Kinetic approach. J Anal Appl Pyrolysis 2013; 99: 149-154.
34. Kasprzyk-Hordern B, Ziółek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. Appl Catal B Environmental 2003; 46(4): 639-669.
35. Moussavi G, khavanin A, Alizadeh R. The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater. Appl Catal B 2010; 97(1-2): 160-167.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]

36. Asgari G, Faradmal J, Zolghadr Nasab H, Seidmohammadi A. Catalytic potential of nano-magnesium oxide on degradation of humic acids from aquatic solutions. Avicenna J Environ Health Eng 2014; 1(1): 1-4.
37. Bazrafshan E, Zarei AA, Nadi H, Zazouli MA. Adsorptive removal of methyl orange and reactive red 198 by Moringa Peregrina ash. Indian J Chem Technol 2014; 21(12): 105-113.
38. Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Rahdar S, Mahvi AH. Equilibrium and thermodynamics studies for decolorization of Reactive Black 5 (RB5) by adsorption onto MWCNTs. Desalin Water Treat 2015; 54: 2241-2251.
39. Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Mahvi AH. Phenol removal from aqueous solutions using pistachionut shell ash as a low cost adsorbent. Fresen Environ Bull 2012; 21(10): 2962-2968.
40. Bazrafshan E, Ahmadabadi M, Mahvi AH. Reactive red-120 removal by activated carbon obtained from cumin herb wastes. Fresenius Environ Bull 2013; 22(2a): 584-590.
41. Khan MH, Jung JY. Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase. Chemosphere 2008; 72(4): 690-696.
42. Moussavi G, Alahabadi A, Yaghmaeian K. Investigating the potential of carbon activated with NH 4 Cl for catalyzing the degradation and mineralization of antibiotics in ozonation process. Chem Eng Res Des 2015; 97: 91-99.
43. Beltrán FJ, Aguinaco A, García-Araya JF. Mechanism and kinetics of sulfamethoxazole photocatalytic ozonation in water. Water Res 2009; 43(5): 1359-1369.
44. Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Hosseini AR, Rakhsh Khorshid A, Mahvi AH. Decolorisation of reactive red (120) dye by using single-walled carbon nanotubes in aqueous solutions. J Chem 2013; 2013: 1-8.
45. Bazrafshan E, Kord Mostafapour F, Faridi H, Farzadkia M, Sargazi S, Sohrabi A. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) onto multi-walled carbon nanotubes. Wulfenia 2012; 19(10): 219-239.
46. Bazrafshan E, Mohammadi L, Kord Mostafapour F, Zazouli MA. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto low-cost ZnCl2 treated pistachio-nut shell ash. Wulfenia 2013; 20(11):149-163.
47. Moussavi G, Khosravi R. Preparation and characterization of a biochar from pistachio hull biomass and its catalytic potential for ozonation of water recalcitrant contaminants. Bioresour Technol 2012; 119: 66-71.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28]