

# بهینه‌سازی کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در معدنی‌سازی فرمالین با استفاده از نانوذرات Fe/MgO سنتز شده به روش سل-ژل از

## پساب‌های سنتتیک با مدل آماری رویه پاسخ

قربان عسگری<sup>۱</sup>، علیرضا رحمانی<sup>۱</sup>، جواد فردمال<sup>۲</sup>، عبدالمطلب صید محمدی<sup>۱</sup>، جمال مهرعلی‌پور<sup>۳\*</sup>

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. گروه آمار و اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

عضو شورای مرکزی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی همدان

تاریخ دریافت مقاله: ۹۲/۱۲/۲۰؛ تاریخ پذیرش: ۹۳/۵/۱۵

### چکیده

زمینه و هدف: طراحی مراحل آزمایش فرآیند معدنی‌سازی فرمالین با طراحی ترکیبی مرکزی (CCD) باعث سهولت کار، کاهش تعداد نمونه، افزایش دقت، تعیین شرایط بهینه و تعیین برهمکنش پارامترها در طی فرآیند می‌شود. این مطالعه با هدف بهینه‌سازی کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در معدنی‌سازی فرمالین، با استفاده از نانوذرات Fe/MgO سنتز شده به روش سل-ژل از پساب‌های سنتتیک، با مدل آماری رویه پاسخ انجام شد.

مواد و روش‌ها: این مطالعه تجربی، در یک محفظه واکنش نیمه پیوسته، با بهره‌گیری از مدل آماری رویه پاسخ با در نظر گرفتن ۳ فاکتور موثر در مرحله آخر، pH (۷-۹)، زمان واکنش (۲۰-۱۰ دقیقه)، دوز کاتالیزور (۱/۳-۱/۱ گرم در لیتر) مورد بررسی قرار گرفت. سنتز نانوذرات توسط روش سل-ژل انجام شد. نتایج بدست آمده با نرم افزار Design Expert 7.0.1 مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که فرآیند، تحت تاثیر پارامترهای مورد مطالعه است و با تغییر هر یک از پارامترها بر روی کارایی فرآیند و سایر پارامترها تاثیرگذار است. در شرایط بهینه پیش بینی شده برای فرآیند، ۸۶/۵۱ درصد کارایی تجزیه بدست آمد. شرایط بهینه شامل pH برابر ۸/۸۲، زمان واکنش ۲۰ دقیقه و دوز کاتالیزور برابر ۱/۳ گرم در لیتر بود. ضریب همبستگی ( $R^2$ ) برای فرآیند ۰/۹۱ تعیین شد.

نتیجه‌گیری: استفاده از مدل آماری باعث کاهش تعداد آزمایشات، افزایش دقت و پیش بینی فرآیند شد. فرآیند ازن زنی کاتالیزوری دارای قابلیت حذف فرمالین با راندمان بالا می‌باشد و به عنوان فرآیند دوستدار محیط زیست شناخته شده است.

کلمات کلیدی: فرمالین، ازن زنی کاتالیزوری، نانوذرات Fe/MgO، مدل آماری رویه پاسخ، پساب سنتتیک.

\* استان همدان، روبروی پارک مردم، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط  
ایمیل: Jamalmehralipour@yahoo.com - شماره تماس: ۰۸۱-۳۴۵۲۳۴۵۱

## مقدمه

فرمالدئید به دلیل داشتن خصوصیات منحصر به فرد از قبیل پایداری، درجه خلوص بالا و واکنش پذیری قوی در بسیاری از محصولات شیمیایی و به عنوان ماده ضد عفونی کننده مورد استفاده قرار می گیرد<sup>۱</sup>. صنایع کودسازی، داروسازی، ساخت مواد منفجره، آزمایشگاه‌های تشریح و آناتومی، چسب سازی، پتروشیمی و کاغذسازی از فرمالدئید استفاده می کنند. در این پساب‌ها، غلظت فرمالدئید به ۳-۵ گرم در لیتر می رسد<sup>۲،۳</sup>. فرمالین (فرمالدئید محلول در آب)، ماده‌ای فرار، قطبی و یک ترکیب آلی واکنش پذیر با بوی تند و زننده است که برای سلامتی انسان به شدت خطرناک است<sup>۱</sup>. از جمله روش‌هایی که جهت حذف فرمالین مورد استفاده قرار گرفته است می توان به فرآیند اکسیداسیون هوای مرطوب<sup>۴</sup>، فرآیند های بیولوژیکی<sup>۵</sup>، اکسیداسیون شیمیایی<sup>۶</sup> و الکتروشیمیایی<sup>۷</sup> و جذب سطحی بر روی کربن فعال<sup>۸</sup> اشاره نمود. از روش‌های مطرح در زمینه تصفیه آلاینده‌های آلی، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته Advanced oxidation processes (AOPs) است. در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، از عوامل اکسید کننده قوی مانند رادیکال هیدروکسیل به عنوان قوی ترین اکسید کننده، در راستای حذف آلاینده استفاده می شود. از آنجایی که ازن زنی متداول، توانایی حذف کامل آلاینده‌های آلی را نداشته و باعث تولید مواد حدواسط سمی و خطرناک می شود، بنابراین از فرآیندهای ترکیبی مانند استفاده توأم از ازن و هیدروژن پراکساید<sup>۹</sup>، ازن و اشعه فرابنفش<sup>۱۰</sup> و فرآیند ازن زنی کاتالیزوری<sup>۱۱</sup> استفاده شده است که باعث تولید رادیکال هیدروکسیل می شود. به طور کلی، فرآیند ازن زنی کاتالیزوری به دو گروه اصلی فرآیندهای ازن زنی کاتالیزوری هموزن و هتروژن تقسیم می شود<sup>۱۲</sup>. نانوذرات، ذراتی با ابعاد در حد نانومتر (۱-۱۰۰ نانومتر) هستند که از مواد آلی یا غیر آلی تشکیل شده‌اند و تمایل بالایی به

واکنش با مواد دارند<sup>۱۳</sup>. یکی از نانوذراتی که در حذف آلاینده‌های محیطی کاربرد دارد، نانو ذرات آهن و اکسید منیزیم می باشد. این نانو ذرات با توجه به داشتن سطح ویژه بالا، نامحلول بودن در آب، فعالیت کاتالیزوری بالا و قابلیت جذب بالا به عنوان یک جاذب و کاتالیزور مورد توجه قرار گرفته است<sup>۴</sup>. استفاده از مدل‌های آماری برای بهینه کردن فرآیندهای مختلف، در رشته‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته است. از مدل‌های آماری مورد استفاده در رشته مهندسی بهداشت محیط، می توان به مدل آماری رویه پاسخ (RSM) اشاره نمود. روش RSM از روش‌های قدرتمند طراحی آزمایش می باشد. این روش، روشی ساده و موثر برای بهینه کردن فرآیندهای مختلف می باشد. در این روش، انحراف‌های ممکن از مقدار هدف را همراه با تابع زیان مدل بندی می کنند. از دیگر مزیت‌های این روش می توان به قابلیت انجام آنالیز واریانس ANOVA، تعیین فرمول ریاضی نهایی حذف و تعیین شرایط بهینه تئوریک اشاره کرد<sup>۱۵</sup>. جاواید اختر و همکارانش، برای بهینه سازی حذف آنتی بیوتیک سفازولین از مدل آماری RSM استفاده نمودند. در این مطالعه، پارامترهای pH محلول، دوز ازن و غلظت اولیه آنتی بیوتیک سفازولین به عنوان اصلی ترین و تاثیرگذارترین پارامتر تعیین شدند. نتایج نشان داد که هر سه پارامتر انتخابی دارای تاثیرگذاری چشمگیری بر فرآیند هستند. از مدل آماری RSM، جهت شبیه سازی فرآیند حذف آنتی بیوتیک و میزان حذف COD استفاده شد که در نهایت حالت بهینه pH برابر ۹/۷، دوز ازن برابر ۳۴/۵ میلی گرم بر لیتر و غلظت آنتی بیوتیک ۳۳/۶ میلی گرم در لیتر تعیین شد. همچنین در شرایط بهینه، میزان کارایی فرآیند در حذف COD، ۷۲ درصد گزارش شد<sup>۱۶</sup>. هدف از این مطالعه، بهینه سازی کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در معدنی سازی فرمالین با استفاده از نانوذرات Fe/MgO سنتز شده به روش سل-ژل از پساب-

بهینه‌سازی کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در معدنی‌سازی فرمالین با استفاده از نانوذرات Fe/MgO سنتز شده به روش سل-ژل از ...

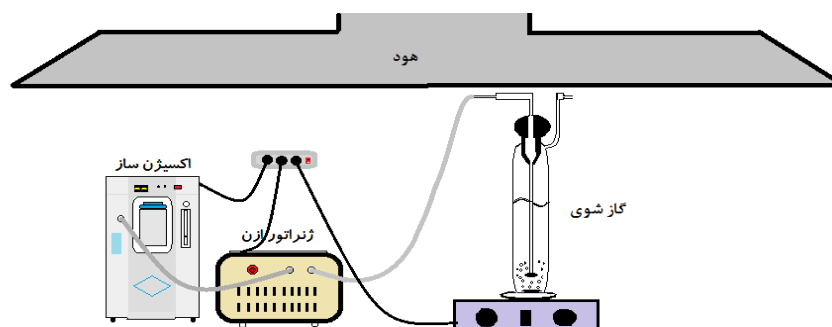
های سنتتیک با مدل آماری رویه پاسخ بود.

## مواد و روش‌ها

این مطالعه تجربی، با رویکرد کاربردی در یک محفظه واکنش ازن زنی نیمه پیوسته، در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. در این مطالعه، پایلوت مورد استفاده شامل یک دستگاه اکسیژن‌ساز مدل PORSA با دبی ۵ گرم در ساعت، دستگاه تولید ازن مدل ۷-۹-۱۱۰۷۵ ساخت شرکت ARDA کشور فرانسه، محفظه واکنش از جنس پلاستیکی گلاس ساخت شرکت DURAN آلمان به حجم مفید ۵۰۰ mL و میکسر بود (شکل ۱). مواد مورد استفاده جهت انجام این مطالعه، نانوذرات Fe/MgO سنتز شده به روش سل-ژل<sup>۱۷</sup>، فرمالین (۳۷٪)، استون، اتانول، نیترات آهن، نیترات منیزیم، استات آمونیوم، استیک اسید بود که از شرکت‌های مرک و سیگما-آلدریچ

خریداری شد. جهت اندازه‌گیری فرمالدئید، در ابتدا و انتهای فرآیند، از روش هانزچ<sup>۱۸</sup> استفاده شد. با توجه به نتایج تست-های اولیه و بررسی مطالعات انجام شده در این زمینه، متغیرهای موثر و محدوده آنها مشخص شد. مقدار دوز کاتالیزور، pH اولیه محیط و زمان واکنش، فاکتورهای انتخاب شده به عنوان متغیرهای مستقل بودند و بازده معدنی شدن به عنوان پاسخ انتخاب گردید. جدول ۱، حدود و سطوح پارامترهای متغیر مستقل به کار رفته را نشان می‌دهد.

در نهایت، میانگین نتایج آزمایش‌ها در شرایط یکسان با کمک نرم افزار Design Expert 7.0.1 به منظور طراحی آزمایش‌ها با روش RSM بررسی شدند. در روش RSM، از تحلیل آماری ANOVA، فرمول ریاضی و گراف‌های دو و سه بعدی برای بهینه‌سازی فرآیند استفاده می‌گردد.



شکل ۱: طرح شماتیک پایلوت مورد استفاده در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری

جدول ۱: سطوح متغیرهای مستقل به کار رفته به همراه آزمایشات طراحی شده با پاسخ‌های مربوطه

Variables	Range and level				
	- $\alpha$	-۱	۰	+۱	+ $\alpha$
A: pH	۶/۵۸	۷	۸	۹	۹/۴۱
B: Dose Catalyst (g/L)	۱/۰۵	۱/۱	۱/۲	۱/۳	۱/۳۴
C: Time (min)	۷/۹	۱۰	۱۵	۲۰	۲۲/۰۷

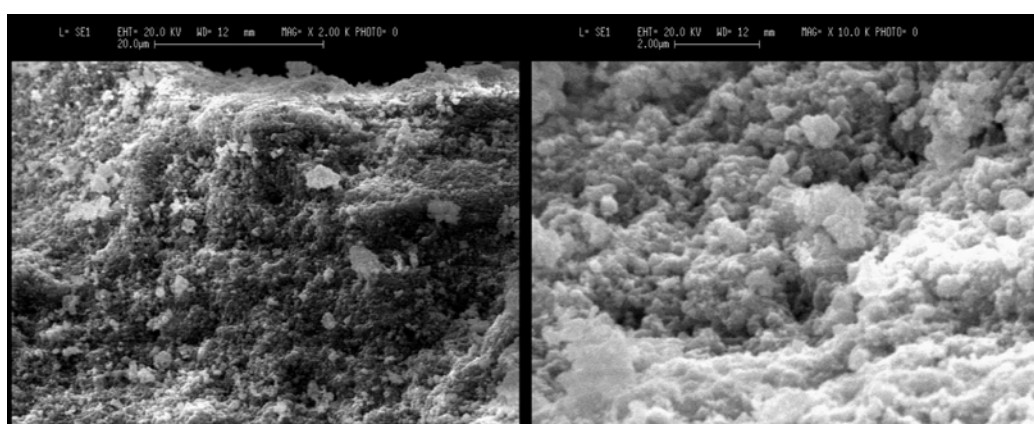
## یافته‌ها

بر اساس نتایج حاصل شده، بازده فرآیند معدنی‌سازی در غلظت اولیه ثابت ۲۵۰۰ میلی گرم در لیتر فرمالین در پاسخ به تغییرات ایجاد شده در شرایط تجربی، از ۶۵ تا ۸۸ درصد متغیر می‌باشد. به منظور یافتن بهترین مدل، پس از بررسی و ارزیابی نقص برازش و آنالیز واریانس مربوط به مدل‌های مختلف، یک مدل درجه دوم توسط نرم افزار برای توصیف فرآیند پیشنهاد شد. مدل پیشنهادی، توسط آنالیز واریانس مورد بررسی قرار گرفت که نتایج مربوطه، در جدول ۴ نشان داده شده است.

**سنتز نانوذرات Fe/Mg:** سنتز نانو ذرات Fe/MgO بر اساس روش سل-ژل انجام شد و نتایج حاصل از سنتز نانو ذرات Fe/MgO، توسط تصاویر SEM و آنالیز BET در شکل‌های ۲ و ۳ و جدول ۲ نشان داده شده است.

## آزمایشات طراحی شده با روش CCD

پس از طراحی تعداد و مقادیر پارامترها، نتایج حاصل از آنها در جدول ۳ ارائه شده است.



شکل ۲: SEM با ابعاد ۲۰ و ۲ میکرومتر از سطح نانو کاتالیست Fe/MgO

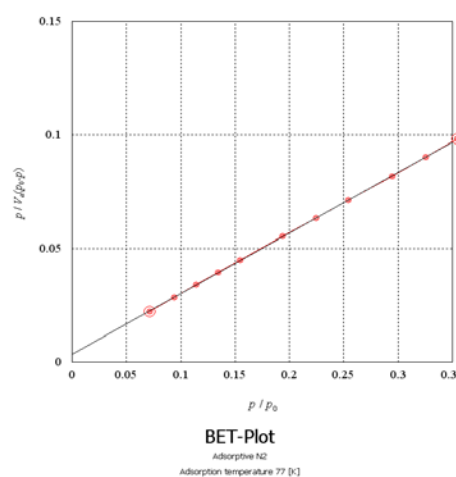
### جدول ۲: نتایج آنالیز BET نانو ذرات Fe/MgO

$$V_m = 3.6909 \text{ [cm}^3(\text{stp})/\text{g}]$$

$$C = 81.89$$

$$\text{Mean pore diameter} = 56.10(\text{nm})$$

$$\text{Total pore volume} = 0.22 \text{ cm}^3/\text{g}$$



شکل ۳: آنالیز BET نانو ذرات Fe/MgO

بهینه‌سازی کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در معدنی‌سازی فرمالین با استفاده از نانوذرات Fe/MgO سنتز شده به روش سل-ژل از ...

جدول ۳: آزمایشات طراحی شده با روش CCD و نتایج حاصل از آن

Runs	The factors			Efficiency (X)
	pH	Time(min)	Catalyst(gr/L)	%
۱	۸/۰۰	۱۵/۰۰	۱/۲۰	۷۵
۲	۸/۰۰	۱۵/۰۰	۱/۳۷	۷۹
۳	۸/۰۰	۲۳/۴۱	۱/۲۰	۸۳
۴	۶/۳۲	۱۵/۰۰	۱/۲۰	۶۵
۵	۹/۶۸	۱۵/۰۰	۱/۲۰	۷۵
۶	۷/۰۰	۱۰/۰۰	۱/۳۰	۷۱
۷	۸/۰۰	۶/۵۹	۱/۲۰	۶۵
۸	۹/۰۰	۲۰/۰۰	۱/۳۰	۸۵
۹	۸/۰۰	۱۵/۰۰	۱/۲۰	۸۰
۱۰	۹/۰۰	۱۰/۰۰	۱/۱۰	۶۵
۱۱	۸/۰۰	۱۵/۰۰	۱/۲۰	۷۳
۱۲	۸/۰۰	۱۵/۰۰	۱/۰۳	۸۸
۱۳	۹/۰۰	۱۰/۰۰	۱/۳۰	۷۴
۱۴	۸/۰۰	۱۵/۰۰	۱/۲۰	۸۶
۱۵	۹/۰۰	۲۰/۰۰	۱/۱۰	۷۲
۱۶	۷/۰۰	۲۰/۰۰	۱/۳۰	۷۳
۱۷	۷/۰۰	۲۰/۰۰	۱/۱۰	۶۷
۱۸	۸/۰۰	۱۵/۰۰	۱/۲۰	۸۳
۱۹	۷/۰۰	۱۰/۰۰	۱/۱۰	۷۳
۲۰	۸/۰۰	۱۵/۰۰	۱/۲۰	۸۶

جدول ۴: نتایج آنالیز واریانس برای مدل درجه دوم در فرآیند حذف فرمالین با ازن زنی کاتالیزوری

SOURCE	SUM OF SQUARES	DF	MEAN SQUARE	F - VALUE	P-VALUE PROB > F
MODEL	۷۱۴/۰۵	۹	۷۹/۳۴	۲/۲۶	۰/۰۰۱۰۶
A:PH	۶۰/۸۱	۱	۶۰/۸۱	۱/۷۳	۰/۲۱۷۹
B: TIME	۱۴۳/۵۲	۱	۱۴۳/۵۲	۴/۰۸	۰/۰۷۱۰
C-C: DOSE CATALYST	۸/۶۴	۱	۸/۶۴	۰/۲۵	۰/۶۳۰۸
AB	۶۰/۵۰	۱	۶۰/۵۰	۱/۷۲	۰/۲۱۹۰
AC	۴۰/۵۰	۱	۴۰/۵۰	۱/۱۵	۰/۳۰۸۵
BC	۱۸/۰۰	۱	۱۸/۰۰	۰/۵۱	۰/۴۹۰۸
A^2	۲۷۳/۴۵	۱	۲۷۳/۴۵	۷/۷۷	۰/۰۱۹۲
B^2	۱۲۴/۷۲	۱	۱۲۴/۷۲	۳/۵۵	۰/۰۸۹۱
C^2	۲/۵۱	۱	۲/۵۱	۰/۰۷۱	۰/۷۹۵۰
RESIDUAL	۳۵۱/۷۴	۱۰	۳۵/۱۷		
LACK OF FIT	۱۹۸/۲۴	۵	۳۹/۶۵	۱/۲۹	۰/۳۹۲۹
PURE ERROR	۱۵۳/۵۰	۵	۳۰/۷۰		
CORE TOTAL	۱۰۶۵/۸۰	۱۹			

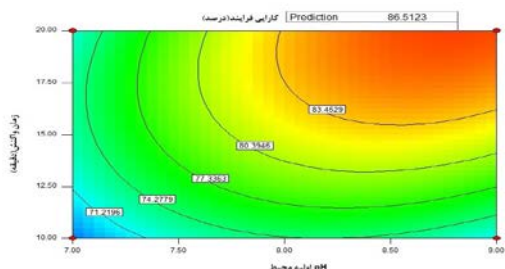
تحلیل‌های آماری، مدل پیشنهادی به صورت یک معادله درجه دوم بر حسب پارامترهای واقعی توسط نرم افزار ارائه شد که در معادله ۱ نشان داده شده است. این معادله ریاضی، میزان معدنی شدن فرمالین در اثر عملکرد فرآیند اکسایش توسط فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با نانوذرات Fe/MgO، در مدت زمان ۲۰ دقیقه را به صورت تابعی از مقدار پارامترهای عملیاتی مختلف ارائه می‌کند.

(۱)

$$R_1 (\%) = 80.60 + (2.11 \times A) + (3.24 \times B) + (0.80 \times C) + (2.75 \times A \times B) + (2.25 \times A \times C) + (1.50 \times B \times C) - (4.36 \times A^2) - (2.94 \times B^2) + (0.42 \times C^2)$$

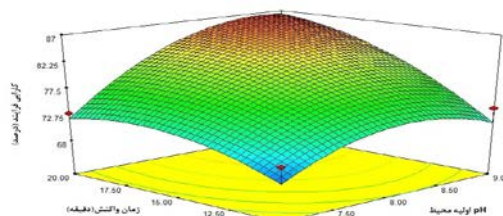
### نحوه اثر متغیرها در فرآیند معدنی‌سازی فرمالین در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری

به منظور بررسی چگونگی اثرگذاری هر متغیر و اثرات متقابل یا اثرات دوگانه متغیرها بر روی پاسخ تولید شده توسط مدل، نمودارهای سطح (سه بعدی) و کانتور (دو بعدی) بر اساس تابع چند جمله‌ای مدل، با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش تهیه گردید. شکل‌های ۴ تا ۶، نمودارهای سطح پاسخ و کانتور مربوط به بازده معدنی‌سازی فرمالین به صورت تابعی از pH اولیه محیط، دوز کاتالیزور و زمان واکنش را نشان می‌دهد. همانطور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، دو پارامتر pH محیط و زمان واکنش به عنوان پارامترهای انتخابی هستند که در محدوده پارامترهای تعریف شده، تاثیر pH محیط نسبت به زمان واکنش بیشتر است.



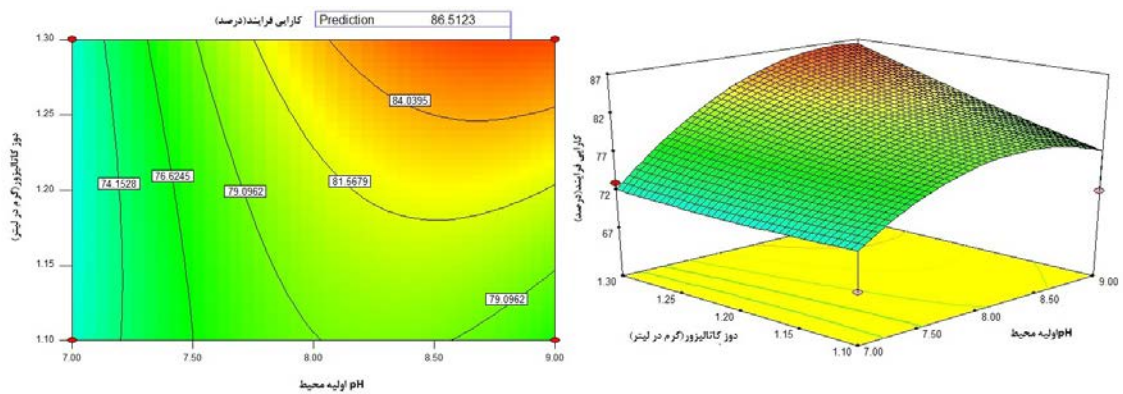
مقدار "F-value" برابر ۲/۲۶ و مقدار "P-value" کوچکتر از ۰/۰۰۱ برای مدل به دست آمد، که نشان می‌دهد مدل پیشنهادی برای شبیه‌سازی مقدار معدنی‌سازی فرمالین توسط فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با نانو ذرات Fe/MgO، دارای اهمیت می‌باشد. مدل ارائه شده برای سیستم، شامل سه ترم اثرات تک جزئی یا خطی، سه ترم مربوط به اثرات دوگانه یا برهمکنشی و سه ترم مربوط به اثرات انحنای درجه دوم است. اما همه این پارامترها در مدل، تاثیر معنی دار و مهم نداشته و با حذف این پارامترها مدل ساده‌تر می‌شود. مقادیر کوچکتر از ۰/۰۵ و بزرگتر از ۰/۱ برای پارامتر "P-value"، متعلق به هر ترم از مدل به ترتیب نشان دهنده این هستند که آن ترم‌ها در مدل، دارای اهمیت یا فاقد اهمیت می‌باشند<sup>۱۹</sup>.

همچنین میزان "F-value" برابر ۱/۲۹ برای پارامتر "فقدان انطباق (Lack-of-fit)"، نشانگر این است که نقص در برازش داده‌ها توسط مدل، نسبت به خطای خالص دارای اهمیت می‌باشد. مقدار مجموع مربعات  $R^2 = 0.91$  نشان می‌دهد که مدل دارای دقت قابل قبولی می‌باشد. از طرف دیگر، مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل پیش‌بینی شده (Predicted R-squared) برابر با ۰/۷۹، در توافق منطقی با مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل تنظیم شده (Adjusted R-squared) برابر با ۰/۸۹ می‌باشد. همچنین، پارامتر دقت مناسب (Adequate Precision) نشان‌دهنده نسبت سیگنال به نویز است که نسبت بزرگتر از ۴ قابل قبول است که در این مورد، این پارامتر برابر ۱۸/۹۴ بوده که مقدار مطلوبی است. پس از

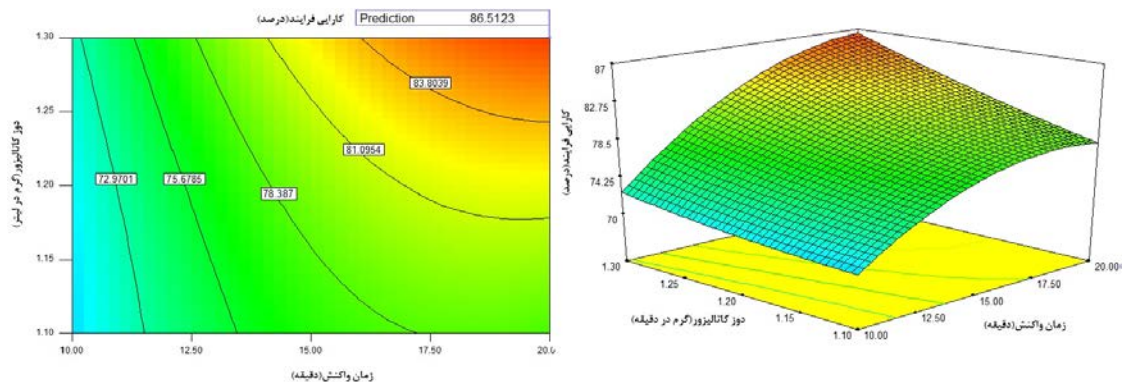


**شکل ۴:** نمودارهای سطح پاسخ و کانتور مربوط به بازده معدنی‌سازی فرمالین به عنوان تابعی از pH اولیه محیط و زمان واکنش (فرمالین ۲۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر)

بهینه‌سازی کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در معدنی‌سازی فرمالین با استفاده از نانوذرات Fe/MgO سنتز شده به روش سل-ژل از ...



**شکل ۵:** نمودارهای سطح پاسخ و کانتور مربوط به بازده معدنی‌سازی فرمالین به عنوان تابعی از pH اولیه محیط و دوز کاتالیزور (فرمالین ۲۵۰۰ میلی گرم در لیتر)



**شکل ۶:** نمودارهای سطح پاسخ و کانتور مربوط به بازده معدنی‌سازی فرمالین به عنوان تابعی از دوز کاتالیزور و زمان واکنش (فرمالین ۲۵۰۰ میلی گرم در لیتر)

معدنی‌سازی فرمالین، بر اساس تابع مطلوبیت توسط نرم افزار انجام شد. به این منظور، در نرم افزار شرایط بهینه سازی مربوط به هر متغیر و پاسخ‌ها و میزان اهمیت هر یک از آنها تعیین شد. همه پارامترها، در محدوده مربوط به طراحی تنظیم شدند. همچنین بازده معدنی شدن در مقدار مطلوب ۸۶/۵۱ درصد حذف، تنظیم شد. در این شرایط، بازده ۸۶/۵۱ درصد به ازای غلظت فرمالین ۲۵۰۰ میلی گرم در لیتر، pH= ۸/۸۲، دوز کاتالیزور برابر ۱/۳ گرم در لیتر و زمان واکنش برابر ۲۰ دقیقه توسط مدل پیش‌بینی شد.

در شکل ۵، پارامترهای pH محیط و دوز کاتالیزور پارامترهای انتخابی هستند که در این شکل نیز تاثیر pH محیط بیشتر از دوز کاتالیزور در محدوده انتخابی پارامترها می‌باشد. در شکل ۶، زمان واکنش و دوز کاتالیزور، پارامترهای انتخابی هستند که زمان واکنش پارامتر تاثیر گذارتری نسبت به پارامتر دوز کاتالیزور می‌باشد.

### بهینه‌سازی مدل

بهینه‌سازی مدل و یافتن مقدار بهینه متغیرها در فرآیند

## بحث

در بسیاری از مطالعات صورت گرفته با استفاده از فرآیند های مختلف، به دلیل انجام مطالعه کلاسیک و عدم بهره‌گیری از مدل آماری، یک شکاف در مطالعات به وجود می‌آید و آن، عدم تعیین رابطه و اثرات متقابل متغیرهای مورد بررسی است. جهت پر کردن این شکاف، از مدل آماری و محاسبات ریاضی استفاده می‌شود. همچنین استفاده از مدل آماری در فرآیند های تصفیه، روشی مناسب در راستای جلوگیری از بروز اشتباهات انسانی و به حداقل رساندن این خطاها می‌باشد. از ویژگی‌های برتر این مدل آماری می‌توان به کاهش بسیار زیاد در تعداد نمونه‌های آزمایشگاهی که منجر به کاهش هزینه‌های اقتصادی و زمانی می‌شود، اشاره نمود. از ویژگی‌های جذاب کار با این مدل آماری، ارائه نمودن گراف‌های سه بعدی، منحنی‌های برجسته و طیف گسترده‌ای از تصاویر گرافیکی می‌باشد. یافتن شرایط بهینه آزمایش توسط آنالیز واریانس ANOVA و مدل سازی و ارائه یک شبیه‌سازی و پیش بینی دقیق نیز از جمله مزایای این مدل آماری می‌باشد. در مطالعه حاضر، سه پارامتر زمان واکنش، میزان دوز کاتالیزور و pH اولیه محیط به عنوان سه پارامتر اصلی تاثیر گذار بر فرآیند تشخیص داده شد. بنابراین بهینه سازی پارامترها بر اساس این سه پارامتر صورت گرفت و در نهایت اطلاعات مربوط به بهینه سازی حذف فرمالین در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از نانو ذرات Fe/MgO ارائه شد. در این مطالعه، طراحی ترکیبی مرکزی (CCD) جهت طراحی آزمایشات مورد استفاد قرار گرفت. این روش، به شکل خطی معادله درجه دوم فاکتورهای تاثیر گذار بر فرآیند، مورد مطالعه قرار گرفت<sup>۲۰، ۲۱</sup>. شاوو و همکارانش، طی مطالعه‌ای تحت عنوان بهینه سازی فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با ذرات آهن دو ظرفیتی در حذف فنل از محیط‌های آبی با استفاده از مدل آماری رویه پاسخ در راکتور چرخشی، بهینه سازی پارامترهای دخیل در فرآیند را انجام دادند. در این مطالعه پارامترهای سرعت بازگردش، سرعت

ورود پساب به راکتور، دوز ذرات آهن و جریان دبی ورودی ازن مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که کارایی فرآیند در شرایط بهینه تحت تاثیر پارامترها هستند<sup>۲۲</sup>.

## تاثیر زمان واکنش بر کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیزوری

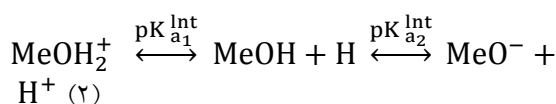
زمان واکنش، یکی از پارامترهای تاثیر گذار بر فرآیندهای مختلف از جمله فرآیند های اکسیداسیون پیشرفته است. با افزایش زمان واکنش، این فرصت به ماده اکسید کننده مانند ازن و رادیکال هیدروکسیل داده می‌شود که مدت زمان بیشتری در تماس با آلاینده باشد و در نتیجه درصد بالاتری از آلاینده را حذف نمود و به طبع آن واکنش راندمان بیشتری داشته باشد. همان گونه که از نتایج مشخص است، زمان ۲۰ دقیقه دارای راندمان مطلوب می‌باشد<sup>۲۸</sup>.

## تاثیر pH محیط بر کارایی فرآیند ازن زنی کاتالیزوری

در سیستم‌های ازن زنی کاتالیزوری همگن و ناهمگن، pH دارای دو اثر مستقیم بر فرآیند اکسیداسیون می‌باشد که عبارتند از تاثیر گذاری بر روی تجزیه مولکول ازن در محلول و تعیین مشخصات سطح کاتالیزور. به عبارت دیگر، در سیستم‌های ازن زنی کاتالیزوری ناهمگن، pH تاثیر بسزایی در مشخصات سطح اکسیدهای فلزی و واکنش ازن با مولکول‌های آلی خواهد داشت<sup>۲۳</sup>. همان طور که نتایج ارائه نشان داد، تاثیر pH بر عملکرد ازن زنی کاتالیزوری در زمان واکنش بهینه بسیار چشمگیر است. بیشترین مقدار حذف آلاینده‌ها توسط فرآیند ازن زنی کاتالیزوری در pH محدوده قلبیایی تعیین شده است. به طوری که در مدت زمان بهینه، درصد بسیار بالایی از فرمالین حذف شده‌اند. بهبود سرعت حذف فرمالین با افزایش pH تا محدوده قلبیایی متوسط (۸-۹)، ناشی از تشدید انتقال جرم ازن و سرعت تجزیه آن می‌باشد که متعاقباً به تولید رادیکال‌های بسیار واکنش پذیر هیدروکسیل می‌انجامد. افزایش pH تا مقدار



بهبود، منجر به تولید بیشتر این گونه رادیکال‌های فعال و در نتیجه افزایش سرعت تجزیه فرمالین خواهد شد. به عبارت دیگر، حذف پایین فرمالین در ازن زنی کاتالیزوری تحت شرایط اسیدی، ناشی از فقدان یون  $\text{OH}^-$  جهت تجزیه ازن می‌باشد.<sup>۲۸،۲۹</sup> به طور کلی می‌توان گفت در ازن زنی کاتالیزوری ناهمگن، خصوصیات سطح و چگالی گروه‌های هیدروکسیل سطح کاتالیست، نقش مهمی در فرآیند ازن زنی ایفا می‌کنند. سطح اکسیدهای فلزی، به علت وجود الکترون‌های غیر اشباع، قادر به جذب مولکول‌های آب بوده که همین امر باعث تشکیل گروه‌های هیدروکسیل در سطح می‌گردد. سپس بارهای سطحی اکسیدهای فلزی، طبق رابطه ۲، به تعادل پروتونی خواهند رسید.<sup>۲۴</sup>



طبق رابطه بالا گروه‌های هیدروکسیل سطح، الگوهای متفاوتی از بار الکتریکی را در pH های مختلف ارائه می‌کنند. به همین علت، pH یکی از مهمترین فاکتورهای موثر سطحی در اکسیدهای فلزی از جمله اکسیدهای آهن می‌باشد. علاوه بر این، pH عاملی بسیار مهم در تجزیه ازن بوده به طوری که یون‌های هیدروکسیل آغازگر واکنش‌های زنجیره‌ای تجزیه ازن می‌باشند.<sup>۲۵</sup> طی مطالعه‌ای که موسوی و همکارانش بر روی حذف غلظت‌های بالای فرمالین با استفاده از فرآیند  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{MgO}$  انجام دادند، تاثیر پارامتر pH را در محدوده ۱۲-۲ مورد بررسی قرار دادند. نتایج این مطالعه مشخص کرد که کارایی فرآیند مذکور به شدت تحت تاثیر pH محیط است، به طوری که کارایی فرآیند در شرایط قلیایی (pH=۸) بالاترین میزان ممکن است و فرآیند توانست ۶۰ درصد فرمالین را حذف نماید.<sup>۲۶</sup> همان طور که نتایج نشان می‌دهد، با افزایش مقدار کاتالیزور کارایی حذف نیز افزایش پیدا می‌کند. این افزایش تجزیه در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری به علت افزایش تجزیه ازن که در سطح نانوذرات Fe/MgO اتفاق می‌افتد،

می‌باشد که منجر به افزایش غلظت رادیکال‌های فعال در سطح و حجم مایع می‌گردد. بر اساس مطالعات انجام شده در مورد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، به ویژه فرآیند ازن زنی کاتالیزوری، سه مکانیزم در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری ناهمگن وجود دارد<sup>۳۰</sup> که شامل جذب شیمیایی مولکول ازن بر سطح کاتالیزور که منجر به تولید گونه‌های فعال مانند رادیکال هیدروکسیل و متعاقباً اکسیداسیون مولکول‌های آلی جذب نشده، می‌گردد. جذب شیمیایی مولکول‌های آلی بر سطح کاتالیست، که موجب اکسیداسیون بیشتر این مولکول‌ها توسط ازن گازی و ازن محلول خواهد شد و در نهایت موجب جذب شیمیایی ازن و مولکول‌های آلی بر سطح کاتالیزور و متعاقباً انجام واکنش‌های بعدی بین گونه‌های جذب شده می‌گردد. افزایش گروه‌های عاملی بر سطح کاتالیست، موجب تجزیه هر چه بیشتر ازن و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌گردد.<sup>۱۹</sup> لذا با توجه به حضور گروه‌های هیدروکسیل بر سطح اکسیدهای فلزی، مکانیسمی فرضی جهت فرآیند ازن زنی کاتالیزوری به همراه اکسید آلومینیوم توسط فو و همکاران<sup>۲۸</sup> پیشنهاد شده است: ابتدا ازن محلول بر سطح کاتالیست جذب شده و به سرعت در حضور گروه‌های هیدروکسیل سطحی تجزیه می‌گردد. سپس در پی تجزیه ازن، اکسیژن اتمی فعال، تولید و با گروه‌های هیدروکسیل موجود بر سطح کاتالیزور وارد واکنش می‌گردد. بنابراین افزایش مقدار کاتالیست در محلول، موجب افزایش دانسیته گروه‌های هیدروکسیل سطحی و در نتیجه تجزیه هر چه بیشتر مولکول‌های ازن گازی در سطح کاتالیست می‌گردد. با افزایش تجزیه ازن گازی، تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل و متعاقباً اکسیداسیون مولکول‌های آلی نیز افزایش خواهد یافت.<sup>۳۰</sup> حذف نیتروبنزن در فرآیند ازن زنی کاتالیزوری توسط ژاوو و همکاران مورد بررسی قرار گرفت.<sup>۲۷</sup> نتایج بررسی‌های تاثیر تغییرات میزان کاتالیست (Cu-cordierite)، نشان داد که با افزایش میزان کاتالیست، کارایی حذف نیتروبنزن نیز افزایش می‌یابد. به طوری که با

آماری رویه پاسخ، در تعداد معینی از آزمایشات در مرحله نهایی و بهینه شده، فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با نانوذرات Fe/MgO در حذف فرمالین را بهینه سازی نمود. همچنین نتایج نشان می‌دهد که فرآیند ازن زنی دارای قابلیت بالا در کاهش غلظت فرمالین را داراست. مسیر فرآیند حذف فرمالین نیز با  $R^2 = 0/91$  تعیین شد که همبستگی مناسبی دارد. همچنین این فرآیند، به عنوان یک فرآیند دوستدار محیط زیست، توانایی تجزیه آلاینده فرمالین به ترکیبات معدنی بی خطر را بدون تولید هیچ گونه زایدات مانند لجن دفعی را دارد.

### تشکر و سپاسگزاری

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

افزایش مقدار کاتالیست، کارایی حذف ۸۰٪ افزایش پیدا کرده است. علت این امر را افزایش تعداد رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل در محلول دانستند. زیرا افزایش کاتالیست، موجب افزایش تجزیه هر چه بیشتر ازن و تولید گونه‌های واسط همانند  $HO_2^-$ ,  $O_3^-$ ,  $O_2^-$ ,  $HO_0^-$  می‌گردد که این گونه‌ها با یکدیگر و ازن وارد واکنش شده و متعاقباً رادیکال هیدروکسیل بیشتری تولید خواهد شد. در نتیجه، کارایی حذف نیتروبنزن نیز افزایش پیدا خواهد کرد.

### نتیجه‌گیری

شرایط بهینه در این مطالعه، طبق پیش بینی مدل و نتایج به دست آمده در مدت زمان واکنش ۲۰ دقیقه، دوز کاتالیزور ۱/۳ گرم در لیتر، غلظت اولیه آلاینده ۲۵۰۰ میلی گرم در لیتر و pH برابر ۸/۸۲ تعیین شده است. در این شرایط، میزان راندمان حذف فنل ۸۶/۵۱ درصد تعیین شد. نتایج حاصل از این مطالعه، بیانگر این موضوع است که می‌توان با استفاده از مدل

### منابع

- Tejado A, Pena C, Labidi J, Echeverria J, Mondragon I. Physico-chemical characterization of lignins from different sources for use in phenol-formaldehyde resin synthesis. *Bioresource Technol* 2007;98(8): 1655-63.
- Arana J, Tello Rendon E, Doña Rodríguez J, Herrera Melián J, González Díaz O, Pérez Peña J. Highly concentrated phenolic wastewater treatment by the Photo-Fenton reaction, mechanism study by FTIR-ATR. *Chemosphere* 2001;44(5): 1017-23.
- Campos J, Sánchez M, Mosquera-Corral A, Méndez R, Lema J. Coupled BAS and anoxic USB system to remove urea and formaldehyde from wastewater. *Water Res* 2003;37(14): 3445-51.
- Kim K-H, Ihm S-K. Heterogeneous catalytic wet air oxidation of refractory organic pollutants in industrial wastewaters: a review. *J Hazard Mater* 2011;186(1): 16-34.
- Moussavi G, Heidarizad M. Biodegradation of mixture of phenol and formaldehyde in wastewater using a single-basin MSCR process. *J Biotechnol* 2010;150(2): 240-5.
- Ma C, Wang D, Xue W, Dou B, Wang H, Hao Z. Investigation of formaldehyde oxidation over  $Co_3O_4-CeO_2$  and  $Au/Co_3O_4-CeO_2$  catalysts at room temperature: effective removal and determination of reaction mechanism. *Environ Sci Technol* 2011;45(8): 3628-34.
- Ahmadi M, Amiri H, Martínez SS. Treatment of phenol-formaldehyde resin manufacturing wastewater by the electrocoagulation process. *Desalination Water Treat* 2012;39(1-3): 176-81.
- Lu Y, Wang D, Ma C, Yang H. The effect of activated carbon adsorption on the photocatalytic removal of formaldehyde. *Build Environ* 2010;45(3): 615-21.
- Lucas MS, Peres JA, Puma GL. Treatment of winery wastewater by ozone-based advanced oxidation processes ( $O_3$ ,  $O_3/UV$  and  $O_3/UV/H_2O_2$ ) in a pilot-scale bubble column reactor and process economics. *Sep Purif Technol* 2010;72(3): 235-41.
- Rosenfeldt EJ, Linden KG, Canonica S, Von Gunten U. Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes

- O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water Res* 2006;40(20): 3695-704.
- Nawrocki J, Kasprzyk-Hordern B. The efficiency and mechanisms of catalytic ozonation. *Appl Catal B* 2010;99(1): 27-42.
  - Zhang T, Lu J, Ma J, Qiang Z. Comparative study of ozonation and synthetic goethite-catalyzed ozonation of individual NOM fractions isolated and fractionated from a filtered river water. *Water Res* 2008;42(6): 1563-70.
  - Xu P, Zeng GM, Huang DL, Feng CL, Hu S, Zhao MH, et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Sci Total Environ* 2012;424: 1-10.
  - Hu B, Ago H, Yoshihara N, Tsuji M. Effects of water vapor on diameter distribution of SWNTs grown over Fe/MgO-based catalysts. *J Phys Chem C* 2010;114(9): 3850-6.
  - Chen F, Ou T. Sales forecasting system based on Gray extreme learning machine with Taguchi method in retail industry. *Expert Sys Appl* 2011;38(3): 1336-45.
  - Akhtar J, Amin NS, Junjie W. Optimization studies for catalytic ozonation of cephalexin antibiotic in a batch reactor. *J Water Supply Res Technol* 2012;61(7): 413-26.
  - Rakmak N, Wiyaratn W, Bunyakan C, Chungsiriporn J. Synthesis of Fe/MgO nano-crystal catalysts by sol-gel method for hydrogen sulfide removal. *Chem Eng J* 2010;162(1): 84-90.
  - Nash T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. *Biochem J* 1953;55(3):416.
  - Sakkas VA, Islam MA, Stalikas C, Albanis TA. Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *J Hazard Mater* 2010;175(1-3): 33-44.
  - Yahyapour S, Golshan A. Removal of total suspended solids and turbidity within experimental vegetated channel: Optimization through Response Surface Methodology. *J Hydro Environ Res* 2014;8(3): 260-9.
  - Twagirayezu B, Nhapi I, Kimwaga R. Optimisation of a natural wastewater treatment plant in Kigali, Rwanda. Rwanda; 2008.
  - Zeng Z, Zou H, Li X, Sun B, Chen J, Shao L. Ozonation of phenol with O<sub>3</sub>/Fe (II) in acidic environment in a rotating packed bed. *Ind Eng Chem Res* 2012;51(31): 10509-16.
  - Stumm W, Morgan J. Chemical equilibria and rates in natural waters. *Aquat Chem* 1996: 521-31.
  - Kasprzyk-Hordern B, Ziólek M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl Catal B* 2003;46(4): 639-69.
  - Asgari G, Samiee F, Ahmadian M, Poormohammadi A. Catalytic ozonation of pentachlorophenol in aqueous solutions using granular activated carbon. *Appl Water Sci* 2014: 1-8.
  - Moussavi G, Yazdanbakhsh A, Heidarizad M. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O<sub>3</sub>/MgO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process integrated with the biological treatment. *J Hazard Mater* 2009;171(1): 907-13.
  - Zhao L, Sun Z, Ma J, Liu H. Enhancement mechanism of heterogeneous catalytic ozonation by cordierite-supported copper for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution. *Environ Sci Technol* 2009;43(6): 2047-53.

# Optimization of Catalytic Ozonation Process for Formaldehyde Mineralization from Synthetic Wastewater by Fe/MgO Nanoparticles Synthesis by Sol-Gel Method by Response Surface Model

Ghorban Asgari<sup>1</sup>, Alireza Rahmani<sup>1</sup>, Javad Faredmal<sup>2</sup>, Abdol Motaleb Seyedmohammadi<sup>1</sup>, Jamal Mehralipour<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>. Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

<sup>2</sup>. Department of Biostatistics and Epidemiology, School of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

<sup>3</sup>. Students' Research Committee (SRC), Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences and Health Services, Hamadan, Iran

E-mail: [Jamalmehralipour@yahoo.com](mailto:Jamalmehralipour@yahoo.com)

Received: 11 Mar 2014 ; Accepted: 6 Aug 2014

## ABSTRACT

**Background:** Design experiment stages of formalin mineralization process by center composition design (CCD) cause ease of work, reducing the number of samples, increasing the accuracy of optimized conditions and the interaction parameters determined during the process. The aim of this study was optimization of catalytic ozonation process for formaldehyde mineralization from synthetic wastewater by Fe/MgO nanoparticles synthesis by sol-gel method by response surface model.

**Methods:** This experimental study was conducted in a semi-batch reactor, using a RSM by taking 3 factors in the final stage of pH (7-9), reaction time (10-20 min) and catalyst dose (1.1-1.3 g/L) was investigated. Synthesis of nanoparticles was done by sol-gel method. The results were analyzed by Design Expert 7.0.1 software.

**Results:** The results showed that the process was dependent on the parameters studied and changing each parameter, affected the process efficiency and other parameters. The optimum conditions predicted for the process was 86.51% of mineralization efficiency. Optimum condition included pH=8.82, reaction time of 20 minute and catalyst dose of 1.3 g/L. The correlation coefficient for the process was determined 0.91.

**Conclusion:** Using a statistical model could reduce the number of experiments, the accuracy and the prediction process. The catalytic ozonation process has the ability to remove formaldehyde with high efficiency and the process was environmental friendly.

**Keywords:** Formalin, Catalytic ozonation, Fe/MgO nanoparticles, Response surface model, Synthetic wastewater.