

Journal of Water and Wastewater, Vol. 33, No. 4, pp: 18-35

Synthesis and Application of Granulated Cellulose/CuBDC/Fe₃O₄ in Elimination of Direct Blue 71 by Heterogeneous Fenton Process

M. Ebrahimi Farshchi¹, H. Aghdasinia², S. Rostamnia³

1. PhD. Student, Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Chemical and Petroleum Engineering, University of Tabriz, Tabriz, Iran
(Corresponding Author) aghdasinia@tabrizu.ac.ir
3. Prof., Organic and Nano Group (ONG), Dept. of Chemistry, Iran University of Science and Technology (IUST), Tehran, Iran

(Received March 5, 2022 Accepted May 14, 2022)

To cite this article:

Ebrahimi Farshchi, M., Aghdasinia, H., Rostamnia, S. 2022. "Synthesis and application of granulated Cellulose/CuBDC/Fe₃O₄ in elimination of direct blue 71 by heterogeneous fenton process" Journal of Water and Wastewater, 33(4), 18-35. Doi:10.22093/wwj.2022.332708.3244. (In Persian)

Abstract

Plenty of methods have been introduced to treat the consumed water where the advantages and disadvantages of each method define their applications. Advanced oxidation processes have become a scientific trend due to high removal efficiency. As one of the AOP methods, heterogeneous Fenton method has received plenty of interest because of its high operational capability. In this study, cellulose/CuBDC/Fe₃O₄ nanocomposite was utilized as heterogeneous Fenton catalyst to remove Direct Blue 71 toxic dye from aqueous media. The catalyst was synthesized as granulated beads to eliminate the operational limitations of utilizing powdered catalysts. The catalysts were characterized by SEM, EDX, FTIR and XRD analysis to validate the successful synthesis procedure. The effects of each component of the nanocomposite on the removal efficiency were investigated. The effective operation of independent parameters such as the initial dye concentration, H₂O₂ concentration and catalyst dosage were modeled and optimized by RSM design of experiments method. At the optimum point, the removal efficiency of 86.93% was achieved. In addition, the COD of the wastewater was decreased by 73.52%, which demonstrated the high potential of granulated cellulose/CuBDC/Fe₃O₄ nanocomposite in decomposing organic matter to H₂O, CO₂, NO₂ and SO₂. The prepared granulated catalysts retain their removal characteristics over 8-cycle operation.

Keywords: Advanced Oxidation, Heterogeneous Fenton, Metal-Organic Framework, Granule, Direct Blue 71, RSM Modeling.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۳، شماره ۴، صفحه: ۳۵-۱۸

سنتز نانو کامپوزیت گرانولی Cellulose/CuBDC/Fe₃O₄ به منظور حذف ماده رنگزای آبی مستقیم ۷۱ طی فرایند فنتون ناهمگن

مهدی ابراهیمی فرشچی^۱، حسن اقدسی نیا^۲، صادق رستم نیا^۳

۱- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت،

دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت،

دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

(نویسنده مسئول) aghdasinia@tabrizu.ac.ir

۳- استاد، گروه شیمی آلی و نانو، دانشکده شیمی،

دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

(دریافت ۱۴۰۰/۱۲/۱۴ پذیرش ۱۴۰۱/۲/۲۴)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

ابراهیمی فرشچی، م.، اقدسی نیا، ح.، رستم نیا، ص.، ۱۴۰۱، "سنتز نانوکامپوزیت گرانولی Cellulose/CuBDC/Fe₃O₄ به منظور حذف ماده رنگزای آبی مستقیم ۷۱ طی فرایند فنتون ناهمگن" مجله آب و فاضلاب، ۳۳(۴)، ۳۵-۱۸. Doi:10.22093/wwj.2022.332708.3244

چکیده

روش‌های فراوانی برای بازیافت آبهای مصرفی وجود دارد که هر یک از روش‌ها، مزایا و معایب مربوط به خود را دارند. اخیراً روش‌های اکسایش پیشرفته به دلیل بازدهی زیاد، توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است. روش فنتون ناهمگن یکی از انواع روش‌های اکسایش پیشرفته است که از لحاظ عملیاتی و کارایی مورد توجه قرار گرفته است. در این پژوهش، نانوکامپوزیت cellulose/CuBDC/Fe₃O₄ به منظور حذف ماده رنگزای سمی آبی مستقیم ۷۱، طی فرایند فنتون ناهمگن استفاده شد. این کاتالیست به صورت گرانولی سنتز و تهیه شد تا معایب عملیاتی استفاده از کاتالیست به صورت پودری حذف شود و گامی به سوی صنعتی سازی این نوع کاتالیست برداشته شود. آنالیزهای مختلفی مانند SEM، EDX، FTIR و XRD برای مشخصه یابی کاتالیست انجام شد تا از صحت سنتز صحیح آنها اطمینان حاصل شود. تأثیر هر یک از اجزای سازنده نانوکامپوزیت به تنهایی بر روی فرایند حذف آلاینده بررسی شد. افزودن نانوذرات Fe₃O₄ به دلیل خاصیت اکسایشی و قابلیت شرکت در فرایند فنتون، باعث ایجاد جهش در حذف آلاینده شد. این فرایند به روش طراحی آزمایش RSM مدل سازی شد و تأثیر پارامترهای مستقل غلظت اولیه ماده رنگزای، دوز کاتالیست و غلظت اولیه هیدروژن پراکسید بر روی حذف رنگزای آبی مستقیم ۷۱، بررسی شد و در نقطه بهینه درصد حذف ۸۶/۹۳ درصد به دست آمد. همچنین ۷۳/۵۲ درصد از COD پس از نقطه بهینه کاهش یافت که نشان دهنده پتانسیل زیاد گرانول‌ها در تجزیه آلاینده و تبدیل آن به H₂O، CO₂، NO₂ و SO₂ بود. گرانول‌های تهیه شده پایداری زیادی داشت و در صورت بازیابی، قابلیت ۸ بار استفاده در فرایند حذف آلاینده را داشت.

واژه‌های کلیدی: اکسایش پیشرفته، فنتون ناهمگن، چارچوب فلز-آلی، گرانول، رنگزای آبی مستقیم ۷۱، مدل سازی RSM

۱- مقدمه

غشا، بازده زیادی داشته ولی در عین حال توانایی از بین بردن آلاینده‌های سمی را ندارند، بلکه فقط آلاینده از محیطی به محیط دیگر انتقال پیدا می‌کند. فرایندهای بیولوژیکی نیز جزء پرکاربردترین و مؤثرترین روش‌های حذف آلاینده است ولی این روش نیاز به داشتن زمان فرایندی زیادی دارد. روش اکسایش پیشرفته جزء روش‌های نسبتاً جدید و نوین تر از سایر روش‌ها است که در این روش با تولید رادیکال‌های آزاد فعال در داخل پساب، این امکان به وجود می‌آید که این رادیکال‌ها به آلاینده‌های آلی حمله کرده و باعث از بین بردن و تجزیه این نوع آلاینده‌ها به موادی مانند H_2O و CO_2 می‌شوند.

واکنش فنتون ناهمگن^۳ یکی از انواع فرایندهای اکسایش پیشرفته است که در این روش واکنش هیدروژن پراکسید با یون فلزی آهن باعث تولید رادیکال فعال هیدروکسیل می‌شود و در نهایت طی واکنش‌های میانی رادیکال‌های مختلفی مانند سوپراکسیدها نیز تولید می‌شود (جدول ۱) (Alamgholiloo et al., 2021, Farshchi et al., 2018). همان طور که از اسم آن مشخص است دارای کاتالیست‌های هتروژنی و نامحلول در پساب است. مهم‌ترین مزیت این فرایند نسبت به فرایند فنتون معمول، عدم تولید لجن در پساب نهایی است. مواد و نانومواد گوناگونی توسط پژوهشگران در فرایند فنتون ناهمگن، استفاده شده است (Farshchi et al., 2019). در بین این مواد، چارچوب‌های فلز-آلی^۴ اخیراً مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است.

همان طور که از اسم چارچوب‌های فلز-آلی مشخص است، این مواد از دو جزء آلی و فلزی تشکیل شده‌اند، به طوری که یون‌های فلزی توسط یک لیگاند (اتصال‌دهنده آلی) به یکدیگر به صورت منظم متصل شده‌اند و در نهایت ساختار منظم چند بعدی (بستگی به نوع لیگاند) تشکیل داده‌اند. این مواد به دلیل ماهیت آنها بسیار متخلخل هستند. چارچوب‌های فلز-آلی به علت داشتن خصوصیات مواد آلی و فلزی به صورت هم‌زمان و همچنین سطح ویژه بالا، در مصارف مختلف اعم از کاتالیست، سنسور و جاذب استفاده می‌شوند (Ma et al., 2021, Peng et al., 2020).

CuBDC یکی از انواع MOFها است که یون‌های فلز مس

امروزه با توجه به رشد جمعیت دنیا، نیازهای روزمره آنها به استفاده از آب و منابع آبی افزایش یافته است. همچنین در نتیجه این افزایش جمعیت و پیشرفت تکنولوژی در صنایع مختلف، تغییرات چشمگیری در آب و هوای جهان پیرامون ایجاد شده است که حاصل آنها، تغییرات اقلیمی و کاهش منابع طبیعی تأمین آب است. در صورت عدم مدیریت بهینه منابع آبی، این منابع روزبه‌روز کاهش یافته و بشریت با وضعیت بحرانی در تأمین آب برای مصارف مختلف (مخصوصاً در کشورهای در حال توسعه) مواجه خواهد شد. در حال حاضر دو راهکار اساسی در مقابله با بروز چنین بحران‌هایی وجود دارد که عبارت‌اند از: مدیریت بهینه مصرف و استفاده مجدد از آبهای مصرف شده. در سراسر جهان تلاش‌ها و برنامه‌های وسیع و گسترده‌ای در این دو حیطه در حال انجام است. دانشمندان و پژوهشگران به دنبال یافتن راه‌های مختلف و مقرون‌به‌صرفه برای تصفیه آبهای مصرفی و بازگرداندن مجدد آنها به چرخه مصرف هستند.

انواع آلاینده‌های آلی، معدنی و بیولوژیکی در صنایع مختلف به صورت پساب دفع می‌شوند که حذف و دفع هر یک از آنها به نوبه خود، اهمیت زیادی دارد. در بین آنها آلاینده‌های آلی به ویژه آلاینده‌های رنگ‌زا به دلیل حجم زیاد مصرف در صنایعی مانند چرم‌سازی، رنگرزی، دارویی و غذایی، اهمیت خاصی دارند. رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ یکی از رنگ‌زاهای پرکاربرد و در عین حال بسیار سمی است که به وفور در صنایع رنگرزی در ایران کاربرد دارد (Wang et al., 2018). این رنگ‌زا جزء دسته مواد آلودار سه‌تایی است. به همین دلیل بسیار سمی بوده و حتی دوزهای پایین آن می‌تواند باعث ایجاد مسمومیت و بیماری‌های مزمن در بدن انسان و حتی موجودات آبی شوند. روش‌های مختلفی برای حذف رنگ‌زاها، استفاده شده است که مرسوم‌ترین آنها عبارت‌اند از: فرایندهای جذب، بیولوژیکی، غشا، اکسایش و اکسایش پیشرفته^۲ (Pronk et al., 2019, Dichiaro et al., 2015, Yu et al., 2020).

هر یک از روش‌های نام برده، معایب و مزایای مختلفی دارند (Crini and Lichtfouse, 2019). استفاده از فرایندهای جذب و

³ Heterogeneous Fenton Reaction

⁴ Metal-Organic Framework (MOF)

¹ Direct Blue 71 (DB71)

² Advanced Oxidation Process (AOP)



جدول ۱- واکنش‌های فرایند حذف آبی مستقیم ۷۱

Table 1. Reaction mechanisms of DB71 mineralization

No.	Reaction
R1	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + \bullet OH$
R2	$Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$
R3	$Fe^{2+} + O_2^{\bullet -} \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$
R4	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\bullet + H^+$
R5	$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + \bullet OH + H^+$
R6	$Fe^{3+} + HO_2\bullet \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$
R7	$Fe^{3+} + O_2^{\bullet -} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$
R8	$H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow HO_2\bullet + H_2O$
R9	$H_2O_2 + HO_2\bullet \rightarrow O_2 + H_2O + \bullet OH$
R10	$HO_2\bullet \rightarrow O_2^{\bullet -} + H^+$
R11	$HO_2\bullet + O_2^{\bullet -} \rightarrow O_2 + HO_2^-$
R12	$HO_2\bullet + HO_2\bullet \rightarrow O_2 + H_2O_2$
R13	$HO_2\bullet + \bullet OH \rightarrow O_2 + H_2O$
R14	$\bullet OH + \bullet OH \rightarrow H_2O_2$
R15	$\bullet OH + O_2^{\bullet -} \rightarrow O_2 + OH^-$
R16	$O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow HO_2\bullet$
R17	$HO_2^- + \bullet OH \rightarrow OH^- + HO_2\bullet$
R18	$DB71 + \bullet OH \rightarrow IP \rightarrow CO_2 + H_2O$

هدف از این پژوهش، تولید و سنتز یک نانوکامپوزیت مؤثر در فرایند اکسایش پیشرفته بود. به طوری که از CuBDC به عنوان چارچوب فلز-آلی در حذف رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱، طی فرایند فنتون ناهمگن استفاده شد. برای بهبود خواص اکسایشی نانوذرات CuBDC، از نانو ذرات Fe_3O_4 سنتز شده به روش جدید سالووترمال تک‌نمکی استفاده شد تا نانوکامپوزیت $CuBDC/Fe_3O_4$ عملکرد بالایی را در تصفیه پساب نشان دهد.

همچنین به منظور طی گامی مؤثر در راستای افزایش مقیاس عملیاتی این طرح، از یک نوع گرانول‌سازی که توسط این تیم پژوهشی طراحی شده است، استفاده شد تا گرانول‌های یکنواخت با پایه سلولزی ایجاد شده و در فرایند حذف استفاده شود. در نهایت گرانول‌های $cellulose/CuBDC/Fe_3O_4$ در فرایند اکسایش پیشرفته، ارزیابی شد و تأثیر پارامترهای مهم فرایند مذکور مانند

توسط لیگاند بنزن دی‌کربوکسیلات به واسطه پیوندهای الکترواستاتیکی به همدیگر متصل شده‌اند تا ساختار متخلخل دوبعدی را تشکیل دهند. در فرایند فنتون ناهمگن کاتالیست به صورت نامحلول و جامد به پساب اضافه می‌شوند. این کار به دو روش اساسی ممکن است:

۱- استفاده به صورت پودری

۲- استفاده از کاتالیست به شکل گرانولی. با اینکه استفاده از حالت پودری مواد، به دلیل ایجاد سطح تماس بیشتر می‌تواند مؤثرتر در فرایندهای شیمیایی شرکت کند، ولی معایب فرایندی محسوسی مانند ایجاد افت فشار در راکتورهای پیوسته و افزایش هزینه عملیاتی برای انجام فرایند جداسازی دارد.

بنابراین در مقیاس‌های بیشتر، استفاده از حالت گرانولی، صرفه اقتصادی بیشتری نسبت به حالت پودری دارد (Liu et al., 2020).

Bazer-Bachi et al., 2014)



مقطر به عنوان اتصال دهنده اسپری شد تا چسبندگی لازم در ذرات کربوکسی متیل سلولز ایجاد شود و این ذرات در حین دوران داخل محفظه گرانول ساز، به گرانول هایی با سایز یکنواخت تبدیل شوند. لازم به ذکر است اندازه گرانول ها به میزان اسپری اتصال دهنده و زاویه دستگاه گرانول ساز از محور افقی بستگی دارد. همچنین در حین این فرایند از یک میله مستطیلی شکل در مرکز محفظه دوار استفاده شد تا تنش و بریدگی لازم را برای پودرها ایجاد کرده و پودرها از صفحه تخت انتهایی محفظه جدا شده و با گرانول های ایجاد شده تماس پیدا کنند تا گرانول ها شروع به رشد کردن کنند. این گرانول ها را در محلول ۳ M نمک مس ریخته تا یون های مس بر روی گرانول ها بچسبند و پیوندهای باز کربوکسی متیل سلولز با یون های مس بسته شود. سپس این گرانول ها خشک شده و ۱۰ گرم از آنها به داخل محفظه تفلونی راکتور اتوکلاو حاوی ۲۰۰ mL حلال دی متیل فرمامید منتقل شود. سپس ۳ گرم لیگاند بنزن دی کربوکسیلات به محلول اضافه شد تا به مدت ۳ ساعت در همزن با دور ۹۰ rpm دور بر دقیقه مخلوط شود. سپس ۱ گرم از نانوذرات Fe_3O_4 سنتز شده را به محلول اضافه کرده و هم زده شد تا محلول یکنواختی ایجاد شود.

در نهایت بعد از اختلاط کافی این محفظه تفلونی داخل راکتور استیل بارگذاری شد و به مدت ۴۸ ساعت و دمای $100^\circ C$ تحت واکنش قرار گرفت. پس از اتمام زمان فرایند سنتز و یکسان شدن دمای محفظه با دمای محیط، گرانول ها را از محلول جدا کرده و چندین بار توسط دی متیل فرمامید و آب شسته شد. بعد از مرحله شستشو گرانول ها را به آون خلأ منتقل کرده و در دمای $80^\circ C$ تحت خلأ به مدت ۲۴ ساعت خشک شد.

۲-۳- مشخصه یابی کاتالیست و آلاینده

برای بررسی مورفولوژی سطوح مواد سنتز شده از آنالیز SEM استفاده شد. در این آنالیز سطح مواد با طلا پوشش داده شد تا از بازتاب مغناطیسی جلوگیری شده و تصاویر با کیفیت بیشتری حاصل شود. این آنالیز با استفاده از دستگاه TESCAN (MIRA3, Germany) گرفته شد. آنالیز EDX نیز به منظور بررسی اجزای موجود در کاتالیست انجام شد. آنالیز FTIR برای پی بردن به گروه های عاملی و پیوندهای موجود در ماده سنتز شد که با استفاده از این آنالیز می توان به صحت سنتز مواد پی برد. این آنالیز با

دوز جاذب، غلظت اولیه و مقدار اولیه هیدروژن پراکسید، توسط مدل سازی و طراحی آزمایش به روش رویه پاسخ^۱، ارزیابی شد.

۲- مواد و روش ها

۲-۱- مواد استفاده شده

کلرید آهن شش آبه و اتیلن گلاکول تهیه شده از شرکت مرک^۲ آلمان در سنتز نانوذرات Fe_3O_4 استفاده شد. برای سنتز گرانول چارچوب فلز-آلی از نترات مس سه آبه، بنزن دی کربوکسیلات، کربوکسی متیل سلولز تهیه شده از شرکت مرک و دی متیل فرمامید تهیه شده از شرکت نوترون شیمی (ایران) استفاده شد. متانول و هیدروژن پراکسید از شرکت دکتر مجلی (ایران) به منظور استفاده در فرایند فنتون ناهمگن تهیه شد. از محلول های هیدروکلرید اسید و سدیم هیدروکسید به منظور تنظیم pH محلول ها استفاده شد و در نهایت رنگ آبی مستقیم ۷۱ از شرکت تایجان ژابو (چین) تهیه شد.

۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت گرانولی cellulose/CuBDC/Fe₃O₄

برای سنتز نانوذرات Fe_3O_4 ابتدا ۱۶/۲ گرم از نمک آهن (III) ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) را به طور کامل تحت هم زدن شدید در ۳۰۰ mL اتیلن گلیکول به مدت ۳ ساعت حل شد. سپس ۲۹/۸ گرم سدیم استات سه آبه به محلول تهیه شده اضافه شد. هم زمان با فرایند هم زدن از دستگاه اولتراسونیک، به منظور بهبود فرایند اختلاط استفاده شد. محلول نهایی را به مخزن تفلونی انتقال داده و در راکتور اتوکلاو چرخان بارگذاری شد تا به مدت ۱۱ ساعت در دمای $200^\circ C$ تحت واکنش قرار گیرد. در نهایت بعد از خنک شدن راکتور و رسیدن به دمای محیط محلول از راکتور خارج شد و ذرات جامد سیاه رنگ توسط سانتریفیوژ از محلول جدا شدند. این مواد به دفعات توسط آب شسته شد و به داخل آون خلأ تحت دمای $60^\circ C$ و به مدت ۵ ساعت انتقال داده شد تا فرایند خشک شدن انجام شود (Alamgholiloo et al., 2021).

سپس به منظور تهیه گرانول های نانوکامپوزیت cellulose/CuBDC/Fe₃O₄، ابتدا پودر کربوکسی متیل سلولز را در دستگاه گرانول ساز دوار ریخته و پودرها شروع به مخلوط شدن داخل این استوانه کردند. سپس به داخل محفظه حاوی پودر، آب

¹ Response Surface Methodology (RSM)

² Merck



توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر آنالیز شد تا بر اساس نمودار کالیبراسیون رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱، غلظت باقیمانده مشخص شود.

لازم به ذکر است در نقطه بهینه به دست آمده توسط روش RSM بازیابی و استفاده مجدد از کاتالیست برای چندین بار بررسی شد. بعد از استفاده گرانول‌ها در هر چرخه، از محلول جدا شد و به مدت ۲ ساعت داخل اسید هیدروکلریک ۲ مولار ریخته و با سرعت 150 rpm هم زده شد. سپس آنها را از محلول جدا کرده و ۴ تا ۵ بار با آب مقطر شستشو داده شد. در نهایت داخل آون تحت دمای 70°C و مدت ۶ ساعت خشک شد تا در چرخه بعدی، استفاده شود.

۲-۵- طراحی آزمایش با استفاده از روش رویه پاسخ

طراحی آزمایش برای صرفه‌جویی در زمان، مواد مصرفی، کار آزمایشی، بهینه‌سازی سیستم‌ها و فرایندهای شیمیایی انجام شد. طراحی آزمایش با استفاده از مدل‌های ریاضی، اهمیت آماری مدل‌های مستقل و تأثیر آنها روی پاسخ و همچنین برهم‌کنش مابین آنها ارزیابی شد و در قالب انواع طراحی‌هایی که برای آزمایش‌ها انجام می‌شود، صورت می‌پذیرد.

روش رویه پاسخ مجموعه‌ای از فنون ریاضی و آماری سودمند برای تحلیل مسائلی است که در آنها یک متغیر وابسته یا پاسخ، تحت تأثیر چندین متغیر مستقل است و هدف، یافتن ترکیبی از متغیرهای مستقل است که مقدار پاسخ را بهینه (حداقل و یا حداکثر) می‌کند. کامل‌ترین مدلی که در روش رویه پاسخ استفاده می‌شود.

در این پژوهش تأثیر سه پارامتر غلظت اولیه ماده رنگ‌زا، دوز کاتالیست و غلظت اولیه هیدروژن پراکسید در حذف ماده رنگ‌زا توسط روش طرح ترکیب مرکزی^۱ انجام شد و با استفاده از مدل Full Quadratic مقدار بهینه و همچنین مدل ریاضی برای این فرایند به دست آمد. لازم به ذکر است مدل Full Quadratic با در نظر گرفتن تمامی عوامل همراه با اثرهای متقابلشان و همچنین توان‌های دومشان قادر به بررسی وجود یا عدم وجود خمیدگی یا خمیدگی‌های سیستم و تحلیل آن است.

استفاده از دستگاه TENS-27 (Bruker, Germany) انجام شد و از قرص‌های KBr، در بازه 400 nm تا 4000 nm اندازه‌گیری شد. آنالیز XRD به منظور شناسایی مشخصات کریستالی مواد سنتز شد و ساختار آنها استفاده شد، این آنالیز با استفاده از دستگاه SHIMADZU (Labs XRD-6100) اندازه‌گیری و با فرانس‌های موجود داده‌های کریستالی مواد مقایسه شد تا از صحت سنتز مواد اطمینان حاصل شد.

برای شناسایی و اندازه‌گیری غلظت آلاینده رنگ‌زا آبی مستقیم ۷۱ از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-vis استفاده شد. در این روش با توجه به رنگی بودن آلاینده در طول موج مشخصی ماکسیمم، عدد جذب 600 nm را از خود نشان داد. گام اصلی در این روش کالیبراسیون کردن غلظت آلاینده با عددهای جذب مستخرج از دستگاه اسپکتروفوتومتر بود.

در این پژوهش از دستگاه I3 Hanon (China) استفاده شد. همچنین میزان اکسیژن‌خواهی شیمیایی^۱ پساب نیز به وسیله روش اسپکتروفوتومتری (استاندارد ASTM D1252-06) اندازه‌گیری شد (Li et al., 2009).

۲-۴- انجام فرایند فنتون ناهمگن

آزمایش فنتون ناهمگن برای پساب حاوی غلظت‌های مختلف آلاینده رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ در آب، توسط دوزهای مختلف کاتالیست گرانول شده Cellulose/CuBDC/Fe₃O₄ انجام شد. در این پژوهش ابتدا پساب سنتزی آماده شد، سپس مقدار معینی کاتالیست داخل محلول ریخته شد و pH محلول بر روی عدد ۴ تنظیم شد (pH بهینه برای فرایند فنتون ناهمگن) (Aghdasinia et al., 2016, Kirchon et al., 2020).

در انتها با وارد کردن دوز معین هیدروژن پراکسید داخل محلول، عملاً فرایند فنتون هتروژن شروع شد و طی مدت زمان ۳۰ دقیقه بشرهای حاوی مواد بیان شده داخل شیکر آنکیباتور قرار گرفت تا محلول داخلی به خوبی هم زده شود.

پس از اتمام زمان فرایند، مقداری از هر یک از نمونه‌ها برداشته شد و توسط سانتریفیوژ به مدت ۲ دقیقه تحت سرعت 4000 rpm فرایند جداسازی هر گونه مواد جامد محتمل انجام شد. در انتها نمونه

² Central Composite Design (CCD)

¹ Chemical Oxygen Demand (COD)



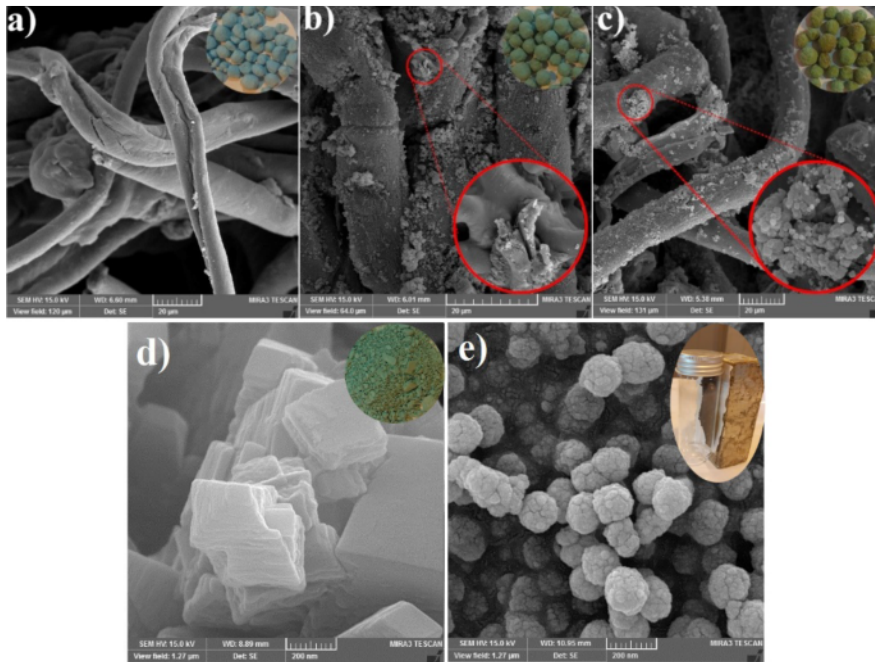


Fig. 1. SEM analysis of a) bare cellulose granule, b) cellulose/CuBDC granule, c) cellulose/CuBDC/Fe₃O₄ granule, d) CuBDC powder and e) Fe₃O₄ powder
 شکل ۱- نتایج آنالیز SEM (a) گرانول سلولز، (b) گرانول سلولز، cellulose/CuBDC، (c) گرانول cellulose/CuBDC/Fe₃O₄، (d) پودر CuBDC و (e) پودر Fe₃O₄

شکل های ۱-d و ۱-e به ترتیب آمده است. در این اشکال نیز به وضوح مشخص است که در روش سنتز تک نمکی و سالو ترمالی، نانوذرات Fe₃O₄ به صورت کره های یکنواخت سنتز شده اند. همچنین نانوذرات CuBDC به صورت ساختار کریستالی و لایه ای چندوجهی سنتز شده است.

نتایج آنالیز EDX (شکل ۲)، از نانوکامپوزیت گرانولی نیز حاکی از آن است که مقدار قابل توجهی آهن (نانوذرات Fe₃O₄) و مس (نانوذرات CuBDC) در نمونه وجود دارد. همچنین علت وجود عناصر کربن و اکسیژن در نتایج نیز ناشی از پایه سلولزی گرانول و لیگاند موجود در ساختار CuBDC است. همچنین با توجه به درصد های وزنی هریک از عناصر، می توان نتیجه گرفت که مقدار قابل توجهی از اجزای نانوکامپوزیت بر روی گرانول رشد تشکیل شده است که این مقدار، نتایج کیفی SEM را نیز به نوعی تصدیق می کند.

نتایج آنالیز FTIR در شکل ۳ نشان داده شده است. همان طور که در این شکل مشخص است، نمودار IR اجزای نانوکامپوزیت به صورت مستقل و ترکیبی آمده است. در نمودار Fe₃O₄، پیک

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی کاتالیست

نتایج آنالیز SEM در شکل ۱ نشان داده شده است. گرانول های سلولزی که پیوندهای کربوکسیلات آنها با نمک مس پوشانده شده است، هیچ گونه ماده دیگری بر روی آنها تشکیل نشده و گرانول ها حالت شاخه ای و متخلخل به لحاظ کیفی دارند (شکل ۱-a). در شکل ۱-b کریستال های CuBDC بر روی شاخه های گرانولی به وضوح رشد کرده است و از لحاظ کیفی این شکل نشان دهنده آن است که چارچوب فلز-آلی به صورت یکنواخت بر روی سلولز نشسته است. شکل ۱-c نیز نانوکامپوزیت cellulose/CuBDC/Fe₃O₄ را نشان می دهد. در این شکل نیز به وضوح مشخص است که علاوه بر CuBDC، نانوذرات کروی شکل Fe₃O₄ بر روی شاخه های سلولز گرانولی به طور یکنواخت تشکیل شده است. همچنین به منظور مشخص شدن شکل و مورفولوژی ظاهری و مستقل هریک از اجزاء نانوکامپوزیت، آنالیز SEM هریک (CuBDC و Fe₃O₄) به صورت جداگانه و مجزا در

¹ Scanning Electron Microscope (SEM)



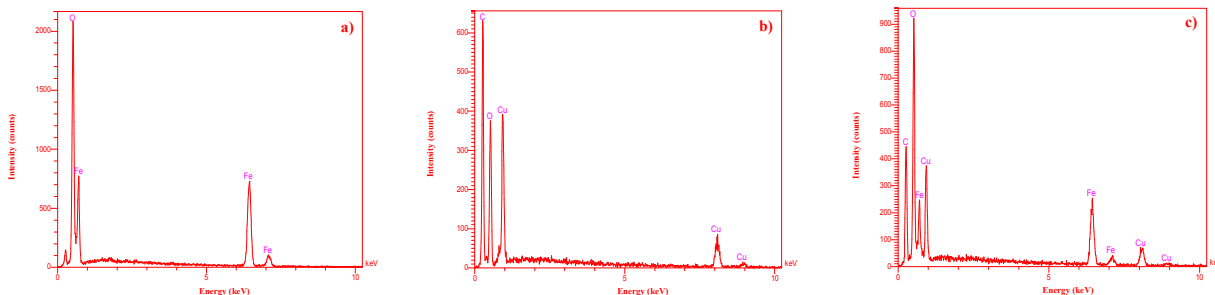


Fig. 2. EDX analysis of a) Fe_3O_4 , b) CuBDC and c) CuBDC/ Fe_3O_4
 CuBDC/ Fe_3O_4 (c و CuBDC (b, Fe_3O_4 (a EDX نتایج آنالیز شکل ۲-

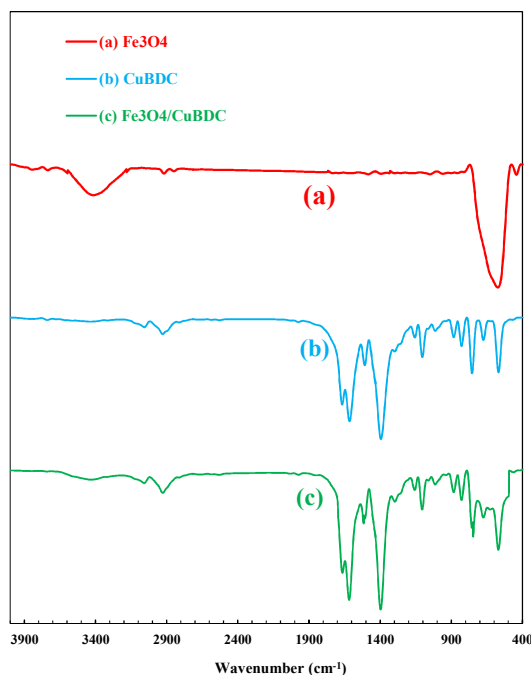


Fig. 3. FTIR analysis of a) Fe_3O_4 , b) CuBDC and c) CuBDC/ Fe_3O_4
 CuBDC/ Fe_3O_4 (c و CuBDC (b, Fe_3O_4 (a FTIR نتایج آنالیز شکل ۳-

است. همچنین پیوند کششی دوگانه کربن C=C موجود در حلقه آروماتیکی پیک‌های 1508 cm^{-1} و 1615 cm^{-1} را در نمودار نشان داده است. پیک‌های 1394 cm^{-1} و 1667 cm^{-1} مربوط به شاخه‌های کربوکسیلات لیگاند است که به ترتیب نشان‌دهنده پیوند کششی C=O و C-O است. البته پیوند کششی C=O و C-O در گروه کربوکسیلات به‌طور معمول به ترتیب در 1710 cm^{-1} و 1420 cm^{-1} ظاهر می‌شود ولی در ساختار CuBDC به ترتیب در طول موج‌های 1394 cm^{-1} و 1667 cm^{-1} تشکیل شده است که این امر نشان‌دهنده ایجاد پیوند بین Cu^{2+}

شدیدی در طول موج 572 cm^{-1} ظاهر شده که نشان‌دهنده ارتعاشات Fe-O است. این پیک شدید مشخص می‌کند که نانوذرات Fe_3O_4 به درستی تشکیل شده‌اند. علاوه بر آن پیک ایجاد شده در طول موج 3415 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاشات پیوند آزاد O-H موجود در ذرات بوده که ناشی از وجود رطوبت نهان داخل مواد است.

در ماده CuBDC، پیک‌های متنوعی به دلیل ساختار پیچیده بنزن دی کربوکسیلات ظاهر شده است. پیک‌های 2928 cm^{-1} و 3056 cm^{-1} مربوط به پیوند کششی C-H حلقه آروماتیکی لیگاند



۲-۳- تاثیر اجزای نانوکامپوزیت

نانوکامپوزیت سنتز شده در این پژوهش، cellulose/CuBDC/Fe₃O₄ بود. این کامپوزیت همان طور که بیان شد به صورت گرانولی استفاده شد، زیرا استفاده از کاتالیست به حالت و شکل پودری هزینه‌های عملیاتی زیادی دارد. علت این امر ایجاد افت فشار در راکتورهای پیوسته در صورت استفاده از حالت پودری کاتالیست است. علاوه بر افت فشار شدید ایجاد شده، جداسازی و بازیابی کاتالیست‌های پودری شکل، بسیار دشوار بوده و نیازمند صرف هزینه زیاد برای انجام فرایند جداسازی است. از این رو در مقیاس‌های پایلوت و صنعتی استفاده از حالت پودری مواد معمولاً صرفه اقتصادی و عملیاتی نداشته و استفاده از شکل گرانولی این مواد توصیه می‌شود (Emady et al., 2016).

به منظور بررسی تأثیر مستقل هر یک از اجزای افزوده شده به گرانول، سه حالت مختلف شامل اجزای مختلف نانوکامپوزیت، ارزیابی شده است: گرانول‌های ۱-cellulose، ۲-cellulose/CuBDC و ۳-cellulose/CuBDC/Fe₃O₄.

در این ارزیابی، شرایط آزمایش برای هر سه نوع از گرانول‌ها یکسان اعمال شده است (۵ mM هیدروژن پراکسید، ۳۰ mg/L غلظت اولیه ماده رنگ‌زا، ۵ g/L دوز کاتالیست، pH معادل ۴). نتایج در شکل ۵ نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشخص است، گرانول‌های سلولزی بدون پوشش چارچوب فلز-آلی و نانوذرات Fe₃O₄ حذف قابل ملاحظه‌ای از خود نشان ندادند. مقدار اندک حذف نیز می‌تواند ناشی از تجزیه اندک هیدروژن پراکسید در حضور نور مرئی باشد، ولی در حضور CuBDC (خاصیت شرکت در فرایند فنتون را دارد)، درصد حذف حدودی ۶۰ درصد به دست آمد که نشان‌دهنده قابلیت استفاده از این

شاخه کربوکسیلات لیگاند است، زیرا این کاهش طول موج ناشی از ایجاد کشش بین یون مس و اکسیژن گروه کربوکسیلات و در نتیجه آن کاهش خفیف طول موج مربوط به پیوندهای بیان شده است.

در نهایت پیک‌های ظاهر شده در ۵۶۸ cm⁻¹ و ۷۵۴ cm⁻¹ مربوط به نیروی کششی ایجاد شده بین Cu-O است که تشکیل چارچوب فلز-آلی CuBDC را تصدیق می‌کند.

به طور کلی شکل ۳-c نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت cellulose/CuBDC/Fe₃O₄ به درستی سنتز و تشکیل شده است، زیرا حوالی طول موج ۵۶۰ تا ۵۸۰ cm⁻¹ پیک ایجاد شده در نانوکامپوزیت در مقایسه با تک تک اجزا (CuBDC و Fe₃O₄)، شدیدتر و عریض‌تر شده است که نشان‌دهنده ادغام پیک مربوط به برهم‌کنش کششی Fe-O (Fe₃O₄) با پیک Cu-O (CuBDC) است (Alamgholiloo et al., 2021).

آنالیز XRD نانوذرات در شکل ۴ آمده است. همان طور که در این شکل مشخص است، پیک‌های شدید ظاهر شده مربوط به نانوذرات با پیک‌های مراجع استاندارد مطابقت دارد و حاکی از ساختار کریستالی این مواد است.

در شکل ۴-a در محدوده ۲θ برابر با ۳۰/۵، ۴۳/۵، ۵۳/۸، ۵۷/۲، ۶۳/۴ پیک‌های اصلی وجود دارند که به ترتیب مربوط به فازهای کریستالی ۲۲۰، ۳۱۱، ۴۰۰، ۴۲۲، ۵۱۱ و ۴۴۰ موجود در نانوذرات Fe₃O₄ هستند، که این نتایج تصدیق بر سنتز صحیح این ذرات است. همچنین شکل ۴-b، ۵ پیک ظاهر شده در ۳۱/۱، ۳۵/۳، ۴۲/۶، ۵۸/۷ و ۶۳/۳ را نشان می‌دهد که مطابق با پیک‌های مرجع برای فازهای کریستالی CuBDC است (Alamgholiloo et al., 2021).

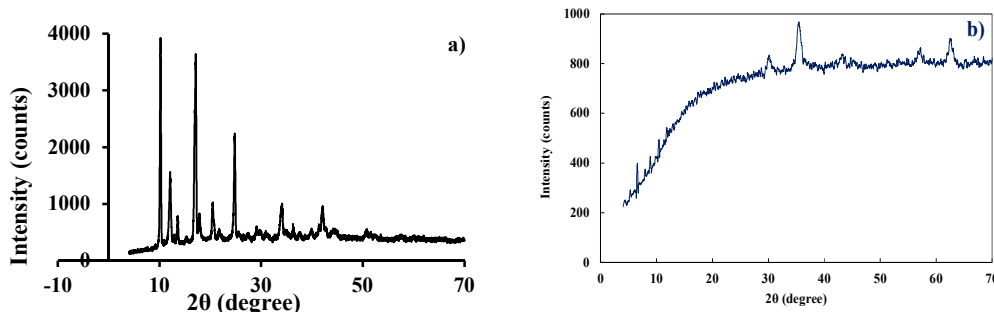


Fig. 4. XRD analysis of a) Fe₃O₄ and b) CuBDC
شکل ۴- نتایج آنالیز XRD از Fe₃O₄ (a) و CuBDC (b)



طراحی، میزان حذف رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ در طول ۳۰ دقیقه به‌عنوان پاسخ در نظر گرفته شد.

۳-۴- آنالیز آماری واریانس^۱

برای ارزیابی معنادار بودن و مناسب بودن مدل پیش‌بینی شده از تحلیل آماری واریانس استفاده می‌شود. نتایج تحلیل آماری واریانس مدل به‌دست آمده برای پاسخ درصد حذف رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ در جدول ۳ ارائه شده است. مطابق این نتایج، مقدار F-value (۳۰/۶۵) و p-value (کمتر از ۰/۰۰۰۱) نشان می‌دهد که مدل به‌دست آمده از لحاظ آماری قابل قبول است. مقدار F-value زیاد و p-value کمتر از ۰/۰۵ نشان می‌دهد که تغییرات در پاسخ به خوبی توسط مدل به‌دست آمده توصیف می‌شود. به‌طور کلی با در نظر گرفتن ۹۵ درصد سطح اطمینان برای پیش‌بینی مدل رگرسیون، اگر مقدار p-value یک پارامتر، کمتر از ۰/۰۵ باشد، تغییرات آن بر روی مدل مؤثر و معنی‌دار خواهد بود، اما اگر مقدار p-value بیش از ۰/۰۵ باشد، تغییرات آن بر روی مدل، بی‌اثر خواهد بود (Sjöblom et al., 2005).

تست Lack of fit برای مقایسه خطای باقیمانده^۲ و خطای واقعی^۳ انجام می‌شود. شاخص Lack of fit مدل توسعه داده شده، نباید مؤثر و معنی‌دار باشد (Hinkelmann and Kempthorne, 2012). به‌عبارت دیگر مقدار p-value آن باید بیش از ۰/۰۵ باشد. مطابق نتایج جدول ۳، مقدار p-value برای شاخص Lack of fit مدل بیش از ۰/۰۵ بود که تأییدکننده غیرمؤثر بودن Lack of fit در مدل توسعه داده شده است.

ضریب تعیین نشان‌دهنده این است که تغییرپذیری در مقدار پاسخ تا چه اندازه می‌تواند به‌وسیله متغیرهای مستقل و اثرات متقابل آنها توضیح داده شود. در واقع R^2 یک مدل، مقدار تغییرات پاسخ را که می‌تواند به‌وسیله آن مدل توجیه شوند، نشان می‌دهد (Myers et al., 2009). هر چه مقدار R^2 مدل به عدد یک نزدیک‌تر باشد، توانایی آن مدل در توجیه تغییرات پاسخ بیشتر خواهد بود. همان‌طور که در جدول‌های ۳ تا ۵ نشان داده شده است، مقدار $R^2 = 0.9335$ برای مدل، نشانگر این است که ۹۳/۳۵ درصد

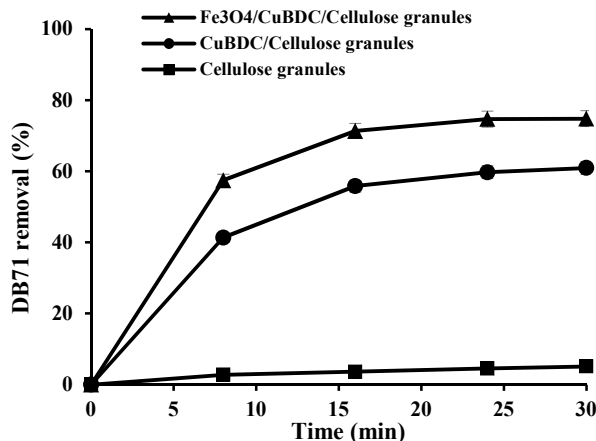


Fig. 5. Removal of DB71 by the heterogeneous Fenton process using the bare cellulose, cellulose/ CuBDC and cellulose/CuBDC/Fe₃O₄ granules

شکل ۵- نتایج حذف رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ طی فرایند فنتون ناهمگن توسط گرانول‌های سلولز، cellulose/CuBDC و cellulose/CuBDC/Fe₃O₄

نانوکامپوزیت در فرایند فنتون هتروژن است. فلز آهن قابلیت بسیار زیادی در پیشبرد فرایند فنتون دارد، ازاین‌رو نانوکامپوزیت cellulose/CuBDC/Fe₃O₄ بیشترین کارایی را داشته و نشان داد که افزودن نانوذرات مغناطیسی آهن به کامپوزیت درصد حذف را از حدود ۶۰ به ۷۸ درصد رساند که درصد بسیار قابل قبولی برای مولکول‌های رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ به‌عنوان آلاینده مقاوم است (Moradi et al., 2016, Khataee et al., 2016).

۳-۳- طراحی آزمایش و مدل شبیه‌سازی شده

عوامل متعددی می‌توانند بر کارایی فرایند حذف، اثرگذار باشند که از جمله مهمترین آنها می‌توان به غلظت اولیه ماده رنگ‌زا، دوز کاتالیست و غلظت اولیه هیدروژن پراکسید اشاره کرد. برای بررسی اثر مستقیم و متقابل این عوامل بر فرایند حذف و بهینه‌سازی آنها، از نرم‌افزار Design Expert (Version 10.0.7.1) استفاده شد و در این نرم‌افزار از CCD با مقدار $\alpha = \pm 1$ که زیرمجموعه‌ای از روش رویه پاسخ است، استفاده شد. غلظت اولیه ماده رنگ‌زا شامل ۱۰، ۳۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، دوز کاتالیست شامل ۵، ۷/۵ و ۱۰ گرم در لیتر و در نهایت غلظت اولیه هیدروژن پراکسید شامل ۵، ۱۰ و ۱۵ میلی‌مولار بود. ماتریس آزمایش‌های طراحی شده با استفاده از روش CCD شامل ۲۰ آزمایش در جدول ۲ ارائه شده است. در این

¹ Analysis of Variance (ANOVA)

² Residual Error

³ Pure Error



جدول ۲- آزمایش‌های طراحی شده برای مدل طراحی آزمایش RSM

Table 2. Designed experiments for the RSM model

Run	Catalysts dosage (g/L)	H ₂ O ₂ concentration (mM)	Dye initial concentration (mg/L)	Dye elimination efficiency (%)
1	5	15	50	58.15
2	7.5	10	30	85.36
3	10	5	10	78.35
4	7.5	10	30	86.12
5	7.5	15	30	75.24
6	7.5	10	50	87.68
7	5	5	10	80.72
8	10	15	50	60.12
9	10	5	50	65.75
10	5	10	30	81.34
11	7.5	5	30	78.26
12	7.5	10	30	85.61
13	10	15	10	61.5
14	7.5	10	30	85.61
15	7.5	10	30	85.92
16	10	10	30	72.66
17	7.5	10	30	85.36
18	5	15	10	64.45
19	7.5	10	10	89.35
20	5	5	50	70.63

جدول ۳- تحلیل آماری واریانس

Table 3. ANOVA results

Source	Sum of squares	DF	Mean square	F-value	p-value	
Model	4.204E+07	9	4.671E+06	30.65	< 0.0001	Significant
Residual	1.524E+06	10	1.524E+05			
Lack of fit	1.510E+06	5	3.020E+05	110.69	0.0617	
Pure error	13642.85	5	2728.57			
Total	4.356E+07	19				
		R ² =0.9335		Adj-R ² =0.9650		

جدول ۴- نقطه بهینه برای پارامترهای مستقل حذف رنگ‌زا

Table 4. Optimum point of independent variables of DB71 elimination

Catalyst dosage (g/L)	Initial DB71 concentration (mg/L)	H ₂ O ₂ concentration (mM)	DB71 removal (model %)	DB71 removal (experiment %)
5.38110	10	8.18851	86.9347	88.41

جدول ۵- پارامترهای مدل‌های سینتیکی شبه‌درجه اول و دوم

Table 5. Parameters of the pseudo-first and pseudo-second kinetic models

	R ²	k	q _e
Pseudo-first model	0.9236	0.1034	1.7506
Pseudo-second model	0.7235	0.0304	2.3148



۳-۵- مقدار بهینه پارامترها

با توجه به طراحی آزمایش انجام شده و آنالیز RSM انجام شده برای پارامترهای مستقل غلظت اولیه ماده رنگ‌زا، دوز کاتالیست و غلظت اولیه هیدروژن پراکسید در سطوح مختلف، مقدار بهینه برای هر یک از پارامترها بر اساس بیشینه درصد حذف رنگ‌زا به دست آمد که در جدول ۴ نشان داده شده است. با توجه به اینکه $Adj-R^2 = 0.9650$ به دست آمده برای مدل عدد قابل اطمینانی بوده، با این حال در نقطه بهینه به دست آمده آزمایش تجربی انجام داده تا از صحت بهینه بودن این پارامترها اطمینان حاصل شود. طبق نتیجه به دست آمده تجربی با داده مدل شده کمتر از ۲ درصد اختلاف داشته که نشان دهنده درستی نقطه بهینه است.

۳-۶- تأثیر پارامترها

۳-۶-۱- دوز کاتالیست

با افزایش مقدار کاتالیست در پساب، درصد حذف رنگ‌زا افزایش می‌یابد، بدیهی است که افزایش مقدار کاتالیست باعث افزایش تماس مؤثر بین هیدروژن پراکسید و کاتالیست داخل پساب می‌شود و در نتیجه آن، رادیکال‌های آزاد بیشتری در پساب تولید شده تا به مولکول‌های آلاینده حمله کرده و موجب تجزیه آنها شود. دوز کاتالیست بین ۵ تا ۱۰ mg/L متغیر شده تا تأثیر این پارامتر بر روی میزان حذف رنگ‌زا بررسی شود. سایر پارامترها (مقدار اولیه

از تغییرات در درصد حذف رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ توسط مدل قابل توجیه است.

$Adj-R^2$ در واقع R^2 اصلاح شده است که بر اساس تعداد عبارت‌های موجود در معادله به دست آمده برای مدل حاصل می‌شود، به طوری که اگر عبارت‌هایی که لازم نیستند (تأثیر ناچیزی در معادله دارند) حذف شوند، $Adj-R^2$ حاصل می‌شود (Wardrop and Myers, 1990) در شکل ۶-a مقدار محاسبه شده توسط مدل و مقدار آزمایشگاهی مقایسه شده است. همان طور که در این شکل مشاهده می‌شود، مقدار پیش‌بینی شده و مقدار آزمایشگاهی حول خط راست ۴۵° توزیع شده‌اند که این نشان دهنده توانایی زیاد مدل در پیش‌بینی پاسخ است. بنابراین می‌توان نتیجه‌گیری کرد که مدل به دست آمده برای پاسخ، می‌تواند با دقت قابل قبولی نتایج تجربی را مدل‌سازی کرده و برای پیش‌بینی پاسخ در شرایط دیگر پارامترها نیز به کار رود. نمودار نرمال شده در برابر خطاهای باقیمانده باید به صورت خطی با زاویه ۴۵ درجه تغییر کند تا از صحت نتایج اطمینان حاصل شود. همچنین نمودار خطای باقیمانده به ازای هر آزمایش نشان می‌دهد که خطای موجود باید از حد معین (خطوط قرمز) عبور نکند تا بتواند با درصد زیادی قابل اطمینان باشد. در شکل‌های ۶-b و ۶-c به ترتیب نمودارهای بیان شده رسم شده و مشهود است که اکثر نقاط روی این خط با دقت زیادی قرار دارند و خطاها برای هر آزمایش از محدوده خطاهای قابل قبول بیشتر نیست.

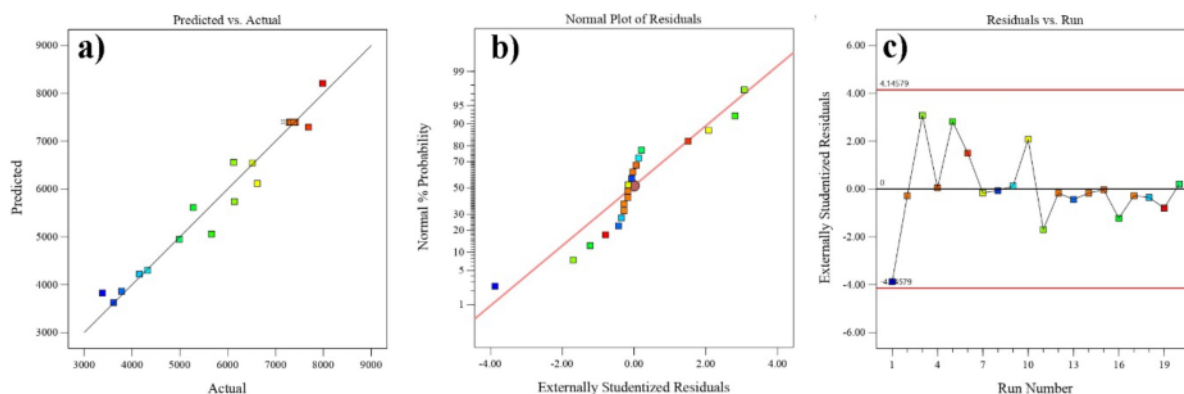


Fig. 6. a) Predicted vs. actual data, b) normal plot of residuals and c) residuals for each run of DB71 elimination

شکل ۶- a) مقایسه مقدار واقعی و مقدار پیش‌بینی شده، b) مقایسه مقدار نرمال شده در برابر خطاهای باقیمانده

و c) نمودار خطاهای باقیمانده به ازای هر آزمایش حذف رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱



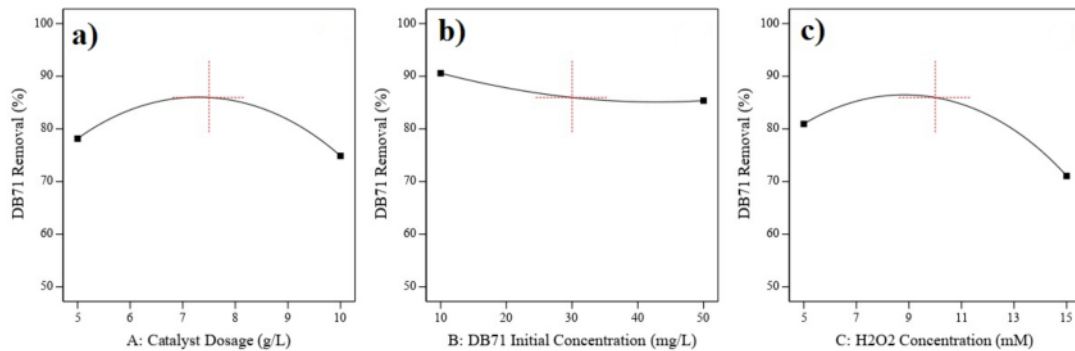


Fig. 7. Impact of a) catalyst dosage, b) DB71 initial concentration and c) H₂O₂ concentration on DB71 elimination efficiency

شکل ۷- تأثیر a) دوز کاتالیست، b) غلظت اولیه رنگ‌زا و c) غلظت هیدروژن پراکسید بر روی درصد حذف رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱

یافته و شیب کمتری پیدا می‌کند. به عبارت دیگر مابین ۴۰ تا ۵۰ mg/L درصد حذف تغییر چندانی نمی‌کند که علت این امر ناشی از محدود بود رادیکال‌های آزاد تولید شده در پساب و در معرض قرار گرفتن آنها با مولکول‌های آلاینده است.

۳-۶-۳- مقدار اولیه هیدروژن پراکسید

همان طور که در شکل ۷- c نشان داده شده است، مقدار هیدروژن پراکسید در بازه ۵ تا ۱۵ mM تغییر می‌کند. سایر پارامترها (غلظت اولیه آلاینده و دوز کاتالیست) در مقدار بهینه به دست آمده تنظیم شده است. با افزایش غلظت اولیه هیدروژن پراکسید درصد حذف آلاینده افزایش می‌یابد که این امر به دلیل افزایش میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (واکنش ۱- جدول ۱) و در نتیجه آن احتمال تماس این رادیکال‌ها با مولکول‌های آلاینده افزایش یافته و باعث تجزیه و از بین رفتن رنگ‌زا می‌شود. این افزایش درصد حذف تا غلظت ۸/۱۸۸۵۱ mM ادامه می‌یابد، ولی با افزایش مجدد غلظت هیدروژن پراکسید درصد حذف کمتر می‌شود. علت این پدیده افزایش بیش از حد رادیکال‌های تولید شده در پساب و در نتیجه آن واکنش آنها با یکدیگر و یا واکنش و حمله رادیکال‌ها به هیدروژن پراکسید مازاد درون پساب است (واکنش‌های ۸، ۹ و ۱۴ - جدول ۱). این مصرف رادیکال‌ها باعث می‌شود تا رادیکال‌ها به صورت بهینه با مولکول‌های آلاینده وارد واکنش نشده و درصد حذف آلاینده به طور چشمگیری کاهش یابد. با افزایش مجدد غلظت هیدروژن پراکسید این روند نزولی بیشتر شده و تأثیر بیشتری بر روی درصد حذف آلاینده می‌گذارد.

هیدروژن پراکسید و غلظت اولیه آلاینده در مقدار بهینه به دست آمده تنظیم شده است. زمانی که دوز کاتالیست به ۵/۳۸۱۱ g/L می‌رسد، درصد حذف بیشترین مقدار را از خود نشان می‌دهد ولی با افزایش مجدد این مقدار، درصد حذف کاهش یافته و به تدریج شیب تغییرات نزولی درصد حذف افزایش می‌یابد. علت این پدیده را می‌توان در واکنش ۲ (جدول ۱) مشخص کرد. زیرا با افزایش مقدار کاتالیست و در معرض قرار گرفتن بیشتر آنها با رادیکال‌های تولید شده، این رادیکال‌ها به جای تجزیه مولکول‌های آلی با کاتالیست‌ها وارد واکنش شده و عملاً به هدر می‌روند. از این رو کاهش چشمگیری در درصد حذف بعد از مقدار بهینه دوز کاتالیست رخ می‌دهد و روند نزولی خواهد داشت. نتایج آن در شکل ۷- a آمده است.

۳-۶-۲- غلظت اولیه آلاینده

غلظت اولیه رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ در پساب از ۱۰ تا ۵۰ mg/L تغییر می‌کند. سایر پارامترها (مقدار اولیه هیدروژن پراکسید و دوز کاتالیست) در مقدار بهینه به دست آمده تنظیم شده است. همان طور که در شکل ۷- b مشخص است، تغییر این پارامتر تأثیر کمتری در مقایسه با سایر پارامترها دارد. مقدار بهینه و ماکسیمم حذف آلاینده در ۱۰ mg/L مشاهده می‌شود، زیرا با کم شدن غلظت آلاینده و با توجه به بیشتر بودن مقدار رادیکال‌های آزاد تولید شده، احتمال تماس این رادیکال‌ها با آلاینده بیشتر شده و درصد حذف بیشتری در غلظت‌های کم از خود نشان می‌دهد. با افزایش غلظت اولیه آلاینده، روند کاهشی در درصد حذف کاهش



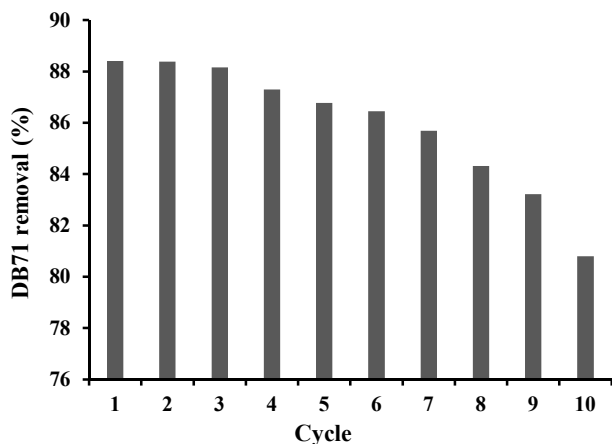


Fig. 8. Regeneration and reutilization of the catalysts in the consecutive heterogeneous Fenton processes

شکل ۸- بازیابی و استفاده مجدد کاتالیست‌های مصرف شده در فرایند فنتون ناهمگن

نقطه بهینه تست COD به منظور بررسی میزان معدنی‌سازی این ماده انجام شد که نتیجه آن در شکل ۹ آمده است. همان طور که در این شکل مشخص است، COD اولیه محلول در یک ساعت ۷۳/۵۲ درصد کاهش یافته که نشان‌دهنده آن است این مقدار درصد از رنگ‌زا، به طور کامل حذف شده و به مواد غیر آلی H_2O ، CO_2 و NO_2 تبدیل شده است. همان طور که بیان شد ۸۷ درصد رنگ‌زا تجزیه شد و ۱۳ درصد آن در پساب ماند. این ۱۳ درصد به علاوه مقداری از رنگ‌زا که به مولکول‌های سبک‌تر (مواد آلی واسطه) تجزیه شد، همان مواد آلی موجود در پساب بودند که COD باقیمانده (۲۶/۴۸ درصد از COD اولیه) را نشان می‌دهند.

نکته مهم دیگری که از این نمودار برداشت می‌شود تفاوت شیب تغییرات در دو نمونه است. مقدار COD طی لحظات ابتدایی فرایند فنتون، با سرعت بیشتری کاهش می‌یابد که می‌تواند ناشی از تجزیه ماده رنگ‌زا و در نتیجه آن تبدیل آن به مولکول‌های سبک‌تر بوده و رادیکال‌های تولید شده جدید تمایل به واکنش با مواد آلی واسطه داشته تا به اجزای H_2O ، CO_2 ، NO_2 و SO_2 تجزیه کنند. از این رو در لحظات ابتدایی واکنش COD پساب با سرعت بیشتری نسبت به غلظت رنگ‌زا کاهش می‌یابد. از طرف دیگر با پیشرفت واکنش مقدار رادیکال‌های تولید شده کمتر می‌شود و توان واکنش با اجزای واسطه را کمتر داشته و با مولکول‌های در دسترس رنگ‌زا واکنش می‌دهند.

۳-۷- بازیابی و استفاده مجدد کاتالیست

به منظور بررسی پایداری گرانول‌های سنتز شده، آزمایش استفاده مجدد از کاتالیست بعد از هر چرخه و بازیابی آنها انجام شد. در این آزمایش بعد از هر چرخه استفاده از کاتالیست، گرانول‌ها توسط اسید هیدروکلریک ۲ M به مدت نیم ساعت داخل شیکر انکیباتور هم زده شد و سپس چندین مرتبه با آب مقطر شسته شده و داخل آب مقطر به مدت نیم ساعت نگه داشته شد تا تمامی حفره‌های گرانول‌ها از وجود اسید و آلاینده‌های احتمالی پاک‌سازی شود. در انتها گرانول‌ها را در آن خلأ به مدت یک ساعت و دمای $80^\circ C$ خشک کرده تا در چرخه حذف بعدی استفاده شود. همان طور که در شکل ۸ آمده است گرانول‌ها پایداری بسیار خوبی در فرایند فنتون هتروژن به دلیل ساختار نانوکامپوزیت تهیه شده از خود نشان دادند، به طوری که تا ۸ چرخه با کارایی بالایی توانستند مجدداً در فرایند حذف استفاده شوند ولی بعد از ۸ بار استفاده از گرانول‌ها درصد حذف ماده رنگ‌زا توسط آنها با شیب بیشتری کاهش می‌یابد و بازده کمتری از خود نشان می‌دهند.

۳-۸- معدنی‌سازی آلاینده

همان طور که بیان شد در فرایند فنتون، رادیکال‌های آزاد فعال وظیفه حمله به آلاینده‌های آلی و شکستن پیوندهای بین مولکولی آنها و تجزیه این مولکول‌ها به مواد و مولکول‌های کوچکتر و در نهایت تبدیل تمامی مولکول‌های آلی به مولکول‌های H_2O ، CO_2 ، NO_2 و SO_2 را دارند. به این مکانیزم تجزیه معدنی‌سازی آلاینده می‌گویند. در بخش‌های قبلی تجزیه رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ بررسی شد و از بین رفتن رنگ آبی از محلول پساب حاکی از تجزیه این رنگ‌زا بود. از طرفی نحوه تجزیه این ماده و تبدیل شدن آن به مواد آلی دیگر به علت فعال بودن رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده توسط فرایند فنتون ناهمگن، غیرقابل ردیابی بوده و تجزیه این آلاینده با استفاده از روش اندازه‌گیری COD در این بخش بررسی شد تا میزان تجزیه به مواد H_2O ، CO_2 ، NO_2 و SO_2 بررسی شود. در اکثر آزمایش‌های انجام شده حدود ۸۰ درصد رنگ آبی (نشانگر حضور رنگ‌زا) از محلول حذف شده و ۸۷ درصد آلاینده در نقطه‌ای که هریک از پارامترهای مستقل میزان بهینه خود را داشتند، حذف شده است. این مقدار حذف یا تجزیه صرفاً مربوط به مولکول رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ بوده و در این



جدول ۶- حذف رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ گزارش شده در پژوهش‌های پیشین

Table 6. DB71 elimination reported by previous studies

Process type	H ₂ O ₂ (mM)	Catalyst dosage (mg/L)	DB71(mg/L)	Reference
Fenton	5	1.4×10 ⁻³	12.86	(Tunç et al., 2012)
Fenton	3.67	3×10 ⁻³	25	(Ertugay and Acar, 2017)
Heterogeneous Fenton	85.3	10	5	(Sasieekhumar et al., 2017)
Heterogeneous Fenton	8.18851	5.38110	10	This study

بهینه به دست آمده توسط آنالیز RSM انجام شد. ۱۰۰ ml پساب حاوی ۱۰ mg/L از آلاینده در مدت ۳۰ دقیقه طی فرایند فنتون ناهمگن، آزمایش شد و نتایج حذف در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری شد تا توسط دو معادله سینتیکی شبه‌درجه اول و دوم، بررسی شود. معادله سینتیکی شبه‌درجه اول و دوم به ترتیب در معادلات ۱ و ۲ آمده است

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_f t \quad (1)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_s q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2)$$

که در آنها

k_s ، k_f ، q_t ، q_e و t به ترتیب نشان‌دهنده ظرفیت حذف در حالت تعادل (mg/g)، ظرفیت حذف در زمان دلخواه (mg/g)، ثابت سینتیکی شبه‌درجه اول (min⁻¹)، ثابت سینتیکی شبه‌درجه دوم (g/(mg.min)) و زمان دلخواه (min) هستند (Fu et al., 2017).

با رسم $\ln(q_e - q_t)$ بر حسب t مقدار q_e برابر ۱/۷۵۰۶ به دست آمد که به عدد ۱/۶۴۳۰ (مقدار q_e تجربی) نزدیک است که نشان‌دهنده تطابق این فرایند با معادله سینتیکی شبه‌درجه اول است. همچنین با توجه به R^2 به دست آمده دو مدل، این نتیجه را می‌توان گرفت که این فرایند حذف به مدل شبه‌درجه اول نزدیک‌تر است. نتایج کمی مدل سینتیکی در جدول ۵ و شکل ۱۰ آمده است.

۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش از چارچوب فلز-آلی به منظور استفاده در فرایند فنتون هتروژن استفاده شد و به منظور بهبود شرایط عملیاتی مانند استفاده آسان‌تر از کاتالیست، CuBDC بر روی گرانول‌های سلولزی نشانده

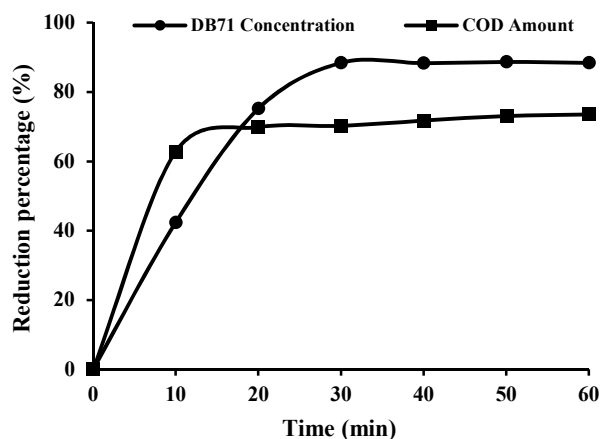


Fig. 9. Evaluation of DB71 and COD removal from the effluent at the optimum point

شکل ۹- ارزیابی حذف رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ و COD پساب در نقطه بهینه عملیاتی

در جدول ۶، حذف رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ از محلول آبی، توسط پژوهش‌های پیشین ارائه و نتایج آنها با این پژوهش قابل مقایسه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در فرایند فنتون همگن میزان مصرف کاتالیست و هیدروژن پراکسید کمتر از فنتون ناهمگن است ولی از طرفی کاتالیست‌ها قابل‌بازیابی نبوده و استفاده از آن به صورت همگن باعث تولید لجن داخل پساب می‌شود. از طرفی کاتالیست این پژوهش طوری طراحی شد که در مقایسه با سایر فرایندهای فنتون هتروژن مقدار بسیار کمتری کاتالیست و هیدروژن پراکسید مصرف کند و مقدار این دو پارامتر، مخصوصاً هیدروژن پراکسید، به مقدار مشابه فرایند فنتون همگن نزدیک بود.

۳-۹- سینتیک حذف آلاینده

مطالعه سینتیکی حذف رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ در شرایط و مقدار



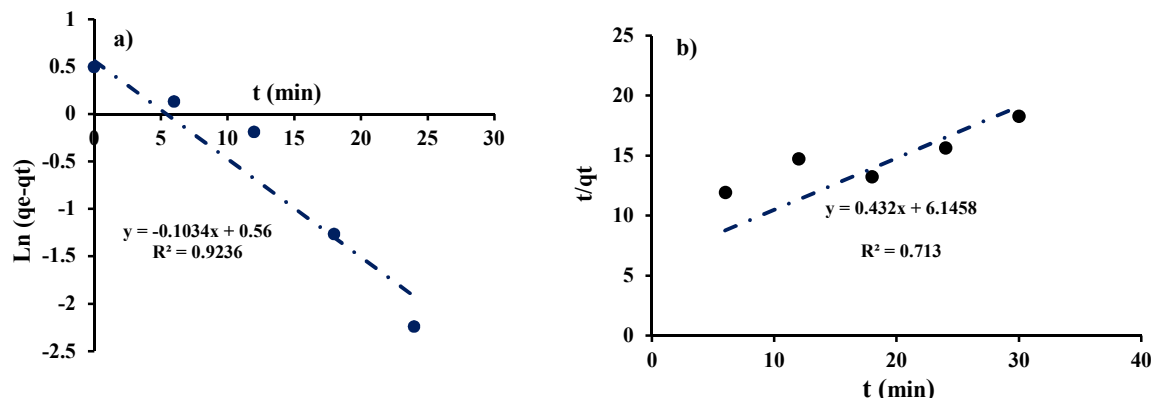


Fig. 10. Kinetic study of DB71 removal from the effluent by a) pseudo first order and b) pseudo second order models

شکل ۱۰- مطالعه سینتیکی حذف رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ از پساب توسط (a) مدل سینتیکی شبه مرتبه اول و (b) مدل شبه مرتبه دوم

پارامترها مشخص شد. همچنین این کاتالیست طوری طراحی شد که علاوه بر داشتن کارایی زیاد در حذف آلاینده رنگ‌زای آبی، توانایی تجزیه مولکول‌های واسطه ایجاد شده طی فرایند فنتون را داشت و مقدار COD اولیه محلول پساب را ۷۳/۵۲ درصد کاهش داد. علاوه بر مزایای نام برده، گرانول‌ها بعد از هر بار بازیابی توانستند در ۸ مرحله مجدداً بدون کاهش چشمگیری در کارایی‌شان، در فرایند حذف آلاینده استفاده شوند.

۵- قدردانی

این پژوهش در آزمایشگاه مهندسی شیمی و نفت دانشگاه تبریز انجام شد. به این وسیله نویسندگان، از تمامی حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه تبریز قدردانی می‌کنند.

شده تا در فرایند فنتون برای حذف رنگ‌زای سمی آبی مستقیم ۷۱، استفاده شد. در ادامه پژوهش، نانوکامپوزیت cellulose/CuBDC/Fe₃O₄ به صورت گرانولی سنتز شده و هدف از افزودن نانوذرات Fe₃O₄، افزایش کارایی در واکنش فنتون بود. نتایج حاصل حاکی از بهبود کارایی کاتالیست cellulose/CuBDC/Fe₃O₄ نسبت به cellulose/CuBDC بود. همچنین آنالیزهای مختلف مشخصه‌یابی (SEM, EDX, FTIR و XRD) کاتالیست‌ها انجام شد تا از صحت سنتز و نشانده شدن نانوذرات بر روی گرانول‌های سلولزی اطمینان حاصل شود. به منظور بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی مانند غلظت اولیه ماده رنگ‌زا، دوز کاتالیست و غلظت اولیه هیدروژن پراکسید، طراحی و مدل‌سازی آزمایش به روش RSM انجام و مقدار بهینه هر یک از

References

- Aghdasinia, H., Bagheri, R., Vahid, B. & Khataee, A. 2016. Central composite design optimization of pilot plant fluidized-bed heterogeneous Fenton process for degradation of an azo dye. *Environmental Technology*, 37(21), 2703-2712.
- Alamgholiloo, H., Pesyan, N. N., Mohammadi, R., Rostamnia, S. & Shokouhimehr, M. 2021. Synergistic advanced oxidation process for the fast degradation of ciprofloxacin antibiotics using a GO/CuMOF-magnetic ternary nanocomposite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9, 105486.
- Bazer-Bachi, D., Assié, L., Lecocq, V., Harbuzaru, B. & Falk, V. 2014. Towards industrial use of metal-organic framework: impact of shaping on the MOF properties. *Powder Technology*, 255, 52-59.
- Crini, G. & Lichtfouse, E. 2019. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 145-155.



- Dichiara, A. B., Weinstein, S. J. & Rogers, R. E. 2015. On the choice of batch or fixed bed adsorption processes for wastewater treatment. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 54, 8579-8586.
- Emady, H., Hapgood, K. & Smith, R. 2016. *Granulation and Tableting. Production, Handling and Characterization of Particulate Materials*. In: Kersbergen, A. 2016. *Particle Technology Series*. Springer, Cham. 107-136.
- Ertugay, N. & Acar, F. N. 2017. Removal of COD and color from Direct Blue 71 azo dye wastewater by Fenton's oxidation: kinetic study. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S1158-S1163.
- Farshchi, M. E., Aghdasinia, H. & Khataee, A. 2018. Modeling of heterogeneous Fenton process for dye degradation in a fluidized-bed reactor: kinetics and mass transfer. *Journal of Cleaner Production*, 182, 644-653.
- Farshchi, M. E., Aghdasinia, H. & Khataee, A. 2019. Heterogeneous Fenton reaction for elimination of Acid Yellow 36 in both fluidized-bed and stirred-tank reactors: computational fluid dynamics versus experiments. *Water Research*, 151, 203-214.
- Fu, Q., Wen, L., Zhang, L., Chen, X., Pun, D., Ahmed, A., et al. 2017. Preparation of ice-templated MOF-polymer composite monoliths and their application for wastewater treatment with high capacity and easy recycling. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9, 33979-33988.
- Hinkelmann, K. & Kempthorne, O. 2012. *Design and Analysis of Experiments, Special Designs and Applications*, John Wiley & Sons. New Jersey, USA.
- Khataee, A., Gholami, P. & Sheydaei, M. 2016. Heterogeneous Fenton process by natural pyrite for removal of a textile dye from water: effect of parameters and intermediate identification. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 58, 366-373.
- Kirchon, A., Zhang, P., Li, J., Joseph, E. A., Chen, W. & Zhou, H. C. 2020. Effect of isomorphic metal substitution on the Fenton and Photo-Fenton degradation of methylene blue using Fe-based metal-organic frameworks. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 12, 9292-9299.
- Li, J., Tao, T., Li, X. B., Zuo, J. L., Li, T., Lu, J., et al. 2009. A spectrophotometric method for determination of chemical Oxygen demand using home-made reagents. *Desalination*, 239, 139-145.
- Liu, X., Wang, X. & Kapteijn, F. 2020. Water and metal-organic frameworks: from interaction toward utilization. *Chemical Reviews*, 120, 8303-8377.
- Ma, Y., Wang, L., Ma, J., Wang, H., Zhang, C., Deng, H., et al. 2021. Investigation into the enhanced catalytic oxidation of O-Xylene over MOF-derived Co_3O_4 with different shapes: the role of surface twofold-coordinate lattice oxygen (O_2f). *ACS Catalysis*, 11, 6614-6625.
- Moradi, M., Eslami, A. & Ghanbari, F. 2016. Direct Blue 71 removal by electrocoagulation sludge recycling in photo-Fenton process: response surface modeling and optimization. *Desalination and Water Treatment*, 57, 4659-4670.
- Myers, R. H., Montgomery, D. C. & Anderson-Cook, C. M. 2009. *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*, John Wiley & Sons. New Jersey, USA.
- Peng, D., Zhang, Y., Xu, G., Tian, Y., Ma, D., Zhang, Y., et al. 2020. Synthesis of multilevel structured $\text{MoS}_2@\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}@C$ visible-light-driven photocatalyst derived from MOF-guest polyhedra for cyclohexane oxidation. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8, 6622-6633.



- Pronk, W., Ding, A., Morgenroth, E., Derlon, N., Desmond, P., Burkhardt, M., et al. 2019. Gravity-driven membrane filtration for water and wastewater treatment: a review. *Water Research*, 149, 553-565.
- Sasieekhumar, A., Somanathan, T., Abilarasu, A. & Shanmugam, M. 2017. Visible light induced heterogeneous photo-fenton oxidation of direct blue 71 using mesoporous Fe/KIT-6. *Research Journal of Pharmacy and Technology*, 10, 1455.
- Sjöblom, J., Papadakis, K., Creaser, D. & Odenbrand, C. I. 2005. Use of experimental design in development of a catalyst system. *Catalysis Today*, 100, 243-248.
- Tunç, S., Gürkan, T. & Duman, O. 2012. On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process. *Chemical Engineering Journal*, 181, 431-442.
- Wang, Z., Yin, Q., Gu, M., He, K. & Wu, G. 2018. Enhanced azo dye Reactive Red 2 degradation in anaerobic reactors by dosing conductive material of ferrous oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 357, 226-234.
- Wardrop, D. M. & Myers, R. H. 1990. Some response surface designs for finding optimal conditions. *Journal of Statistical Planning and Inference*, 25, 7-28.
- Yu, M., Wang, J., Tang, L., Feng, C., Liu, H., Zhang, H., et al. 2020. Intimate coupling of photocatalysis and biodegradation for wastewater treatment: mechanisms, recent advances and environmental applications. *Water Research*, 175, 115673.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

