

بررسی و بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی در فرآیند احیاء فوتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی با استفاده از روش طراحی فاکتوریل کامل

محسن حقیقی^۱، فرهاد رحمانی^۲، محمد باقر میران زاده^{۳*} و شیرین افشین^۳

۱- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، ایران

۲- گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران

۳- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی اردبیل، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۹/۸ تاریخ پذیرش: ۹۶/۵/۷

چکیده

فرآیند فوتوکاتالیستی یکی از روش‌های تصفیه نوین می‌باشد که می‌تواند در تصفیه فاضلاب‌های حاوی آلاینده‌های اولویت‌دار مانند کروم شش ظرفیتی بطور موثر مورد استفاده قرار گیرد. لذا، در این مطالعه اثرات پارامترهای عملیاتی مختلف و شرایط بهینه آنها به منظور احیاء کروم شش ظرفیتی در حضور نانوکامپوزیت ZnO/HZSM-5 با استفاده از روش فاکتوریل کامل بررسی شد. در این تحقیق نانوکامپوزیت ZnO/HZSM-5 با روش هیدروترمال-تلقیح سنتز شد. ساختار نانوکامپوزیت و مرفولوژی آن توسط تکنیک‌های XRD، UV/vis و FESEM مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی احیاء فوتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانوکامپوزیت ZnO/HZSM-5 از تکنیک طراحی آزمایش فاکتوریل کامل استفاده شد. اثرات پارامترهای: زمان واکنش، pH، شدت نور UV و غلظت اولیه کروم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تست XRD بیانگر این بود که ساختار نانوکامپوزیت به درستی تشکیل شده و دارای فاز کریستالی می‌باشد، تصاویر FESEM نشان داد که فاز فعال (ZnO) به صورت یکنواختی با اندازه نانومتری در سطح آن پخش شده است. نتایج حاصل از تست فیشر (F-Value) مشخص نمود که غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی تاثیرگذارترین پارامتر بر روی فرآیند می‌باشد. تحت شرایط بهینه (غلظت اولیه کروم ۱۰ mg/L، شدت نور ۱۲۵ W، pH برابر ۵ و زمان واکنش ۶۰ min) راندمان حذف ۹۸/۷۲٪ با مطلوبیت ۰/۹۸۵ برای کروم شش ظرفیتی حاصل شد. در نهایت، آنالیز احتمال نرمال نشان داد که داده‌ها از توزیع نرمالی برخوردار می‌باشند. از این‌رو، روش فاکتوریل کامل می‌تواند به‌عنوان یک روش موثر به منظور بهینه‌سازی شرایط عملیاتی فرآیندهای فوتوکاتالیستی در حذف کروم شش ظرفیتی مورد استفاده قرار گیرد.

کلمات کلیدی: فاکتوریل کامل، ZnO/HZSM-5، کروم شش ظرفیتی، فرآیند فوتوکاتالیستی، طراحی آزمایش.

*مسئول مکاتبات

آدرس الکترونیکی: miranzadehm@ymail.com
شناسه دیجیتال (DOI: 10.22078/pr.2017.2727.2255)

مقدمه

مختلف عملیاتی مانند زمان واکنش، pH، غلظت اولیه آلاینده و غیره در عملکرد سیستم دخیل هستند و می‌توانند راندمان سیستم را تحت تاثیر قرار دهند لذا کاربرد تکنیک‌های طراحی آزمایش مفید و ضروری به نظر می‌رسد [۱۳ و ۱۴]. طراحی آزمایش یکی از بهترین ابزارها برای مطالعه تأثیر پارامترهای عملیاتی فرآیند به‌صورت جداگانه و همچنین اثر متقابل آنها به‌صورت هم‌زمان می‌باشند [۱۵ و ۱۶]. تجزیه و تحلیلی که در آن بتوان بیش از یک پارامتر را مورد ارزیابی قرار داد روش فاکتوریل کامل^۱ نامیده می‌شود. در فاکتوریل کامل چند متغیره، همه پارامترهای اصلی عملیاتی و اثر متقابل آنها با همدیگر مورد مقایسه قرار می‌گیرند [۱۷]. همچنین این روش یک راه‌کار اصولی برای نتیجه‌گیری در مورد متغیرها ارائه می‌دهد و از طرفی امکان تعیین تأثیرگذارترین متغیر در فرآیند را ممکن می‌سازد [۱۸]. مطالعات مختلفی به منظور بررسی و کاربرد روش طراحی آزمایش در فرآیندهای مختلف صورت گرفته است که در این بین می‌توان به کاربرد روش فاکتوریل در حذف فوتوکاتالیستی رنگ از فاضلاب [۱۹]، بهینه‌سازی شرایط حذف فوتوکاتالیستی مس دو ظرفیتی با استفاده از روش فاکتوریل [۲۰]، بهینه‌سازی فرآیند فنتون در حذف دترجنت‌ها از فاضلاب با استفاده از روش تاگوچی [۲۱] و بهینه‌سازی میزان جذب سرب دو ظرفیتی بر روی پوست گردو با استفاده از روش فاکتوریل اشاره کرد [۲۲]. با توجه به تحقیقات انجام شده در این زمینه و کاربرد روش‌های طراحی آزمایش، گزارشی مبنی بر کاربرد روش فاکتوریل کامل به منظور بهینه‌سازی و بررسی اثر پارامترهای عملیاتی مختلف در احیاء فوتوکاتالیستی کروم شش‌ظرفیتی با استفاده از نانوکامپوزیت ZnO/HZSM-5 ارائه نشده است. لذا در این مطالعه، طراحی آزمایش به روش فاکتوریل کامل با توجه به متغیرهای pH

امروزه کروم به‌طور گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف صنعتی مانند: صنایع فلز کاری، چرم‌سازی، صنایع رنگ‌سازی و غیره به‌کار می‌رود [۱]. از این‌رو، مصرف بیش از حد کروم در صنایع مختلف موجب تخلیه مقادیر قابل توجهی از این آلاینده به محیط زیست شده است [۲]. اگرچه حالت‌های اکسیدی مختلفی از کروم وجود دارد ولی تنها کروم سه ظرفیتی و کروم شش‌ظرفیتی قابلیت پایداری در محیط زیست را دارند [۳ و ۴]. در این میان کروم شش‌ظرفیتی به‌عنوان یک عامل سرطان‌زا، ژنوتوکسیک و ایجادکننده اختلالات مزمن نظیر درماتیت و مشکلات تنفسی شناخته شده است. همچنین، این آلاینده به‌دلیل داشتن حلالیت بالا، قابلیت انتقال به آب‌های زیرزمینی و آلوده کردن آنها و در پی آن تهدید پوشش گیاهی و حیاط وحش را دارد [۵]. از این‌رو، کروم شش‌ظرفیتی یک آلاینده اولویت‌دار محسوب می‌شود و تخلیه آن به محیط زیست دارای محدودیت‌های سخت‌گیرانه‌ای می‌باشد [۶]. در مقایسه با کروم شش‌ظرفیتی، کروم سه ظرفیتی حدود ۵۰۰-۱۰۰۰ مرتبه سمیت کمتری دارد و به راحتی در آب‌های خنثی و قلیایی به شکل $\text{Cr}(\text{OH})_3$ رسوب کرده و حذف می‌شود [۷] و [۸]. با توجه به ضرورت تصفیه فاضلاب‌های حاوی کروم شش‌ظرفیتی، روش‌های مختلفی بدین منظور به‌کار گرفته شده است که در این بین می‌توان به فرآیندهای انعقاد و لخته‌سازی [۹]، جذب با کربن فعال [۱۰] و تبادل یونی یا جداسازی غشایی [۱۱] اشاره کرد. اغلب این روش‌ها نیازمند تأسیسات خاص و هزینه‌های نگهداری بالا هستند. از این‌رو، امروزه روش‌های تصفیه فوتوکاتالیستی به‌دلیل قابلیت حذف بالای آلاینده، هزینه پایین و سازگاری با محیط زیست به‌عنوان یک روش پیشرفته به منظور حذف آلاینده‌های اولویت‌دار نظیر کروم شش‌ظرفیتی تلقی می‌شوند [۱۲]. با توجه به اینکه در این فرآیندها پارامترهای

1. Full Factorial

پس از فرآیند تلقیح در دمای 80°C ، نانوکامپوزیت حاصل به مدت ۱۲ hr در دمای 110°C در آون خشک و سپس به مدت ۲ hr در دمای 300°C در کوره کلسینه گردید تا اینکه نانوکامپوزیت مذکور حاصل شود.

فوتوراکتور و واکنش‌های فوتوکاتالیستی

آزمایشات فوتوکاتالیستی درون راکتور شیشه‌ای دو جداره با حجم کاربردی ۱ L که توسط فویل آلومینیومی به منظور جلوگیری از ورود و خروج نور به داخل فوتوراکتور محصور شده بود صورت گرفت. فوتوراکتور با استفاده از لامپ UVA (۲۴ و ۱۲۵ وات) به عنوان منبع تابش نور UV تجهیز شد. لامپ با پوشش کوارتزی داخل محفظه فوتوراکتور قرار گرفت. همچنین، دمای سیستم مورد نظر با استفاده از جریان آب و محفظه خنک کننده در طول فرآیند ثابت نگه داشته شد. در مرحله بعد pH محلول کروم با غلظت اولیه مشخص با استفاده از محلول های ۰/۱ نرمال سولفوریک اسید و سدیم هیدروکسید تنظیم و مقدار ۰/۸ g/L نانوکامپوزیت ZnO/H-ZSM-5 به محلول اضافه گردید و وارد فوتوراکتور شد. قبل از تابش نور UV محلول به مدت ۳۰ min در شرایط تاریکی به منظور به تعادل رسیدن واکنش‌های جذب و واجذب تحت اختلاط مغناطیسی قرار گرفت. در نهایت، پس از سپری شدن زمان تعادل، محلول درون فوتوراکتور تحت تابش نور UV قرار گرفت و در طول فرآیند محلول توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از اتمام زمان واکنش، به منظور جداسازی ذرات نانوکامپوزیت محلول فیلتر شد و برای اندازه‌گیری غلظت کروم باقی‌مانده آماده گردید. غلظت باقی‌مانده کروم شش‌ظرفیتی به روش رنگ‌سنجی (colorimetry)، توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر (آمریکا، HACH) و در طول موج ۵۴۰ nm تعیین گردید.

(۳، ۵ و ۷)، زمان واکنش (۲۰، ۴۰ و ۶۰ min)، شدت نور UV (۲۴ و ۱۲۵ وات) و غلظت اولیه کروم شش‌ظرفیتی (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ mg/L) انجام شد. تأثیر متغیرها به صورت جداگانه و اثرات متقابل آنها به طور هم‌زمان با آنالیز ANOVA مورد بررسی قرار گرفت و تأثیرگذارترین پارامتر تعیین شد. از طرفی، شرایط بهینه فرآیند با استفاده از روش Derringer's desirability function تعیین شد. همچنین به منظور بررسی توزیع نرمال داده‌ها آنالیز احتمال نرمال انجام شد و در نهایت مدل تجربی-ریاضی مناسب برای احیاء کروم شش‌ظرفیتی با استفاده از نانوکامپوزیت ZnO/HZSM-5 ارائه گردید.

مواد و روش

مواد

محلول استوک کروم شش‌ظرفیتی با استفاده از حل کردن پتاسیم دی کرومات ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) در آب دو بار تقطیر تهیه شد. روی استات دو آبه به عنوان منبع نانوذرات ZnO، سدیم آلومینات، سیلیسیک اسید و تتراپروپیل آمونیوم بروماید در سنتز زئولیت HZSM-5 مورد استفاده قرار گرفت. از H_2SO_4 و NaOH به منظور تنظیم pH محلول حاوی کروم شش‌ظرفیتی استفاده شد. از طرفی معرف ۵-۱ دی‌فنیل کاربازاید برای تعیین میزان نهایی کروم شش‌ظرفیتی استفاده شد. کلیه مواد اولیه با گرید آزمایشگاهی و درجه خلوص بالا از شرکت‌های مرک^۱ و سیگما آلدریچ^۲ تهیه شدند.

سنتز نانوکامپوزیت به روش هیدروترمال/تلقیح

زئولیت HZSM-5 با نسبت مولی Si/Al برابر با ۲۲۰ به روش هیدروترمال سنتز شد [۲۳]. برای تهیه نانوکامپوزیت ZnO/HZSM-5، روی اکسید به روش مرسوم تلقیح بر روی زئولیت HZSM-5 نشانده شد. بدین منظور، مقدار ۲ g زئولیت به محلول روی استات با غلظتی مشخص که معادل ۴۰٪ وزنی روی اکسید در محصول نهایی بود، اضافه شد و به مدت ۱ hr در دمای 50°C تحت اختلاط قرار گرفت.

1. Merck

2. Sigma Aldrich

طراحی آزمایش

آنالیز چند متغیره یک ابزار مهم برای به دست آوردن مدل‌های ارزشمند آماری با انتخاب تعداد محدودی از آزمایش‌ها محسوب می‌شود. با تعیین تعداد آزمایش اطلاعات مربوط به اهمیت هر یک از متغیرها و اثر متقابل آنها را می‌توان به صورت کاربردی به دست آورد [۲۴ و ۲۵]. در این تحقیق از نرم‌افزار Minitab 16 به منظور طراحی آزمایش استفاده شد. متغیرهای pH، زمان واکنش، شدت نور UV و غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی به عنوان پارامترهای تأثیرگذار در فرآیند احیاء فوتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی در نظر گرفته شدند. جمعاً ۱۴۴ آزمایش به روش Multilevel Factorial Design با دوبار تکرار طراحی و انجام شد و شرایط عملیاتی در هر آزمایش با توجه به محدوده تعیین شده برای هر متغیر (جدول ۱) تغییر کرد. در نهایت، اطلاعات حاصله براساس آنالیز واریانس تجزیه و تحلیل شد.

نتایج و بحث

تعیین ویژگی‌های نانوکامپوزیت سنتزی

بررسی الگوی XRD نمونه

شکل ۱ الگوی XRD زئولیت HZSM-5 خالص و نانوکامپوزیت ZnO/HZSM-5 سنتزی به روش هیدروترمال/تلقیح را نشان می‌دهد. پیک‌هایی موجود در محدوده 2θ برابر 7.67° ، 8.61° ، 14.7° ، 23.1° ، 23.35° و 23.72° مربوط به فاز کریستالی تتراگونال زئولیت HZSM-5 (JCPDS 00-044-0002) می‌باشد. از طرفی، پیک‌های شاخص روی اکسید و زئولیت HZSM-5 در نمونه نانوکامپوزیت به وضوح

قابل مشاهده می‌باشند. شناسایی ZnO و HZSM-5 به‌عنوان تنها فازهای کریستالی تشکیل شده در نمونه ZnO/HZSM-5، صحت سنتز این نانوکامپوزیت را تأیید می‌کند. از طرفی، الگوی ثبت شده برای نمونه نانوکامپوزیت سنتزی به وضوح نشان داد که با افزودن ZnO به‌عنوان فاز فعال فوتوکاتالیستی تغییری در ساختار HZSM-5 به‌عنوان پایه ایجاد نشد. وجود پیک‌های تیز و کشیده در الگوی ثبت شده برای نانوکامپوزیت سنتزی اثباتی برای بلورینگی بالای آن می‌باشد.

بررسی تصویرهای FESEM

ریخت‌شناسی و ویژگی‌های سطح نانوکامپوزیت سنتزی با روش FESEM بررسی شد، که در شکل ۲ نتایج به دست آمده از این روش ارائه شده است. نتایج حاصله در دو مقیاس $1\ \mu\text{m}$ و $500\ \text{nm}$ بزرگ‌نمایی شده است. با توجه به تصاویر نخستین نکته‌ای که قابل مشاهده می‌باشد نانومتری بودن ذرات در نمونه سنتزی می‌باشد. با توجه به تصاویر نانوکامپوزیت سنتزی می‌توان مشاهده کرد که ذرات ریز و یکنواختی از ZnO در سطح نانوکامپوزیت تشکیل شده است. این ریز بودن ذرات و پراکندگی مناسب آنها روی سطح نانوکامپوزیت می‌تواند به دسترسی بیشتر فاز فعال و در نتیجه عملکرد بهتر در فرآیند منجر شود.

بررسی الگوی UV/vis برای نانوکامپوزیت سنتزی

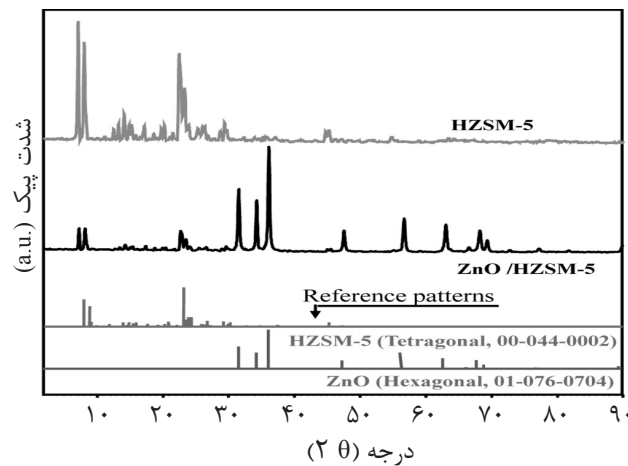
ZnO/HZSM-5

طیف‌های جذب UV-vis، نمونه‌های HZSM-5، ZnO خالص و نانوکامپوزیت سنتزی ZnO/HZSM-5 در شکل ۳ نشان داده شده است.

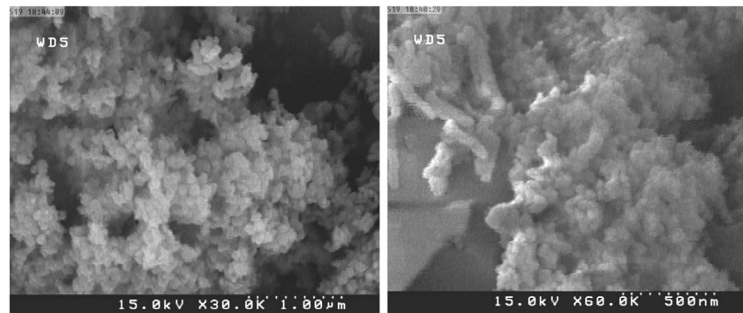
جدول ۱ اطلاعات مربوط به طراحی آزمایش با استفاده از روش فاکتوریل کامل چندسطحی

متغیر	واحد اندازه‌گیری	تعداد سطوح	مقادیر متغیر
شدت نور UV	W	۲	۱۲۵، ۲۴
زمان واکنش	min	۳	۶۰، ۴۰، ۲۰
pH	-	۳	۷ و ۵، ۳
غلظت اولیه کروم	mg/L	۴	۴۰ و ۳۰، ۲۰، ۱۰

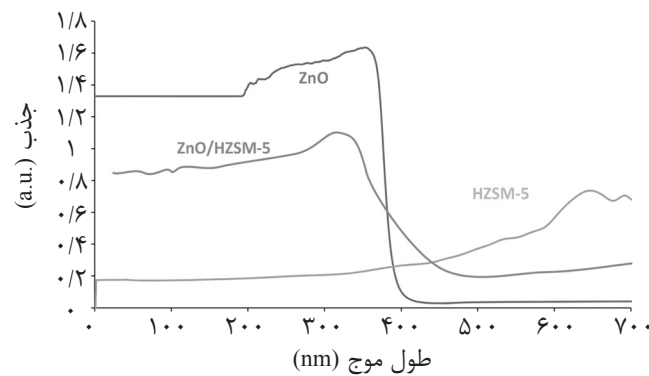
۲: تعداد بلوک‌های کلی ۱: تعداد بلوک‌های پایه ۲: دفعات تکرار آزمایش‌ها ۴: تعداد متغیرها
۱۴۴: تعداد کل آزمایش‌ها ۷۲: تعداد آزمایش‌های اصلی



شکل ۱ الگوی XRD مربوط به زئولیت HZSM-5 خالص و نانوکامپوزیت ZnO/HZSM-5



شکل ۲ ریزنگارهای مربوط به آنالیز FESEM مربوط به نانوکامپوزیت ZnO/HZSM-5



شکل ۳ الگوی UV/vis مربوط به نانوکامپوزیت ZnO/HZSM-5

نانوکامپوزیت سنتزی نسبت به ZnO خالص را به اثر تدریجی^۲ می‌توان مرتبط دانست که به دلیل کاهش اندازه خوشه‌های ZnO و همچنین کاهش کلوخه‌ها در طول فرآیند توزیع ZnO روی سطح زئولیت می‌باشد.

جذب نور در نمونه HZSM-5، بسیار ناچیز بوده و نشانگر نور سفید می‌باشد. لبه‌های جذب در نانوکامپوزیت سنتزی در مقایسه با ZnO خالص با طول موج جذب در حدود 400 nm با یک جابه‌جایی آبی^۱، طول موج جذب کوتاه‌تری در حدود 350 nm را از خود نشان می‌دهد. این شیفت در ناحیه جذب به سمت طول موج کوتاه‌تر برای

1. Blue Shift
2. Quantization Effect

تحلیل آنالیز واریانس داده‌های تجربی (ANOVA)

روش فاکتوریل کامل به منظور برقراری ارتباط بین پاسخ واکنش (میزان احیاء کروم شش ظرفیتی) و سایر فاکتورهای عملیاتی (شدت نور UV (A)، زمان واکنش (B)، pH (C) و غلظت اولیه کروم (D)) به کار برده شد. با استفاده از این روش تعداد آزمایش‌ها به منظور دستیابی به مقدار بهینه هر یک از متغیرها محدود و هدفمند می‌شود و امکان ترکیب هم‌زمان متغیرها در چندین سطح مختلف فراهم می‌شود. از طرفی به منظور بررسی و تعیین تأثیرگذارترین پارامتر در فرآیند احیاء فوتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی و همچنین بررسی تأثیر هم‌زمان پارامترهای عملیاتی در فرآیند از آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده شد. در این آنالیز درجه آزادی (DF)، مجموع مربعات (seq SS)، میانگین مربعات (adj MS)، سطح معنی داری (P-value) و آزمون فیشر (F-Value) تعیین شده اند که نتایج مربوطه در جدول ۲ نشان داده شده است. با فرض سطح اطمینان ۹۵٪ میزان بحرانی F-values که براساس آن میزان تأثیر هر یک از متغیرها و همچنین اثر متقابل بین آنها در فرآیند تعیین می‌شود به ترتیب برای $F_{0.05,2,9} = 4.26$ و $F_{0.05,4,9} = 3.63$ می‌باشد [۲۶]. نتایج حاصل از آنالیز ANOVA نشان داد که پارامترهای اصلی عملیاتی (زمان واکنش، pH، غلظت اولیه کروم و شدت نور UV) و اثر متقابل بعضی از پارامترها به‌طور هم‌زمان کاملاً معنی‌دار می‌باشند ($P \leq 0.05$). سطح معنی داری (P-value) مهم‌ترین نقش را در تعیین اینکه اثر متقابل متغیرها معنی‌دار می‌باشد یا نه ایفا می‌کند، همچنین هرچه قدر مقدار P کوچک‌تر باشد مقدار معنی‌داری متغیر بالا می‌باشد [۲۷ و ۲۸]. از طرفی میزان F در همه پارامترهای اصلی و همچنین اثر متقابل میان آنها به‌طور قابل ملاحظه‌ای از مقادیر ذکر شده برای F-Value با سطح اطمینان ۹۵٪ بزرگ‌تر می‌باشد، این بدان معنی است که واریانس هر متغیر و اثر متقابل آنها در مقایسه با واریانس خطا

معنی‌دار می‌باشند و همه آنها برروی احیاء کروم شش ظرفیتی به‌عنوان پاسخ نقش مهمی را ایفا می‌کنند. افزون بر این ضریب همبستگی ($R^2(\text{adj})$) ۹۸/۵٪ در مورد احیاء کروم بسیار بالا است و این امر کاملاً تناسب مدل آماری را تایید می‌کند. میزان F-Values مشخص کرد تأثیر پارامترهای مختلف برروی فرآیند از توالی زیر پیروی می‌کند: غلظت اولیه $\text{pH} < \text{زمان واکنش} < \text{شدت نور UV}$. از این‌رو، غلظت اولیه کروم با $F = 655/7$ تأثیرگذارترین عامل در فرآیند احیاء فوتوکاتالیستی کروم می‌باشد. در نهایت مدل ریاضی متناسب با داده‌ها پیشنهاد شد و مقدار $P\text{-Value} (\leq 0.05)$ و $F\text{-value} (94/93)$ مشخص کرد که مدل پیشنهادی کاملاً متناسب بوده و معنی‌دار می‌باشد.

تأثیر پارامترهای اصلی و اثر متقابل آنها

تأثیر غلظت اولیه کروم

تأثیر غلظت اولیه کروم برروی فرآیند مذکور در محدوده ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ mg/L بررسی شد (شکل ۴). راندمان فرآیند احیاء فوتوکاتالیستی با افزایش غلظت اولیه کروم به‌طور چشم‌گیری کاهش یافت. این کاهش راندمان را می‌توان به مقدار ناکافی الکترون تولیدی توسط نانوکامپوزیت در حضور غلظت بالای کروم شش ظرفیتی نسبت داد. از آنجایی که مقدار نانوکامپوزیت در طول فرآیند ثابت می‌باشد (0.18 g/L)، با افزایش غلظت کروم قدرت نفوذ نور UV به‌دلیل ایجاد رنگ در محلول کاهش یافته و در نتیجه فوتون کمتری به سطح نانوکامپوزیت رسیده و تولید فوتوالکترون کمتر شده و در نهایت راندمان احیاء کاهش می‌یابد [۲۹]. از طرفی در غلظت‌های پایین میزان سایت‌های فعال در دسترس برای جذب یون‌های کروم بیشتر می‌باشد و این امر موجب می‌شود کروم سریعاً در سطح نانوکامپوزیت جذب شده و فرآیند احیاء تسهیل گردد [۳۰]. این نتایج با یافته‌های Y. Ku و همکارانش کاملاً مطابقت دارد [۳۱].

جدول ۲ آنالیز واریانس پارامترهای عملیاتی در احیاء فوتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی

منابع واریانس	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F_0 (آزمون فیشر)	P-value (سطح معنی داری)
A	۱	۱۹۹۶/۹۱	۱۹۹۶/۹۱	۲۷۳/۹۲	۰/۰۰۰
B	۲	۷۵۰۵/۹۰	۳۷۵۲/۹۵	۵۱۴/۷۹	۰/۰۰۰
C	۲	۷۶۳۸/۵۳	۳۸۱۹/۲۷	۵۲۳/۸۹	۰/۰۰۰
D	۳	۱۴۳۴۰/۶۶	۴۷۸۰/۲۲	۶۵۵/۷۰	۰/۰۰۰
A.B	۲	۲۰۳/۹۴	۱۰۱/۹۷	۱۳/۹۹	۰/۰۰۱
A.C	۲	۲۰۳/۶۳	۱۰۱/۸۲	۱۳/۹۷	۰/۰۰۱
A.D	۳	۱۵۶/۶۵	۵۲/۲۲	۷/۱۶	۰/۰۰۵
B.C	۴	۱۲۱۶/۸۷	۳۰۴/۲۲	۴۱/۷۳	۰/۰۰۰
B.D	۶	۴۱۲/۱۳	۶۸/۶۹	۹/۴۲	۰/۰۰۱
C.D	۶	۴۶۷/۳۵	۷۷/۸۹	۱۰/۶۸	۰/۰۰۰
A.B.C	۴	۱۱۶/۴۴	۲۹/۱۱	۳/۹۹	۰/۰۲۸
A.B.D	۶	۱۳/۷۷	۲/۳۰	۰/۳۱	۰/۰۹۱۷
A.C.D	۶	۱۱/۲۹	۲۱/۸۸	۳/۰۰	۰/۰۵۰
B.C.D	۱۲	۷۸/۲۹	۶/۵۲	۰/۸۹	۰/۵۷۵
خطا	۱۲	۸۷/۴۸	۷/۲۹		
مجموع	۷۱	۳۴۵۶۹/۸۵			
انحراف معیار ۲/۷۰۰۴		ضریب تعیین R^2 ٪ ۹۹/۷۵		R^2 (تعدیل شده) ٪ ۹۸/۵۰	

اطلاعات مربوط به مدل آماری

$Y = 31/2886 + 0/15438 A + 1/35117 B - 1/68329 C - 0/82962 D + 0/0417853 AB - 0/13717 AC -$
 $0/0471543 AD - 0/115274 BC - 0/119687 BD + 0/0588034 CD - 0/00437809 ABC + 0/00454373 ACD$
 $5/37149 =$ انحراف معیار $R^2 = 99/75\%$ R^2 (تعدیل شده) = $94/07\%$

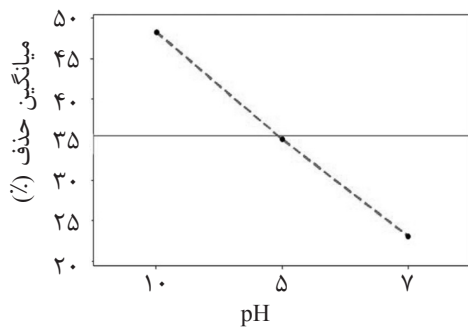
آنالیز واریانس مدل پیشنهادی

منابع واریانس	درجه آزادی	مجموع مربعات	میانگین مربعات	F_0 (آزمون فیشر)	P-value (سطح معنی داری)
رگرسیون	۱۲	۳۲۸۶۷/۵	۲۷۳۸/۹۶	۹۴/۹۲۸۳	۰/۰۰۰
خطا	۵۹	۱۷۰۲/۳	۲۸/۸۵		
مجموع	۷۱	۳۴۵۶۹/۸			

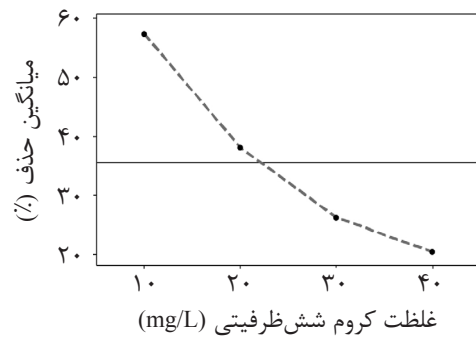
تاثیر pH

نشان می‌دهند که میزان احیاء فوتوکاتالیستی کروم در pH پایین بسیار چشم‌گیر می‌باشد. به طوری که در pH برابر ۳ و با گذشت زمان ۶۰ min راندمان تقریباً ۱۰۰٪ مشاهده شد.

میزان pH محلول یکی از مهم‌ترین پارامترهای کنترلی در فرآیندهای احیاء فوتوکاتالیستی به حساب می‌آید. شکل ۵ تاثیر pH را نشان می‌دهد. این نتایج



شکل ۵ نمودار تاثیر تغییرات pH بر روی فرآیند حذف کروم شش ظرفیتی



شکل ۴ نمودار تاثیر تغییرات غلظت اولیه کروم بر روی فرآیند حذف کروم شش ظرفیتی

بیشتر تولید می‌شود و برانگیختگی الکترون‌ها و در نتیجه الکترون‌گیری کروم شش ظرفیتی و احیاء آن به کروم سه ظرفیتی تسهیل می‌شود [۳۵]. همچنین، افزایش راندمان با افزایش زمان واکنش را می‌توان به افزایش تعداد فوتوالکترون‌های در دسترس کروم شش ظرفیتی برای احیاء شدن به کروم سه ظرفیتی با گذشت زمان نسبت داد [۳۶].

اثر متقابل پارامترهای اصلی

اثر متقابل پارامترها به صورت هم زمان در شکل ۷ ارائه شده است. با توجه به نمودارهای مربوطه می‌توان مشاهده کرد که در شرایطی که پارامترهای زمان و pH به عنوان متغیر و سایر پارامترها ثابت در نظر گرفته می‌شود pH نسبت به زمان واکنش فرآیند را بیشتر تحت تاثیر قرار می‌دهد. از طرفی، طبق نمودارها غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی نسبت به شدت نور UV تاثیر قابل توجه تری بر روی فرآیند ایفا می‌کند. همچنین، به وضوح می‌توان مشاهده کرد اثر متقابل pH و زمان واکنش مهم ترین نقش را در طول فرآیند احیاء کروم ایفا می‌کند. این یافته‌ها با نتایج حاصل از آنالیز ANOVA کاملاً مطابقت دارد.

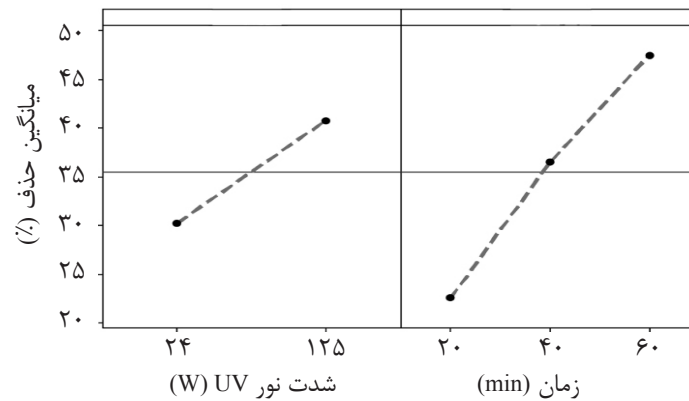
تعیین شرایط بهینه فرآیند احیاء فوتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی

به منظور دستیابی به حداکثر میزان احیاء فوتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانوکامپوزیت ZnO/HZSM-5 شرایط بهینه برای این فرآیند تعیین شد.

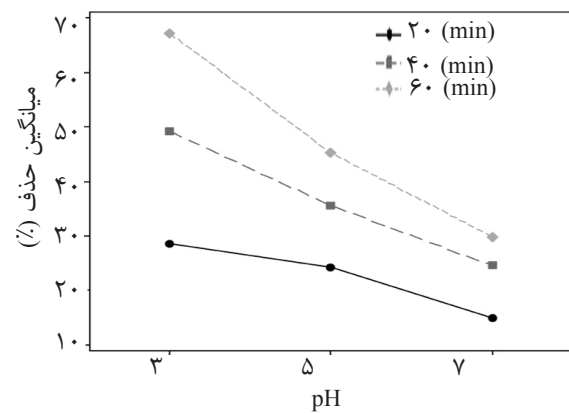
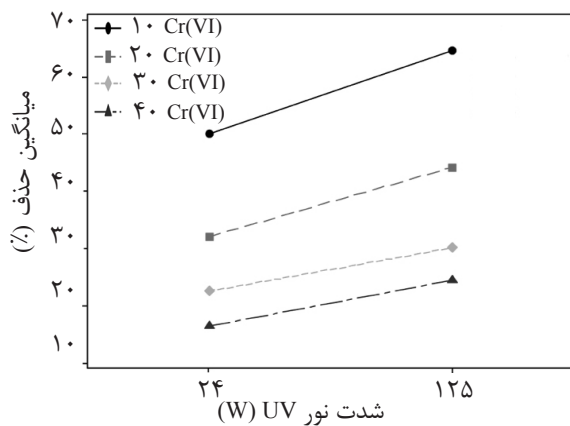
این پدیده به دلایل مختلفی می‌تواند رخ دهد که در این بین می‌توان به این امر اشاره کرد که سطح انرژی باند هدایت (ECB) نانوکامپوزیت و پتانسیل احیاء کروم شش ظرفیتی (E0 Cr(VI)/Cr(III)) هر دو به مقدار pH وابسته هستند. از این رو با کاهش pH میزان انرژی باند نانوکامپوزیت افزایش یافته و در نتیجه راندمان حذف افزایش می‌یابد و برعکس [۳۲]. همچنین در محلول‌های اسیدی پروتون‌ها بر روی سطح فوتوکاتالیست جذب می‌شوند و در نتیجه می‌توانند الکترون‌های تولیدی را به شکل H_{ads} در باند هدایت تسخیر کنند که قابلیت احیاء یون‌های کروم شش ظرفیتی را دارند [۳۳]. در pH‌های بالا تغییرات پتانسیل‌ها، یونیزاسیون و فقدان H^+ ، احیاء فوتوکاتالیستی کروم را تقریباً غیرعملی می‌سازد. این ادعا با نتایج Maria و همکارانش همخوانی دارد [۳۴].

تاثیر شدت نور UV و زمان واکنش

شکل ۶ تاثیر شدت نور و زمان واکنش را در فرآیند احیاء کروم نشان می‌دهد. همان‌طور که می‌توان مشاهده کرد با افزایش زمان واکنش و شدت نور UV راندمان فرآیند افزایش می‌یابد. نور UV فوتون‌های مورد نیاز برای برانگیختگی و انتقال الکترون‌ها از باند ظرفیت به باند هدایت را تولید می‌کند. از طرفی، انرژی فوتون‌ها به طول موج آنها بستگی دارد و از همین رو به‌طور کلی انرژی یک فرآیند فوتوکاتالیستی به شدت نور بستگی دارد. از این رو، با افزایش شدت نور فوتون‌هایی با انرژی



شکل ۶ نمودار تاثیر تغییرات شدت نور UV و زمان واکنش بر روی فرآیند حذف کروم شش ظرفیتی



شکل ۷ نمودار بررسی اثر متقابل پارامترها بر روی فرآیند حذف کروم شش ظرفیتی، (الف) تاثیر متقابل pH و زمان واکنش، (ب) تاثیر متقابل شدت نور UV و غلظت کروم شش ظرفیتی

زمان واکنش ۶۰ min) میزان حذف کروم برابر با ۹۸/۷۲٪ می‌باشد که در این شرایط میزان مطلوبیت (Desirability) برابر با ۰/۹۸۵ می‌باشد.

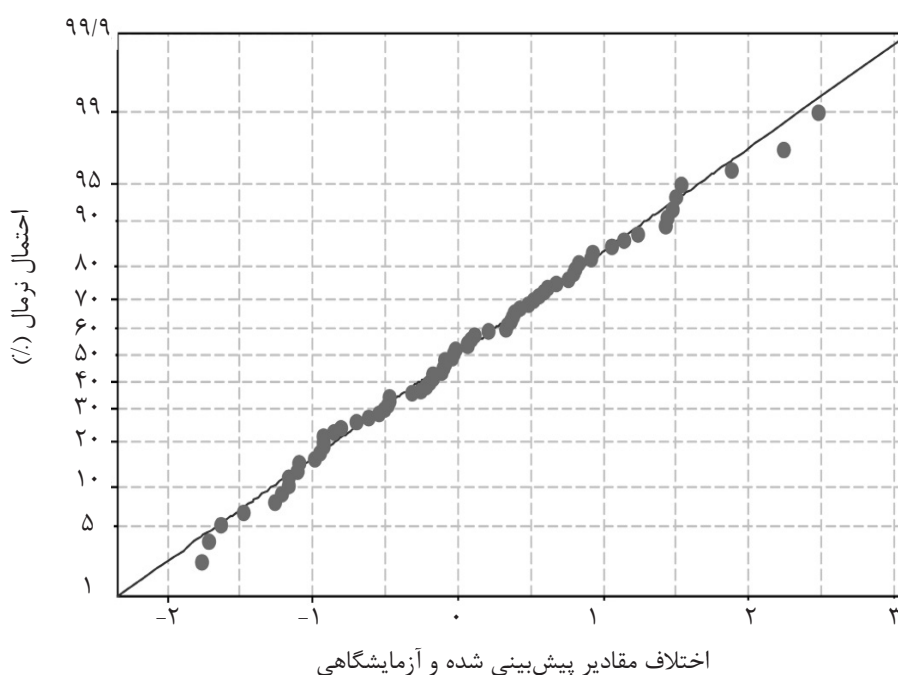
احتمال نرمال

در آنالیز آماری داده‌های تجربی بررسی اینکه داده‌ها از توزیع نرمال برخوردار می‌باشند، ضروری است. در توزیع نرمال نقاط مربوط به داده‌ها بسیار نزدیک به یکدیگر و پیرو خط راست به صورت نزولی می‌باشند [۳۸ و ۳۹]. برای تعیین اینکه آیا داده‌ها به طور نرمال توزیع شده اند یا نه، نمودار احتمال نرمال در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به نمودار مربوطه کاملاً آشکار است که داده‌های تجربی مربوط به احیاء فوتوکاتالیستی کروم در حضور نانوکامپوزیت ZnO/HZSM-5 به صورت معقولی دارای توزیع نرمال می‌باشند.

از این‌رو، از روش Derringer's desirability function برای تعیین مقدار بهینه متغیرهای مستقل استفاده شد. در روش ذکر شده محدوده عملکرد در بازه ۰ تا ۱ مورد بررسی قرار می‌گیرد که عدد ۰ نشانگر شرایط نامطلوب و عدد ۱ نشانگر شرایط کاملاً مطلوب و بهینه از نظر عملیاتی می‌باشد [۳۷]. برای بهینه کردن فرآیند احیاء فوتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی پارامترهای اصلی فرآیند از جمله: غلظت اولیه کروم شش ظرفیتی در ۴ سطح (به ترتیب ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ mg/L)، pH در ۳ سطح (به ترتیب ۳، ۵ و ۷)، زمان واکنش در ۳ سطح (به ترتیب ۲۰، ۴۰ و ۶۰) و شدت نور UV در ۲ سطح (به ترتیب ۲۴ و ۱۲۵ W) برای حداکثر مطلوبیت مورد بررسی قرار گرفت. نتایج (جدول ۳) نشان داد که در شرایط بهینه (غلظت اولیه کروم ۱۰ mg/L، شدت نور ۱۲۵ W، pH برابر ۵ و

جدول ۳ بررسی شرایط بهینه‌ی احیاء کروم شش ظرفیتی با استفاده از نانوکامپوزیت ZnO/HZSM-5

آزمایش	غلظت کروم (mg/L)	میزان pH	زمان واکنش (min)	شدت نور UV (وات)	راندمان حذف (%)	میزان مطلوبیت
۱	۱۰	۵	۶۰	۱۲۵	۹۸/۷۲	۰/۹۸۵
۲	۴۰	۷	۲۰	۲۴	۶۱/۵۳	۰/۶۷۴
۳	۳۰	۳	۴۰	۱۲۵	۵۰/۷	۰/۵۳۲
۴	۲۰	۳	۲۰	۲۴	۳۰	۰/۲۶۱



شکل ۸ نمودار مربوط به احتمال نرمال داده‌های تجربی در فرآیند احیاء فوتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی.

افزایش می‌یابد. همچنین، مشاهده شد افزایش pH و غلظت اولیه کروم موجب کاهش چشم‌گیر راندمان می‌شود. نتایج حاصل از آنالیز ANOVA نشان داد که غلظت اولیه کروم ($F=۶۵۵/۷$) و اثر متقابل زمان واکنش و pH ($F=۴۱/۷۳$) اثر قابل توجهی نسبت به سایر متغیرها و اثرات متقابل آنها در فرآیند از خود نشان می‌دهند. از طرفی، نتایج P-value (۰/۰۰۰) و F (۹۴/۹۲۸۳) نشان داد مدل پیشنهادی برای احیاء کروم شش ظرفیتی کاملاً متناسب و معنی‌دار می‌باشد. تحت شرایط بهینه راندمان حذف ۹۸/۷۲٪

نتیجه‌گیری

این مطالعه اثربخشی قابل توجه نانوکامپوزیت ZnO/HZSM-5 را در احیاء فوتوکاتالیستی کروم شش ظرفیتی نشان داد. تکنیک‌های XRD، UV/vis و FESEM صحت ساختار و نانومتریک بودن نانوکامپوزیت را تایید کردند. روش فاکتوریل کامل چندسطحی برای بررسی پارامترهای تأثیرگذار فرآیند به صورت جدا و هم‌زمان به کار گرفته شد. نتایج حاصل و آنالیزهای آماری مشخص کرد که با افزایش زمان واکنش و شدت نور UV راندمان فرآیند

علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی کاشان، و حمایت‌های علمی دانشگاه کردستان و نیز از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به خاطر حمایت مالی از این تحقیق و فراهم نمودن امکانات لازم تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

با میزان مطلوبیت ۰/۹۸۵ حاصل شد. در نهایت، نتایج تأیید کرد که روش فاکتوریل کامل می‌تواند در عملکرد موثر فرآیند فوتوکاتالیستی و تعیین شرایط بهینه فرآیند مذکور نقش اساسی ایفا کند.

تشکر و قدردانی

از معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه

مراجع

- [1]. Liu J., Huang K., Xie K., Yang Y. and Liu H., "An ecological new Approach for treating cr (vi)-containing industrial wastewater: photochemical reduction," Water Res., Vol. 93, pp. 187-94, 2016.
- [2]. Malaviya P. and Singh A., "Physicochemical technologies for remediation of chromium-containing waters and wastewaters," Crit Rev Environ Sci Technol., Vol. 41(12), pp. 1111-1172, 2011.
- [3]. Schlautman M. A. and Han I., "Effects of pH and dissolved oxygen on the reduction of hexavalent chromium by dissolved ferrous iron in poorly buffered aqueous systems," Water Res., Vol. 35(6), pp. 1534-1546, 2001.
- [4]. Xie K., Huang K., Xu L., Yu P., Yang L. and Liu H., "Three-liquid-phase extraction and separation of Ti (iv), Fe (iii), and mg (ii)," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 50(10), pp. 6362-6368, 2011.
- [5]. Mohapatra P., Samantaray S. K. and Parida K., "Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over sulphate modified titania," J. Photochem Photobiol A Chem., Vol. 170(2), pp. 189-194, 2005,
- [6]. Park D., Lim S. R., Yun Y. S. and Park J. M., "Reliable evidences that the removal mechanism of hexavalent chromium by natural biomaterials is adsorption-coupled reduction," Chemosphere. Vol. 70 (2), pp. 298-305, 2007.
- [7]. Costa M., "Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water," Toxicol. Appl. Pharmacol., Vol. 188(1), pp. 1-5, 2003.
- [8]. Loyaux Lawniczak S., Lecomte P. and Ehrhardt J. J., "Behavior of hexavalent chromium in a polluted groundwater: redox processes and immobilization in soils," Environ. Sci. Technol., Vol. 35(7), pp. 1350-1357, 2001.
- [9]. Wang X., Pehkonen S. and Ray A. K., "Removal of aqueous cr (vi) by a combination of photocatalytic reduction and coprecipitation," Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 43(7), pp. 1665-1672, 2004.
- [10]. Jung C., Heo J., Han J., Her N., Lee S. J., Oh J., "Hexavalent chromium removal by various adsorbents: powdered activated carbon, chitosan, and single/multi-walled carbon nanotubes," Sep. Purif. Technol., Vol. 106, pp. 63-71, 2013.
- [11]. Shi T., Wang Z., Liu Y., Jia S. and Changming D., "Removal of hexavalent chromium from aqueous solutions by d301, d314 and d354 anion-exchange resins," J. Hazard. Mater., Vol. 161(2), pp. 900-906, 2009.
- [12]. Athanasekou C., Romanos G. E., Papageorgiou S., Manolis G., Katsaros F. and Falaras P., "Photocatalytic degradation of hexavalent chromium emerging contaminant via advanced titanium dioxide nanostructures," Chem. Eng. J., Vol. 38, pp. 171-180, 2017.
- [13]. Mosteo R., Ormad P., Mozas E., Sarasa J. and Ovelleiro J. L., "Factorial experimental design of winery

- wastewater treatment by heterogeneous photo-fenton process," Water Res., Vol. 40(8), pp. 1561-1568, 2006.
- [14]. Sakkas V. A., Islam M. A., Stalikas C. and Albanis T. A., "Photocatalytic degradation using design of experiments: a review and example of the congo red degradation," J. Hazard. Mater., Vol. 175(1), pp. 33-44, 2010.
- [15]. Carmona MER, da Silva MAP, Leite SGF., "Biosorption of chromium using factorial experimental design," Process Biochem., Vol. 40(2), pp. 779-788, 2005.
- [16]. Ravikumar K., Krishnan S., Ramalingam S. and Balu K., "Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using a novel adsorbent," Dyes Pigm., Vol. 72(1), pp. 66-74, 2007.
- [17]. Safa Y. and Bhatti H. N., "Adsorptive removal of direct textile dyes by low cost agricultural waste: application of factorial design analysis," Chem. Eng. J., Vol. 167(1), pp. 35-41, 2011.
- [18]. Montgomery D., "Design and analysis of experiments fifth edition," By John Wiley & Sons. 5th ed., 2001.
- [19]. Fernandez J., Kiwi J., Lizama C., Freer J., Baeza J. and Mansilla H., "Factorial experimental design of orange ii photocatalytic discolouration," J. Photochem Photobiol A Chem., Vol. 151(1), pp. 213-219, 2002.
- [20]. Yeber M. C., Soto C., Riveros R., Navarrete J. and Vidal G., "Optimization by factorial design of copper (ii) and toxicity removal using a photocatalytic process with TiO₂ as semiconductor". Chem. Eng. J., Vol. 152(1), pp. 14-19, 2009.
- [21]. Khorsandi H., Mohammadi A., Kariminejad F., Haghghi M., Karimzadeh S., Khorsandi J. and Aghapour A., "Optimizing linear alkyl benzene sulfonate removal using fenton oxidation process in taguchi method," J. Water Chem. Technol., Vol. 38, Issue 5, pp. 266-272, 2016.
- [22]. Saadat S. and Karimi Jashni A., "Optimization of pb (ii) adsorption onto modified walnut shells using factorial design and simplex methodologies," Chem. Eng. J., Vol. 173(3), pp. 743-749, 2011.
- [23]. Sadeghi S., Haghghi M. and Estifae P., "Methanol to clean gasoline over nanostructured cuo-zno/hzsm-5 catalyst: influence of conventional and ultrasound assisted co-impregnation synthesis on catalytic properties and performance," J. Nat. Gas Sci. Eng., Vol. 24, pp. 302-310, 2015.
- [24]. Pérez M., Torrades F., Peral J., Lizama C., Bravo C., Casas S., Freer J. and Héctor D. Mansilla, "Multivariate approach to photocatalytic degradation of a cellulose bleaching effluent," Appl. Catal., B, Vol. 33(2), pp. 89-96, 2001.
- [25]. Arenas LT, Lima EC, dos Santos AA, Vaggetti JC, Costa TM, Benvenuto EV., "Use of statistical design of experiments to evaluate the sorption capacity of 1, 4-diazoniabicyclo [2.2. 2] octane/silica chloride for cr (vi) adsorption," Colloids Surf., A, Vol. 297(1), pp. 240-248, 2007.
- [26]. Hosseini S, Taghizadeh M, Eliassi A., "Optimization of hydrothermal synthesis of h-zsm-5 zeolite for dehydration of methanol to dimethyl ether using full factorial design," J. Nat. Gas Chem., Vol. 21(3), pp.344-351, 2012.
- [27]. Ravikumar K, Ramalingam S, Krishnan S, Balu K., "Application of response surface methodology to optimize the process variables for reactive red and acid brown dye removal using a novel adsorbent". Dyes Pigm., Vol. 70(1), pp. 18-26, 2006.

- [28]. Zulkali M, Ahmad A, Norulakmal N. *Oryza sativa* L., "Husk as heavy metal adsorbent: optimization with lead as model solution," *Bioresour. Technol.*, Vol. 97(1), pp. 21-25, 2006.
- [29]. Djellabi R, Ghorab M., "Photoreduction of toxic chromium using TiO_2 -immobilized under natural sunlight: effects of some hole scavengers and process parameters," *Desalin. Water Treat.*, Vol. 55(7), pp. 1900-1907, 2015.
- [30]. Dubey SP, Gopal K., "Adsorption of chromium (vi) on low cost adsorbents derived from agricultural waste material: a comparative study," *J. Hazard. Mater.*, Vol. 145(3), pp. 465-470, 2007.
- [31]. Ku Y, Jung I-L., "Photocatalytic reduction of cr (vi) in aqueous solutions by uv irradiation with the presence of titanium dioxide," *Water Res.*, Vol. 35(1), pp. 135-142, 2001.
- [32]. Aarthi T, Madras G., "Photocatalytic reduction of metals in presence of combustion synthesized Nano- TiO_2 ," *Catal. Commun.*, Vol. 9(5), pp. 630-634, 2008.
- [33]. Zhang F, Jin R, Chen J, Shao C, Gao W, Li L. and Guan N., "High photocatalytic activity and selectivity for nitrogen in nitrate reduction on Ag/TiO_2 catalyst with fine silver clusters," *J. Catal.*, Vol. 232, Issue 2, pp. 424-431, 2005.
- [34]. Valari M., Antoniadis A., Mantzavinos D. and Poullos I., "Photocatalytic reduction of Cr (VI) over titania suspensions," *Catal. Today.*, Vol. 252, pp. 190-194, 2015.
- [35]. Chakrabarti S. and Dutta B. K., "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using zno as semiconductor catalyst". *J. Hazard. Mater.*, Vol. 112, Issue 3, pp. 269-278, 2004.
- [36]. Moussavi G., Jiani F. and Shekoohiyan S., "Advanced reduction of cr (vi) in real chrome-plating wastewater using a vuv photoreactor: batch and continuous-flow experiments," *Sep. Purif. Technol.*, Vol. 151, pp. 218-224, 2015.
- [37]. Awotwe-Otoo D., Agarabi C., Faustino P. J., Habib M. J., Lee S., Khan M. A. and Shah R. B., "Application of quality by design elements for the development and optimization of an analytical method for protamine sulfate," *J. Pharm. Biomed. Anal.*, Vol. 62, pp. 61-67, 2012.
38. Antony J., "Design of experiments for engineers and scientists," Elsevier, 2014.
39. Ponnusami V., Krithika V., Madhuram R. and Srivastava S. N., "Biosorption of reactive dye using acid-treated rice husk: factorial design analysis," *J. Hazard. Mater.*, Vol. 142, Issue 1, pp. 397-403, 2007.