مقاله پژوهشی
مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان
دوره ۱۵، اسفند ۱۳۹۵، ۱۱۰۶-۱۰۹۵

حذف رنگ متیلن‌بلو از فاضلاب صنایع نساجی در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری با کاتالیست نوظهور پامیس اصلاح‌شده با نیترات منیزیم

قربان عسگری[۱]، سمیه اکبری[۲]، جواد فردمال[۳]، حلیمه الماسی[۴]، زهرا دارایی[۵]

دریافت مقاله: ۹۵/۲/۱۲ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۵/۱۰/۱۲ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۵/۱۱/۹ پذیرش مقاله: ۹۵/۱۱/۳۰

چکیده

زمینه و هدف: رنگ‌های شیمیایی مورداستفاده در فاضلاب نساجی، علاوه بر پیامدهای زیست‌محیطی، دارای اثرات سرطان‌زایی و جهش‌زایی نیز می‌باشند. متیلن‌بلو اثرات مضری بر موجودات زنده در مدت زمان کوتاه مواجهه دارد. هدف از این مطالعه بهینه‌سازی حذف رنگ متیلن‌بلو با استفاده از فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری از فاضلاب صنایع نساجی با استفاده از پامیس اصلاح‌شده با نیترات منیزیم با بهره‌گیری از مدل آماری Taguchi بود.

مواد و روش‌ها: این مطالعه از نوع آزمایشگاهی بود که در یک راکتور ازن‌زنی ناپیوسته صورت گرفت. پامیس با الک استاندارد ASTM (American Society for Testing and Materials) با مش ۷۰ دانه‌بندی گردید و اصلاح آن با نیترات منیزیم صورت گرفت. تأثیر ۴ پارامتر شامل زمان واکنش، غلظت اولیه آلاینده، دوز جاذب و pH اولیه در ۴ سطح مختلف به کمک طرح ماتریکس ترکیبی L-16 روش Taguchi مورد بررسی قرار گرفت. غلظت باقی‌مانده آلاینده با استفاده از اسپکتروفتومتر در طول موج ۶۶۳ نانومتر قرائت گردید. آنالیز داده‌ها بر اساس آنالیز واریانس یک‌طرفه و محاسبه میزان S/N (signal -to-noise) انجام شد.

یافته‌ها: طبق نتایج حاصل از آنالیز داده‌ها، شرایط بهینه حذف رنگ متیلن‌بلو در زمان تماس ۱۵ دقیقه، pH برابر ۱۰، غلظت اولیه آلاینده ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و دوز کاتالیزور برابر ۰/۷ گرم بر لیتر به دست آمد. در این شرایط راندمان حذف رنگ ۹۸٪ گزارش شد. بر اساس نتایج حاصل از میزان S/N از بین عوامل مورد بررسی، بیشترین میزان تأثیر مربوط به زمان تماس با ۵۱/۸٪ و کمترین تأثیر مربوط به pH با ۳/۸ درصد مشارکت بود.

نتیجه‌گیری: نتایج این مطالعه نشان داد که فرایند ازن‌زنی با پامیس اصلاح‌شده می‌تواند به‌عنوان یک گزینه پیشنهادی در کاهش غلظت متیلن‌بلو از پساب فاضلاب نساجی مؤثر باشد.

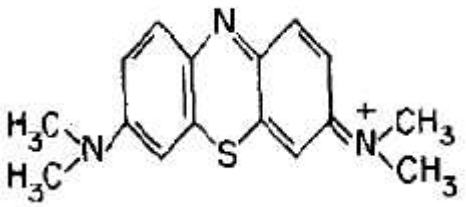
واژه‌های کلیدی: ازن‌زنی کاتالیزوری، متیلن‌بلو، نیترات منیزیوم، پامیس

۱- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۲- کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، کارشناس آزمایشگاه، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی البرز، کرج، ایران
۳- دانشیار، گروه آمار زیستی و اپیدمیولوژی، مرکز تحقیقات علوم مدلسازی بیماری‌های غیرواگیر، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۴- دانشجوی دکترای بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران
۵- (نویسنده مسئول) کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
تلفن: ۳۳۳۰۹۰۰۱-۰۲۶، دورنگار: ۳۳۳۰۹۰۰۱-۰۲۶، پست الکترونیکی: s.akbari26@yahoo.com

مقدمه

رنگ‌ها جزء اولین آلاینده‌هایی هستند که در آب تشخیص داده می‌شوند. وجود مواد رنگ‌زای آلی به علت عدم اجازه نفوذ نور به داخل آب، اختلال در عملکرد فتوسنتز و کاهش انتقال اکسیژن به داخل آب، بروز پدیده اتریفیکاسیون و تداخل در اکولوژی آب‌های پذیرنده و اثرات سمی، صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست وارد می‌نماید [۱].

متیلن‌بلو (Methylene blue) یک ترکیب آروماتیک چندحلقه‌ای است که به‌طور گسترده در صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد (شکل ۱). تماس با متیلن‌بلو سوزش چشم را سبب می‌گردد که همین امر، آسیب دائمی و جبران‌ناپذیری را در چشم انسان‌ها و حیوانات در تماس طولانی‌مدت ایجاد می‌کند. ایجاد تهوع، استفراغ، تعریق شدید، دردهای عضلانی و متهموگلوبینا از علائم مسمومیت با این رنگ است [۲-۱].



شکل ۱- ساختار مولکولی متیلن‌بلو [۶]

حذف رنگ از فاضلاب صنعتی با روش‌های تجزیه بیولوژیکی، ترسیب، کواگولاسیون شیمیایی، جذب سطحی و تجزیه نوری امکان‌پذیر است [۴-۲].

اکسیداسیون پیشرفته، مؤثرترین روش برای حذف باقی‌مانده رنگ در فاضلاب نساجی و کاهش آلاینده‌های مقاوم به تصفیه است. این فرایند بر پایه تولید رادیکال هیدروکسیل است که پتانسیل اکسیداسیون بالایی در تجزیه وسیعی از آلودگی‌ها دارد [۵]. ازن به‌عنوان یک اکسیدکننده قوی می‌تواند بسیاری از آلاینده‌های جزئی و مقاوم موجود در محیط‌های آبی را حذف کند؛ ولی به دلیل حلالیت کم، اکسیداسیون و تولید محصولات جانبی کاربرد آن با محدودیت‌هایی مواجه شده است. در ازن‌زنی کاتالیزوری یک ماده جامد افزوده می‌شود که با تجزیه ازن و ایجاد رادیکال‌های فعال به‌عنوان کاتالیست عمل می‌کند [۶]. ذرات پامیس به علت عدم ارتباط در بیشتر منافذ در شبکه داخلی خود دارای نفوذپذیری کمی می‌باشند و این ذرات بسته به نوع مواد اولیه، اندازه ذرات و مدت زمان تماس با آب و تخلخل آن ممکن است در آب شناور شوند [۷].

همچنین نانوذرات نیترات منیزیم به دلیل واکنش‌پذیری بالا، ظرفیت جذب و سطح ویژه بالا می‌تواند برای اصلاح پامیس استفاده شود [۸].

Asgari و همکاران در مطالعه‌ای بیان نمودند که استفاده از پامیس به‌عنوان کاتالیزور سرعت تجزیه اسید هیومیک را ۸ برابر افزایش می‌دهد و در نتیجه دوز مورد نیاز ازن جهت حذف آلاینده کاهش می‌یابد [۹]. در بررسی دیگری که توسط Yuan و همکاران در سال ۲۰۱۳ برای حذف کلرونیتروبنزن با استفاده از پامیس پوشش‌داده‌شده با هیدروکسید روی در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری انجام شد، نشان داده شده است که کاربرد کاتالیست، راندمان فرایند

ازن‌زنی را به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد [۱۰].

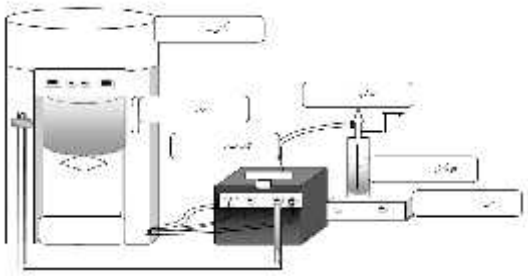
طرح آزمایش Taguchi ازجمله روش‌های آماری است که قادر است حالت بهینه‌ای از فرایند تولید و یا شرایط موردنظر را با توجه به متغیرهای مورد بررسی، حتی اگر آزمایش انجام‌شده موجود نباشد، پیش‌بینی نماید [۱۱]. Anbia و همکاران در سال ۲۰۱۱ فرایند کربن اصلاح‌شده برای حذف سرب و جیوه از محلول‌های آبی با استفاده از روش Taguchi را مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آنها حاکی از اثربخشی این فرایند در حذف فلزات سنگین و کارایی روش بهینه‌سازی Taguchi در به دست آوردن شرایط بهینه بود [۱۲]. با توجه به تأثیر منفی رنگ حاصل از صنایع نساجی در عملکرد میکروارگانیسم‌ها و مسائل زیباشناختی این فاضلاب‌ها باید قبل از تخلیه به محیط زیست تصفیه شوند. تلاش‌های بسیاری در سراسر دنیا برای یافتن فرایندی مؤثر جهت پیش‌تصفیه برای کاربرد فرایندهای بیولوژیکی و یا یک گزینه مستقل متمرکز شده است [۱۳]. لذا این مطالعه با هدف بهینه‌سازی حذف رنگ متیلن‌بلو با ازن‌زنی کاتالیزوری با پامیس اصلاح‌شده با نیترات منیزیم از فاضلاب نساجی با مدل آماری Taguchi انجام شد.

مواد و روش‌ها

این مطالعه یک مطالعه آزمایشگاهی بود که به‌صورت سیستم ناپیوسته در آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان در سال ۱۳۹۴ انجام گرفت و تأثیر پارامترهای مختلف از جمله غلظت اولیه رنگ (۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰، ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر)، زمان تماس (۲۰، ۵، ۱۰، ۱۵ دقیقه)، pH (۳، ۵، ۸، ۱۰)، دوز پامیس اصلاح‌شده (۰/۷، ۰/۵، ۰/۳، ۰/۱ گرم بر لیتر) مورد بررسی قرار گرفت [۱۴].

در مرحله اول به منظور بررسی تأثیر کاتالیزور استفاده‌شده در تجزیه ازن، یک گازشوی به حجم ۵۰۰ سی‌سی طراحی و ساخته شد (شکل ۲). این گازشوی از جنس پیرکس و به شکل استوانه و دارای دو روزنه در بالای آن بود که یکی به منظور ورود ازن و دیگری به منظور تخلیه گاز خروجی ساخته شدند. به منظور پخش بهتر ازن در آب مقطر در این گازشوی یک دیفیوزر در انتهای لوله ورودی ازن نصب شد. جهت انجام کلیه آزمایش‌ها ابتدا پودر رنگ موردنظر در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد درون فور به مدت ۲ ساعت قرار داده شد و محلول استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر آماده گردید و سپس محلول‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر به‌صورت روزانه از محلول استوک تهیه شده و pH نمونه با استفاده از اسیدسولفوریک و سود یک نرمال تنظیم شد [۶]. جهت تأمین گاز ازن از ژنراتور ARDA ساخت کشور فرانسه مدل COG-1A با دبی اکسیژن ورودی ۵ میلی‌لیتر در دقیقه استفاده شد. سنجش غلظت رنگ با استفاده از اسپکتروفتومتر (DR 5000، ساخت کشور آلمان) و بعد از تعیین طول موج ماکزیمم ۶۶۳ نانومتر از طریق اسکن و

رسم منحنی کالیبراسیون در این طول موج انجام گرفت.



شکل ۲- شماتیک راکتور مورد استفاده در حذف رنگ متیلن‌بلو از فاضلاب نساجی

نمونه پامیس مورداستفاده در این تحقیق توسط شرکت افرند توسکا در ایران و از معادن زئولیت شهرستان سمنان تهیه گردید. این نمونه‌ها ابتدا خرد شده و با استفاده از الک‌های استاندارد ASTM با اندازه مش ۶۰-۷۰ دانه‌بندی شدند. جهت تعیین ترکیب پامیس خام و اصلاح‌شده با نیترات منیزیم، از تکنیک پرتو ایکس (X-Ray Fluorescence Spectroscopy) XRD در محدوده ۶۰-۲۰ درجه و در دانشگاه همدان استفاده شد.

ابتدا ۵۲/۵۵ گرم نیترات منیزیم در یک لیتر آب مقطر حل شد سپس ۳ میلی‌لیتر سود ۱ نرمال به محلول اضافه شد و در مرحله بعد ۵۰ گرم پامیس دانه‌بندی‌شده در مدت ۱ ساعت توسط شیکر (IKA-130، ساخت کشور لهستان) با سرعت ۱۰۰ دور در دقیقه با محلول مذکور مخلوط گردید. پامیس جداشده در فور با دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شد و پس از خنک شدن در دسیکاتور در کوره الکتریکی (Memmert-JEB، ساخت کشور آلمان) با دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲ ساعت اصلاح گردید [۱۲].

pH_{pzc} (Point of Zero Charge) به‌عنوان یکی از مهمترین خصوصیات کاتالیزور تعیین شد. مقدار ۳۰ میلی‌لیتر از محلول نمک طعام ۰/۰۱ نرمال را در ۶ عدد ارلن ۵۰ میلی‌لیتری ریخته و pH محلول با استفاده از اسید و سود در محدوده ۲ تا ۱۲ تنظیم گردید. میزان جرمی ۰/۵ گرم از پامیس به هرکدام از ارلن‌ها اضافه گردید. ارلن‌ها به مدت ۲۴ ساعت بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه قرار گرفت. سپس pH نهایی محتویات ارلن‌ها پس از صاف‌سازی با استفاده از pHمتر دیجیتالی (Jenway-4520، ساخت کشور آلمان) قرائت گردید. از رسم نمودار مقادیر اولیه pH در برابر pH نهایی نقطه pH_{ZPC} پامیس تعیین شد. همچنین تأثیر عوامل مداخله‌گر در تولید رادیکال هیدروکسیل (۵ میلی‌مول ترت‌بوتانل) در شرایط بهینه در حذف رنگ مورد بررسی قرار گرفت [۶].

در این تحقیق به منظور بررسی عملکرد کاتالیست پامیس اصلاح‌شده با نیترات منیزیم در حذف رنگ، تأثیر ۴ پارامتر در نظر گرفته شد که سطوح انتخابی هر یک از آن‌ها برای ارائه به روش Taguchi در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- آرایه‌ها و سطوح مختلف انتخاب‌شده برای طرح آزمایش حذف رنگ متیلن‌بلو از فاضلاب نساجی

عامل (آرایه)	پارامترهای مؤثر	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳	سطح ۴
آرایه اول	زمان واکنش (دقیقه)	۵	۱۰	۱۵	۲۰
آرایه دوم	غلظت آلاینده (میلی‌گرم در لیتر)	۱۰	۵۰	۱۰۰	۲۰۰
آرایه سوم	دوز کاتالیزور (گرم)	۰/۱	۰/۳	۰/۵	۰/۷
آرایه چهارم	pH	۲	۴	۸	۱۰

روش پیشنهادی طراحی آزمایش به روش Taguchi "L16" می‌باشد که ۱۶ آزمایش پیشنهادی به روش Taguchi با ۲ بار تکرار انجام گرفت و در نهایت میانگین نتایج آزمایش‌ها توسط نرم‌افزار Minitab 16 جهت تعیین شرایط بهینه حذف مشخص گردید. جدول ۲ ترکیب ریز آزمایش‌های طراحی‌شده با مدل آماری Taguchi را نشان می‌دهد. در روش Taguchi برای تحلیل آماری و دقیق‌تر نتایج از یک تابع پاسخ تبدیل یافته که به‌صورت نسبت علامت هر اثر (S) به اثرات ناشی از خطا (N) تعریف می‌شود، استفاده می‌گردد. نسبت S/N به‌صورت معادله ذیل محاسبه می‌گردد. بر این اساس سطح معنی‌داری میزان S/N بر اساس هر چه بزرگ‌تر- بهتر انتخاب گردید [۱۱].

$$M_{S/N}= M^{Level-i}_{Factor-I_{-S/N}} = \frac{1}{n_{Ii}}\sum_{j-1}^{n_{Ji}}\left[\left(\frac{S}{N}\right)^{Level-i}_{Factor-I}\right]_j$$

جدول ۲- طراحی آزمایش‌های حذف رنگ متیلن‌بلو از فاضلاب نساجی بر اساس روش Taguchi

شماره آزمایش	آرایه اول	آرایه دوم	آرایه سوم	آرایه چهارم
۱	۵	۱۰	۰/۱	۳
۲	۵	۵۰	۰/۳	۵
۳	۵	۱۰۰	۰/۵	۸
۴	۵	۲۰۰	۰/۷	۱۰
۵	۱۰	۱۰	۰/۳	۱۰
۶	۱۰	۵۰	۰/۱	۸
۷	۱۰	۱۰۰	۰/۷	۵
۸	۱۰	۲۰۰	۰/۵	۳
۹	۱۵	۱۰	۰/۵	۵
۱۰	۱۵	۵۰	۰/۷	۳
۱۱	۱۵	۱۰۰	۰/۱	۱۰
۱۲	۱۵	۲۰۰	۰/۳	۸
۱۳	۲۰	۱۰	۰/۷	۸
۱۴	۲۰	۵۰	۰/۵	۱۰
۱۵	۲۰	۱۰۰	۰/۳	۳
۱۶	۲۰	۲۰۰	۰/۱	۵

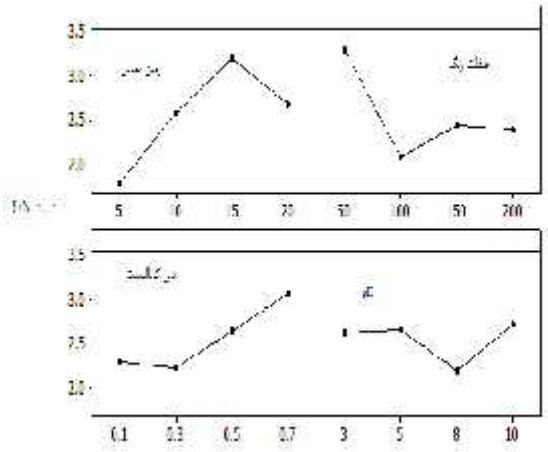
نتایج

در این مطالعه پارامتر زمان به‌عنوان اولین آرایه در نظر گرفته شد. همان‌گونه که در جدول ۳ و نمودار ۱ مشخص است نسبت S/N این پارامتر برابر ۳/۴ و در سطح سوم یعنی زمان بهینه ۱۵ دقیقه به دست آمد. بر اساس نتایج حاصل از آنالیز واریانس یک‌طرفه، این پارامتر از لحاظ تأثیرگذار بودن به میزان ۷۱/۱۵٪ در مکان اول پارامترهای انتخابی قرار گرفت.

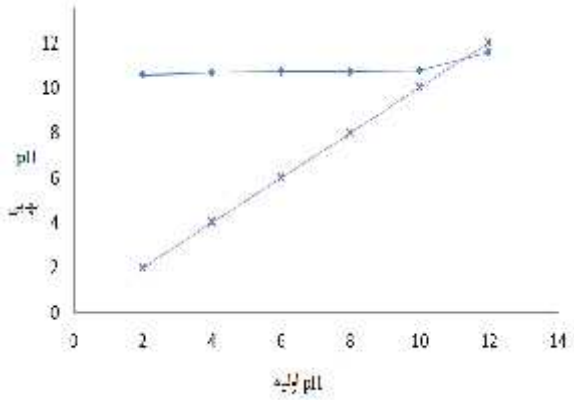
غلظت اولیه رنگ نیز در ۴ سطح و به‌عنوان دومین آرایه انتخاب گردید. بهترین غلظت بر اساس مدل فوق ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر انتخاب گردید. این آرایه با نسبت S/N برابر ۳/۲ در غلظت فوق و با سهم مشارکتی ۵۷/۰۹٪ از لحاظ تأثیرگذار بودن در حذف رنگ در اولویت دوم قرار گرفت. مقادیر مختلف دوز کاتالیست به‌عنوان سومین آرایه در نظر گرفته شد. بر اساس نتایج به‌دست‌آمده در جدول ۳ این آرایه با نسبت S/N برابر ۳/۱ در غلظت بهینه دوز جاذب به میزان ۰/۷ گرم بر لیتر، در مکان سوم تأثیرگذاری و با سهم مشارکتی ۲۸/۸۹٪ جای گرفت. طبق آنالیز آماری نشان داده‌شده در جدول ۳، نسبت S/N برابر ۲/۶ است که بر این اساس میزان بهینه pH برابر ۱۰ به دست آمد. این پارامتر در آخرین اولویت تأثیرگذاری قرار گرفت. همچنین بر اساس نمودار ۲ میزان pHzpc پامیس اصلاح‌شده برابر با ۱۰/۷۵ تعیین شد. همان‌طور که در نمودار ۳ نشان داده شده است اضافه کردن ترت‌بوتانول باعث متوقف کردن اکسیداسیون و در نتیجه کاهش راندمان می‌شود؛ به‌عنوان مثال درصد حذف رنگ از ۹۸٪ به ۵۳٪ کاهش می‌یابد. XRD پامیس خام و پامیس اصلاح‌شده با نیترات منیزیم در نمودار ۴ آورده شده است.

جدول ۳- نتایج میزان حذف رنگ متیلن‌بلو از فاضلاب نساجی و محاسبه میزان S/N

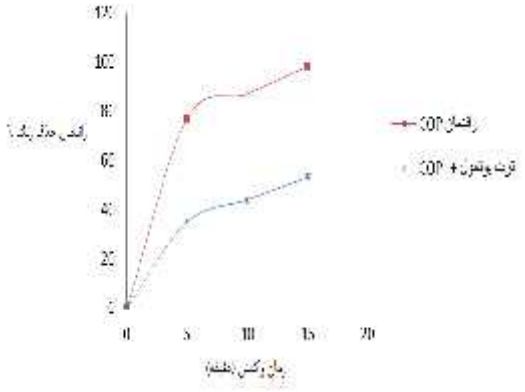
شماره آزمایش	راندمان ۱ (٪)	راندمان ۲ (٪)	S/N_1	S/N_2	S/N_3	S/N_4	میانگین S/N
۱	۹۱	۹۳	۲۷/۳۹	۳۸/۶۲	۳۷/۶۲	۳۶/۵۴	۳۸/۰۲
۲	۹۲	۸۰	۳۹/۲۲	۳۹/۲۱	۳۸/۸۲	۳۵/۶۲	۳۸/۲۲
۳	۷۷	۷۶	۳۹/۲۲	۳۹/۴۱	۳۷/۹۱	۳۸/۸۳	۳۸/۸۵
۴	۸۰	۵۹	۳۹/۲۲	۳۹/۷۷	۳۸/۹۷	۳۸/۴۵	۳۹/۱۱
۵	۹۰	۹۳	۳۹/۲۷	۳۹/۲۲	۳۹/۲۲	۳۹/۲۲	۳۹/۲۳
۶	۹۴	۸۹	۳۸/۶۲	۳۹/۲۱	۳۹/۴۱	۳۹/۷۷	۳۹/۲۶
۷	۹۰	۸۵	۳۸/۶۷	۳۸/۸۲	۳۷/۹۱	۳۸/۹۷	۳۸/۳۴
۸	۶۲	۵۹	۳۶/۵۴	۳۵/۶۲	۳۸/۸۳	۳۶/۴۵	۳۷/۳۶
۹	۹۱	۹۲	۳۹/۲۷	۳۹/۲۱	۳۷/۹۱	۳۸/۴۵	۳۸/۷۱
۱۰	۹۴	۹۳	۳۸/۶۲	۳۹/۲۲	۳۸/۸۳	۳۸/۹۷	۳۸/۹۲
۱۱	۷۵	۸۳	۳۷/۶۷	۳۵/۶۲	۳۹/۲۲	۳۹/۷۷	۳۸/۰۷
۱۲	۸۷	۸۸	۳۶/۵۴	۳۸/۸۲	۳۹/۴۱	۳۹/۲۲	۳۸/۵
۱۳	۹۱	۹۲	۳۹/۲۷	۳۵/۶۲	۳۹/۴۱	۳۸/۹۷	۳۸/۳۲
۱۴	۹۷	۹۸	۳۸/۶۲	۳۸/۸۲	۳۹/۰۲	۳۸/۳۵	۳۸/۷۱
۱۵	۸۶	۹۲	۳۷/۶۷	۳۹/۲۱	۳۸/۸۳	۳۹/۲۲	۳۸/۷۴
۱۶	۸۰	۸۸	۳۶/۵۴	۳۹/۲۲	۳۷/۰۶	۳۹/۷۷	۳۸/۳۶



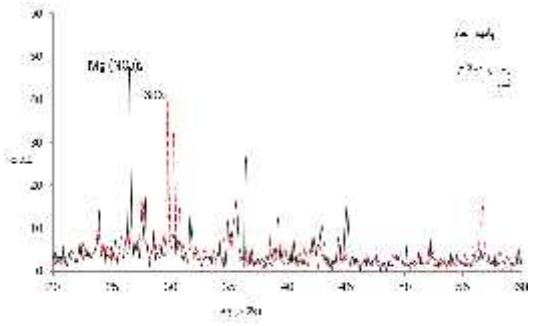
نمودار ۱- نتایج نسبت S/N پارامترهای مؤثر بر حذف رنگ متیلن‌بلو از فاضلاب نساجی



نمودار ۲- تعیین pHzpc پامیس اصلاح‌شده با نیترات منیزیم در حذف رنگ متیلن‌بلو از فاضلاب نساجی



نمودار ۳- تأثیر میزان ربایندهٔ رادیکال ترت‌بوتانول بر بازده حذف رنگ متیلن‌بلو از فاضلاب نساجی (pH=۱۰، زمان ۱۵ دقیقه، غلظت رنگ ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، دوز کاتالیست ۰/۷ گرم بر لیتر، غلظت ربایندهٔ رادیکال ۵ میلی‌مول)



نمودار ٤- XRD پامیس خام و پامیس اصلاح‌شده با نیترات منیزیم در حذف رنگ متیلن‌بلو در تصفیه فاضلاب نساجی

بحث

زمان واکنش از پارامترهای تأثیرگذار در فرایندهای ازن‌زنی است. طبق نتایج حاصل، با افزایش زمان واکنش، راندمان حذف رنگ افزایش می‌یابد. یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری است که در این فرایند رادیکال هیدورکسیل به دلیل واکنش‌پذیری و پتانسیل اکسیداسیون و احیای بالاتر، به‌صورت غیرانتخابی با مواد آلی واکنش می‌دهد. با گذر زمان تخریب ازن جهت تولید گونه‌های رادیکال هیدوکسیل افزایش می‌یابد. با افزایش گونه‌های اکسیدکننده امکان تماس و تخریب بیشتر آلاینده با رادیکال هیدروکسیل فراهم می‌آید و در نتیجه سبب افزایش بازده حذف و افزایش راندمان واکنش ایجاد می‌گردد [۱۵].

در این مطالعه با افزایش غلظت اولیه رنگ متیلن‌بلو کارایی حذف کاهش می‌یابد. این موضوع را این‌گونه می‌توان توصیف کرد که با افزایش غلظت اولیه رنگ، مولکول‌های رنگ در راکتور تجمع می‌یابند. این در حالی است که دوز ازن و رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی ثابت می‌باشد؛ لذا پیشنهاد می‌شود از طریق افزایش دبی ازن‌زنی یا افزایش زمان ازن‌زنی، دوز ازن برای

اکسیداسیون ترکیبات واسط تولیدی ناشی از تجزیه رنگ افزایش یابد [۱۶]. نتایج به‌دست‌آمده از مطالعه Moussavi و همکارش در حذف رنگ راکتیو رد ۱۹۸ با ازن‌زنی کاتالیستی با نانوکریستال‌های اکسید منیزیم، تأثیرگذار بودن این پارامتر را تأیید می‌نماید [۱۳].

بر اساس نتایج به‌دست‌آمده در نمودار ۱ با افزایش دوز کاتالیزور راندمان رنگ افزایش می‌یابد. افزایش دوز کاتالیزور باعث افزایش مساحت سطحی کاتالیزور و سایت‌های فعال برای تجزیه ازن می‌شود و در نتیجه تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد. دوز بهینه کاتالیزور در ازن‌زنی کاتالیزوری بستگی به نوع کاتالیزور، واکنش‌دهنده و شرایط واکنش دارد [۱۷]. نتایج به‌دست‌آمده از مطالعه QI و همکارش در بررسی ارتباط بین فعالیت کاتالیستی اکسید آلومینیوم و چگالی گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح اکسیدهای جامد فلزی ارتباط مستقیم بین دوز کاتالیزور و راندمان ازن‌زنی را تأیید می‌کند [۱۸].

یکی دیگر از پارامترهای مؤثر در فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری، pH است که در سیستم‌های ازن‌زنی کاتالیزوری ناهمگن نقش بسزایی در تجزیه ازن و تعیین ویژگی‌های سطح کاتالیست دارد. در این آزمایش با افزایش pH راندمان حذف رنگ متیلن‌بلو افزایش یافت. در ازن‌زنی کاتالیزوری در شرایط اسیدی، سه فرایند جذب، اکسیداسیون مستقیم و اکسیداسیون غیرمستقیم در حذف رنگ دخالت دارند. در شرایط قلیایی، بالا بودن راندمان به دلیل اکسیداسیون غیرمستقیم و تولید رادیکال هیدروکسیل است [۱۹]. رادیکال هیدروکسیل پتانسیل اکسیداسیون بالاتری از ازن دارد. ترکیب شیمیایی رنگ نقش مهمی در تعیین مسیر اکسیداسیون مستقیم و غیرمستقیم به‌وسیله ازن یا رادیکال هیدروکسیل دارد [۶].

pHzpc پامیس اصلاح‌شده برابر با ۱۰/۷۵ تعیین گردید. در pH بالاتر از pH_{ZPC} گروه‌های عاملی در سطح پامیس تجزیه می‌شوند و این باعث افزایش خاصیت هسته‌دوستی گروه‌های عاملی و افزایش سرعت واکنش ازن می‌شود. از دست دادن الکترون در این گروه‌های عاملی اسیدی باعث انتقال الکترون به مولکول ازن و پیشرفت واکنش و تبدیل ازن به رادیکال بسیار فعال در سطح پامیس می‌شود [۱۷]. در تحقیقات Erol و همکارش در بررسی تأثیر ازن‌زنی کاتالیستی با استفاده از آلومینای باندشده غیرقطبی نیز مشخص شد که به دلیل تولید رادیکال هیدروکسیل، کارایی حذف رنگ در pH قلیایی بیشتر از اسیدی بوده است [۲۰]. بر اساس این نتایج، رادیکال هیدروکسیل غالب در واکنش می‌باشد. در حالت عادی و در غیاب عوامل مداخله‌گر، ازن بر سطح اکسید فلزی جذب می‌شود و با گروه‌های هیدروکسیل سطح کاتالیست واکنش می‌دهد که این واکنش به‌عنوان واکنش اولیه و کلیدی در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل فعال تلقی می‌گردد [۵].

در حضور عوامل رباینده رادیکال به علت وجود عوامل مداخله‌گر بر سطح کاتالیست، ازن قادر به واکنش با گروه‌های هیدروکسیل سطحی موجود بر سطح کاتالیست نخواهد بود و در نتیجه واکنش‌های بعدی جهت تولید رادیکال‌های فعال، مختل می‌شود و کارایی حذف ماده آلی موردنظر کاهش خواهد یافت. توانایی واکنش ترت‌بوتانول با ازن با سرعت ۳×۱۰^{-۵} مول بر لیتر بر ثانیه و با رادیکال هیدروکسیل با سرعت ۶×۱۰^{-۵} مول بر لیتر بر ثانیه می‌باشد [۲۱]. Rahmani و همکاران در مطالعه‌ای در

حذف رنگ راکتیو ۱۹۸ با پامیس اصلاح‌شده در فرایند ازن‌زنی از مداخله‌گر ترت‌بوتانول استفاده نمودند. آن‌ها گزارش نمودند که فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری به طرز چشمگیری از ترت‌بوتانول تأثیر می‌گیرد و مکانیسم اصلی دخیل در فرایند اکسیداسیون غیرمستقیم است [۲۲].

همان‌طوری که در نمودار ۴ نشان داده شده است قسمت عمده ساختار پامیس خام از کوارتز با فرمول شیمیایی SiO_2 تشکیل شده است که این ساختار بر مبنای آزمایش و مقایسه پیک موجود در منحنی با استفاده از کارت‌های استاندارد تعیین گردید. مشاهده پیک‌های جدید در پامیس اصلاح‌شده در ناحیه ۲۶ و ۳۶ درجه و مقایسه آن‌ها با کارت استاندارد نیترات منیزیم نشان‌دهنده این است که پامیس به‌وسیله نیترات منیزیم اصلاح شده است [۱۴].

نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری با پامیس اصلاح‌شده با نیترات منیزیم، به دلیل راندمان بالا در کاهش غلظت رنگ و تأمین استانداردهای زیست‌محیطی، می‌تواند به‌عنوان یک روش مؤثر برای فاضلاب نساجی مورد استفاده قرار گیرد. همچنین پامیس اصلاح‌شده به دلیل دسترسی آسان، ارزان بودن و عملکرد قابل‌توجه می‌تواند به‌عنوان یک کاتالیزور کارآمد جهت فرایند ازن‌زنی استفاده گردد.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به دلیل حمایت مالی از این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را دارند

References

[1] Wang J, Li C, Zhuang H, Zhang J. Photocatalytic degradation of methylene blue and inactivation of Gram-negative bacteria by TiO 2 nanoparticles in aqueous suspension. *Food Control* 2013; 34(2): 372-7.

[2] Rafatullah M, Sulaiman O, Hashim R, Ahmad A. Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review. *J hazard mater* 2010; 177(1): 70-80.

[3] Mezohegyi G, van der Zee FP, Font J, Fortuny A, Fabregat A. Towards advanced aqueous dye removal processes: a short review on the versatile role of activated carbon. *J Env Manag* 2012; 102: 148-64.

[4] Ulson SMdAG, Bonilla KAS, de Souza AAU. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment. *J hazard mater* 2010; 179(1): 35-43.

[5] Akbari S, Ghanbari F, Moradi M. Bisphenol A degradation in aqueous solutions by electrogenerated ferrous ion activated ozone, hydrogen peroxide and persulfate: applying low current density for oxidation mechanism. *Chem Eng J* 2016; 294: 298-307.

[6] Asgari GH, Almasi H, Faradmal J, Ghanbari F, Daraee Z, Akbari S. Optimization of catalytic ozonation process for removal of Reactive Black 5 dye with bone char ash modified with magnesium oxide by Taguchi experimental design. *J mazand univ med sci* 2015; 25(122): 41-8. [Farsi]

[7] Asgari Gh, Ramavandi B. study of phenol adsorption from wastewater using pumic modified by Mg/Cu bimetaliv particles. *J health field* 2014; 4(1): 1-4. [Farsi]

[8] Moussavi Gh, Khavanin A, Alizadeh R. The integration of ozonation catalyzed with MgOnanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater. *Appl Catal B-Environ* 2010; 97(1): 160-9.

[9] Asgari Gh, Feradmal J, Poormohammadi A, Sadrnourmohamadi M, Akbari S. Taguchi optimization for the removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using electro-Fenton process. *Desalination Wat Treat* 2016; 57: 27331-8.

[10] Yuan L, Shen J, Chen Z. Catalytic ozonation of p-chloronitrobenzene over pumice-supported zinc oxyhydroxide. *Wat Sci Technol* 2013; 68(8): 1895-900.

[11] Ramavandi B, Asgari G, Faradmal J, Sahebi S, Roshani B. Abatement of Cr (VI) from wastewater using a new adsorbent, cantaloupe peel: Taguchi L16 orthogonal array optimization. *Korean J Chem Eng* 2014; 12: 1-8.

[12] Zolfaghari G, Esmaili-Sari A, Anbia M, Younesi H, Amirmahmoodi S, Ghafari-Nazari A. Taguchi optimization approach for Pb (II) and Hg (II) removal from aqueous solutions using modified mesoporous carbon. *J hazard mater* 2011; 192(3): 1046-55.

[13] Moussavi Gh, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgOnanocrystals. *Chem Eng J* 2009; 152(1): 1-7.

[14] Asgari G, Rahmani AR, Barjasteh Askari F, Godini K. Catalytic ozonation of phenol using copper coated pumice and zeolite as catalysts. *J res health sci* 2012;12(2):93-7.

[15] Asgari G, Hoseinzadeh E, Taghavi M, Jafari J, Sidmohammadi A. Removal of Reactive Black 5 from Aqueouse solution Using Catalytic Ozonation Process with Bone Char. *Jundishapur Sci Med J* 2012; 2: 22-30. [Farsi]

[16] Pocostales P, Álvarez P, Beltrán F. Catalytic ozonation promoted by alumina-based catalysts for

the removal of some pharmaceutical compounds from water. *Chem Eng J* 2011; 168(3): 128-39.

[17] Rahmani AR, Asgari G, Samiee F. Evaluation of Performance Catalytic Ozonation with Activated Alumina in the Removal of Pentachlorophenol from Aqueous Solutions and Study of the Intermediates. *Sci J Hamadan Univ Med* 2013; 1(3): 77-85. [Farsi]

[18] Qi F, Xuc B. Influence of aluminum oxides surface properties on catalyzedozonation of 2,4,6-trichloroanisole. *Sep Purif Technol* 2009; 66(1): 405-10.

[19] Tehrani-Bagha A, Mahmoodi N, Menger F. Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation. *Desalination* 2010; 260(1): 34-8.

[20] Erol F, Ozbelge TA. Catalytic ozonation with non-polar bonded alumina phases for treatment of aqueous dye solutions in a semi-batch reactor. *Chem Eng J* 2009; 139(2): 272-83.

[21] Zhai X, Chen Z, Zhao S, Wang H, Yang L. Enhanced ozonation of dichloroacetic acid in aqueous solution using nanometer ZnO powders. *J Env Sci* 2010; 22(10): 1527-33.

[22] Rahmani A, Barjasteh Askari F, Asgari Gh Samadi M. Degradation of reactive red 198 dye by catalytic ozonation using pumice and copper coated pumice. *Fresen Environ Bull* 2012; 21-9.

Removal of Methylene Blue Dye from Wastewater of Textile Industry in Catalytic Ozonation Process by Pumice Modified by Magnesium Nitrate

Gh. Asgari[1], S. Akbari[2], J. Faradmal[3], H. Almasi[4], Z. Daraee[5]

Received: 01/05/2016 Sent for Revision: 01/01/2017 Received Revised Manuscript: 28/01/2017 Accepted: 18/02/2017

Background and Objective: Chemical dyes used in the textile wastewater besides having harmful effect on the environment, have carcinogenic and mutagenic effects. Methylene blue has harmful effect on living organisms in short period of exposure. The goal of this study was optimization of the catalytic ozonation process by pumice modified by magnesium nitrate in removal of methylene blue dye based on Taguchi statistical model.

Materials and Methods: In this experimental study ozonation process was in a batch ozonation reactor. The prepared pumice was crushed and pulverized by standard ASTM (American Society for Testing and Materials) sieves at range of 70 mesh, then modified by magnesium nitrate. Effective factors such as reaction time, initial dye concentration, adsorbent dose, and initial pH at 4 different levels were considered using an L-16 Taguchi method. Residual concentration of contaminants was read using a spectrophotometer at a wavelength of 663 nm. Analysis of data was performed using one- way variance and calculation of S/N (signal- to- noise) rate.

Results: The results showed best conditions for removal dye were at contact time of 15 min, pH of 10, dye concentration of 50 mg/l,and adsorbent dosage of 0.7 g/L and efficiency of dye removal was 98%. Analysis of variance results indicated that the reaction time was the most important variable influencing the dye removal percentage with the contribution value of 51.8% and pH was the least important variable influencing the dye removal with the contribution value of 3.8%

Conclusion: The results showed that ozonation process can be a selective method to reduce the concentration of pollutants in textile wastewater effluent.

Key words: Catalytic ozonation, Methylene blue, Magnesium nitrate, Pumice

Fundings: This research was found by Hamedan University of Medical Sciences.

Conflict of Interest: None declared.

Ethical approval: The Ethics Committee of Hamedan University of Medical Sciences approved the study.

How to cite this article: Asgari Gh, Akbari S, Faradmal J, Almasi H, Daraee Z. Removal of Methylene Blue Dye from Wastewater of Textile Industry in Catalytic Ozonation Process by Pumice Modified by Magnesium Nitrate. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2017; 15(10): 1095-106 [Farsi]

1- Associate Prof., Dept. of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

2- MSc of Environmental Health Engineering, expert laboratory, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran

3- Associate Prof., Dept. of Biostatistics and Epidemiology, Modeling of Noncommunicable diseases Research center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

4- PhD Student Environmental Health Engineering, Student Reacerch Committee Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

5- M.Sc, Dept. of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

(Corresponding Author) Tel: (026) 33309001, Fax: (026) 33309001, E-mail: s.akbari26@yahoo.com