



## بررسی کارایی فرآیند تلفیقی فراصوت و پرسولفات در حذف ماده رنگزای اتوزین Y از محلول‌های آبی

رضا شکوهی<sup>۱</sup>، ژایلا قوامی<sup>۲</sup>، عبدالله درگاهی<sup>۳\*</sup>، محمد ونایی تبار<sup>۲</sup>

۱- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران، صندوق پستی: ۴۱۷۱

۲- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران، صندوق پستی: ۴۱۷۱

۳- دانشجوی دکترای تخصصی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران، صندوق پستی: ۴۱۷۱

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۵/۱۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۷/۱۰ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۶/۱۰/۳۰

### چکیده

مواد رنگزا از مهم‌ترین آلاینده‌های موجود در فاضلاب صنایع نساجی می‌باشند که غالباً سرطان‌زا، جهش‌زا و غیرقابل تجزیه زیستی بوده، لذا حذف آنها از پساب به لحاظ زیست‌محیطی حائز اهمیت است. بنابراین هدف از این مطالعه، بررسی کارایی فرآیند تلفیقی  $US/S_2O_8^{2-}$  در حذف اتوزین Y از محلول‌های آبی می‌باشد. در این مطالعه تجربی امکان حذف اتوزین Y با استفاده از دستگاه امواج فراصوت به تنهایی و به همراه اکسیدان پرسولفات مورد بررسی قرار گرفت. تمامی واکنش‌ها در این مرحله از آزمایش در یک محفظه ۱۰۰۰ ml درون حمام فراصوت انجام گرفت. تاثیر عوامل مختلف بهره‌برداری از جمله غلظت مولی پرسولفات ( $0.001 - 0.005 \text{ mol/l}$ )، غلظت ماده رنگزا ( $10 - 100 \text{ mg/l}$ ) و  $pH$  (۳-۱۱) مورد بررسی قرار گرفت. برای اندازه‌گیری اتوزین Y از طیف‌سنج در طول موج ۵۱۵ نانومتر استفاده گردید. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت اکسیدان تا حد قابل توجهی بازده حذف افزایش یافت سپس روند ثابتی در حذف اتوزین Y مشاهده شد. فرآیند مورد استفاده ( $US/S_2O_8^{2-}$ ) در  $pH$  برابر ۳، غلظت پرسولفات  $0.003 \text{ mol/l}$  و زمان ۶۰ دقیقه بیشترین کارایی حذف (۹۹.۰۳٪) را داشت. فراصوت به تنهایی تاثیر اندکی در حذف این ماده رنگزا را داشت. نتایج تاثیر تغییرات شدت یونی حاصل از کلرید کلسیم بر عملکرد فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  به گونه‌ای بود که برای اتوزین Y بی‌تاثیر بود. در نهایت نتایج بررسی سینتیک نشان داد که فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  از واکنش درجه یک پیروی می‌کنند. نتایج کاربرد فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  در حذف اتوزین Y نشان داد که این فرآیند توانایی مناسبی در حذف ماده رنگزا داشته و می‌تواند به عنوان یک روش موثر جهت حذف اتوزین Y از پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: فرآیند تلفیقی، ماده رنگزای اتوزین Y، امواج اولتراسونیک، پرسولفات، محلول‌های آبی.

## Evaluating the Efficiency of Ultrasonic and Persulfate Compilative Process in Eosin Y Dye Removal from Aqueous Solutions

R. Shokoohi, Zh. Ghovami, A. Dargahi\*, M. Vanaee Tabar

Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, P.O. Box: 4171, Hamadan, Iran.

Received: 09-08-2017

Accepted: 02-10-2017

Available online: 20-01-2018

### Abstract

Dyes are one of the most important pollutants in textile wastewater, which are often carcinogenic, mutagenic and non-biodegradable, so it is important to remove them from the wastewater in terms of the environment. Therefore, the purpose of this study is to evaluate the efficiency of the compilative process of  $US/S_2O_8^{2-}$  in Eosin Y Dye removal from Aqueous Solutions. In this experimental study, it was possible to remove Eosin Y dye using ultrasonic waves alone and with persulfate oxidants. All reactions were performed in a 1000 ml cell of the ultrasonic bath. The effects of different parameters such as molar persulfate concentration (0.005-0.001 mol/l), dye concentration (100-100 mg/l) and pH (11-11) were investigated. To measure Eosin Y dye, UV/Vis-DR 5000 spectrophotometer was used at 515 nm wavelength. The results of this study showed that by increasing the oxidant concentration, the removal efficiency increased significantly, then a steady trend was observed in removing Eosin Y dye. The process used ( $US/S_2O_8^{2-}$ ) at  $pH=3$ , the persulfate concentration of 0.200 mol/l, and the time of 60 min had the highest removal efficiency (99.03%). Ultrasonic alone had little effect on the removal of this dye. The results of the effect of ion changes from calcium chloride on the performance of the process of  $US/S_2O_8^{2-}$  were ineffective for Eosin Y dye. Finally, the kinetic results showed that the  $US/S_2O_8^{2-}$  process followed a first-order reaction. The results of the use of the  $US/S_2O_8^{2-}$  process in the removal of Eosin Y dye indicated that this process has the proper ability to remove dyes and can be used as an effective method to remove Eosin Y from industrial wastewaters. J. Color Sci. Tech. 11(2018), 265-274©. Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Compilative process, Eosin Y dye, Ultrasonic waves, Persulfate, Aqueous solutions.

\*Corresponding author: a.dargahi@edu.umsha.ac.ir

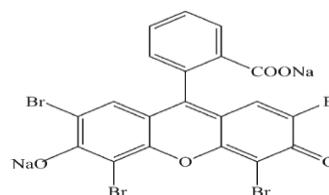
## ۱- مقدمه

کبد و کلیه و غیره ظاهر می‌شود [۱۱]. همچنین در بخش‌های گوارشی باعث آسیب به DNA در طول زندگی شده و در نتیجه باعث بروز بیماری‌های مختلف می‌شود [۱۲]. تنفس این ماده رنگزا باعث کاهش ظرفیت تنفسی شش‌ها شده و متابولیست‌های آن بطور طبیعی بسیار سمی و سرطان‌زا هستند [۱۱، ۱۲].

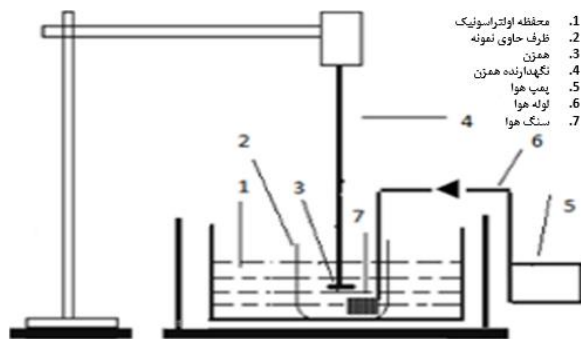
تخلیه فاضلاب‌های رنگی حاصل از صنایع نساجی به منابع آب، ضمن ایجاد منظره ناخوشایند و برانگیختن اعتراضات مردمی باعث کاهش نفوذ نور خورشید به لایه‌های عمقی آب‌های پذیرنده و نامطلوب شدن وضعیت دید، اختلال در عملکرد فوتوسنتز گیاهان آبی، بروز پدیده اوتروفیکاسیون (رشد سریع و بی‌حد جلبک‌ها)، افزایش سختی و کدورت آب‌ها، مرگ و میر برخی از موجودات آبی، انهدام محیط‌زیست در آب‌های سطحی و مسمومیت تدریجی در انسان‌ها می‌شود [۱۳]. تصفیه پساب‌های رنگی به علت وجود ترکیبات مولکولی آروماتیک پایدار و غیرقابل تجزیه زیستی در ساختار مواد رنگزا امری مشکل و پیچیده است [۱۷-۱۴]. روش‌های مورد استفاده جهت حذف مواد رنگزا از فاضلاب این صنایع عمدتاً شامل تصفیه زیستی، شیمیایی و فیزیکی هستند [۱۸-۱۶]. فرآیندهای رایج تصفیه از قبیل ترسیب شیمیایی، اسمز معکوس و جذب آلاینده بر روی بسترهای جاذب نیز باعث تولید آلاینده‌های ثانویه از این مواد رنگزا می‌گردند و روش‌های اکسایش شیمیایی نیز از لحاظ هزینه و اثر بخشی مناسب نمی‌باشند [۱۹]. روش‌های فیزیکی اغلب قدرت تخریب مواد رنگزا را ندارند و همچنین تصفیه لجن باقی‌مانده از این روش هزینه‌بر می‌باشد. روش‌های شیمیایی با بهره‌گیری از مواد اکسیدان قوی مانند ازن و کلر قادر به شکستن ترکیبات مواد رنگزا بوده ولی به علت نیاز به مقادیر بالا از این مواد، کاربرد این روش غیراقتصادی می‌باشد [۲۰]. در سال‌های اخیر فرآیندهای اکسایش پیشرفته (AOPs) به طور گسترده‌ای به منظور بر طرف کردن مشکل مواد رنگزا در سیستم‌های آبی مورد توجه قرار گرفته‌اند. حذف آلاینده‌ها در فرآیند اکسایش پیشرفته بر پایه تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل ( $OH^{\bullet}$ ) با قدرت اکسایش بالا بوده که بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کنند [۲۱]. این رادیکال‌ها ناپایدار و به شدت فعال بوده که از طریق واکنش‌های شیمیایی و با فوتوشیمیایی در محل تولید می‌شوند. رادیکال‌های آزاد اکسیدکننده قوی بوده و به سرعت به مولکول‌های مواد آلی حمله کرده و یک اتم هیدروژن از ساختار مواد آلی جدا می‌کنند [۲۲-۲۴]. پرسولفات و رادیکال سولفات ناشی از آن دارای ویژگی‌های خاص و منحصر به فرد از جمله بالا بودن سرعت سینتیک، پایداری بیشتر در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل و وابستگی کمتر به مواد آلی که خود سبب تأثیر بیشتر آن بر روی

گسترش روزافزون صنایع و به دنبال آن تخلیه فاضلاب‌های صنعتی به محیط‌زیست باعث ایجاد نگرانی‌های زیادی در مورد آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی و تخریب محیط‌زیست شده است. فاضلاب‌های صنعتی به دلیل دارا بودن انواع آلاینده‌ها با کمیت و کیفیت متغیر از اهمیت زیادی برخوردار می‌باشند [۱، ۲]. در حال حاضر حدود ۱۰ هزار نوع ماده رنگزای سنتزی مختلف وجود دارد و سالیانه بیش از  $7 \times 10^5$  تن ماده رنگزا در سراسر دنیا تولید می‌شود [۳]. وجود مقادیر بسیار بالایی از مواد رنگزا به همراه غلظت‌های بالای COD و قابلیت تجزیه‌پذیری زیستی پایین پساب صنایع نساجی و همچنین افزایش روزافزون تقاضا و مصرف مواد رنگی در صنایعی مانند نساجی، لاستیک، پلاستیک‌سازی، داروسازی، کاغذ، چرم، مواد غذایی و آرایشی و رنگ‌سازی باعث شده تا تصفیه و دفع مواد رنگی به منابع آب‌های پذیرنده به یک مساله زیست‌محیطی نگران‌کننده و جدی تبدیل گردد [۴-۶]. مواد رنگزای دارای ساختار پیچیده مولکولی، غالباً سمی، سرطان‌زا (تولید گروه‌های آمین در تجزیه بی‌هوازی)، جهش‌زا، غیرقابل تجزیه زیستی و پایدار بوده که با ورود به محیط‌زیست اثرات سوئی در آن ایجاد می‌کنند [۷]. ماده رنگزای اتوزین Y یکی از مواد رنگزایی است که عمدتاً در رنگرزی، چاپ، چرم، جوهر چاپ و رنگ‌دانه فلئورسنت و همچنین در صنایع نقاشی و رنگ‌های صنعتی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ترکیب یک ماده رنگزای آنیونی است که نام آن Tetrabromo-6-oxido-3-(2,4,5,6-oxido-3H xanthenes-9-yl) نمک بنزوات سدیم می‌باشد [۸]. اتوزین Y مشتق شده از فلئورسن و یک ماده رنگزای آنیونی هتروسیکلیک شامل اتم‌های برم است که ساختار مولکولی آن در شکل ۱ ارائه شده است [۹]. این ماده رنگزا به شدت در آب محلول بوده و در گروه مواد رنگزای فلئورسنت قرار دارد. به دلیل توانایی و قابلیت جذب شدید توسط گلبول‌های قرمز خون، اتوزین Y بطور گسترده در رنگ‌آمیزی گرم جهت تفکیک و شناسایی باکتری‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰-۷].

مشخص شده است که اتوزین Y به دلیل سمی بودن، باعث تحریکات پوستی و تحریک چشم‌ها می‌شود. پس از مصرف، عوارض جانبی این ماده رنگزا بخصوص در اعضا حیاتی مانند



شکل ۱: ساختار مولکولی ماده رنگزای اتوزین Y.



شکل ۲: شمای راکتور مورد بررسی.

مواد آلی است می‌باشد [۱۶]. تحت شرایط اتمسفری، اکسایش پرسولفات تأثیر زیادی بر آلاینده‌های آلی ندارد [۱۷]. اما چنانچه از گرما، نور و یا یون‌های فلزی خاصی به‌عنوان کاتالیزور استفاده شود، واکنش پرسولفات به‌طور چشمگیری افزایش می‌یابد [۱۸].

در مطالعه‌ای که صید محمدی و همکارانش در سال ۲۰۱۰ بر روی کسایش ۴-کلروفنل از فاضلاب صنایع شیمیایی با استفاده از فناوری فراصوت/فنتون در محیط آبی انجام دادند نتایج نشان داد که اکسایش ۴-کلروفنل با استفاده از فرآیند اکسایش پیشرفته تلفیق امواج فراصوت و فنتون بسیار فراتر از استفاده مجزا از هر یک از روش‌های مذکور است و سرعت تجزیه ۴-کلروفنل به عوامل متعددی نظیر pH، غلظت پراکسید هیدروژن به‌عنوان ماده اکسیدکننده، زمان تماس، غلظت آهن و غلظت اولیه ماده آلی بستگی دارد و بازدهی حدود ۹۹٫۵٪ بود [۲۵].

با توجه به اینکه حذف ماده رنگزا از فاضلاب‌های صنایع رنگی مثل صنایع نساجی ضروری بوده و همچنین براساس بررسی مطالعات قبلی انجام شده توسط دیگران، تاکنون مطالعه‌ای برای حذف ماده رنگزای اتوزین Y از محلول‌های آبی با فرآیند تلفیقی انجام نشده بود. لذا این تحقیق با هدف بررسی کارایی فرآیند تلفیقی  $US/S_2O_8^{2-}$  در حذف ماده رنگزای اتوزین Y از محلول‌های آبی انجام گردید.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

فرمول شیمیایی ماده رنگزای مورد استفاده در این تحقیق  $C_{20}H_{14}N_2O_5$  بوده و از شرکت مرک آلمان تهیه شد. برای اندازه‌گیری مقدار اتوزین Y از طیف‌سنج مدل UV/Vis- DR 5000 و روش فلورومتری در طول موج ۵۱۵ نانومتر استفاده گردید.

مطالعه حاضر از نوع تجربی بوده که در مقیاس آزمایشگاهی در یک راکتور از جنس فولاد ضدزنگ به ابعاد  $25 \times 13 \times 15$  سانتی‌متر مکعب و حجم ۲٫۵ لیتر مجهز به یک مخزن در حال تلاطم، یک ترانسفورماتور و یک ژنراتور مولد امواج فراصوت با مدل LUC-405 انجام گرفت. شمای راکتور مورد بررسی در شکل ۲ ارائه گردیده است. نمونه‌های مورد مطالعه، پساب‌های مصنوعی ساخته‌شده در آزمایشگاه با غلظت‌های مختلف اتوزین Y بود. با به‌دست آوردن مقادیر بهینه مربوط به هر عامل، آزمایش‌ها ادامه داشت تا مقادیر بهینه تمامی متغیرها به دست آید. تمامی آزمایش‌ها در ۳ نوبت تکرار شد و میانگین آنها نتیجه نهایی گزارش، در نظر گرفته شد. برای تجزیه و تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار اکسل استفاده شد.

### ۲-۲- روش کار

#### ۲-۲-۱- تأثیر pH و تعیین pH بهینه

جهت بررسی تأثیر pH اولیه محیط بر کارایی فرآیند، نمونه‌های به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر با pH اولیه (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) وارد راکتور مورد بررسی شد. برای تنظیم pH از هیدروکسید سدیم و اسید سولفوریک ۱ نرمال استفاده گردید. در این بخش از مطالعه سایر عوامل شامل غلظت اولیه ماده رنگزا برابر  $50 \text{ mg/l}$ ، غلظت پرسولفات برابر  $0.003 \text{ mol/l}$  و زمان واکنش برابر ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. در نهایت، تأثیر pH اولیه محیط بر کارایی فرآیند مشخص و pH محیطی دارای بالاترین کارایی تعیین گردید.

#### ۲-۲-۲- تعیین مقدار بهینه پرسولفات در pH بهینه

جهت بررسی تأثیر غلظت پرسولفات بر کارایی فرآیند در حذف ماده رنگزای اتوزین Y، نمونه‌های به حجم ۱۰۰۰ ml با pH بهینه به دست آمده در مرحله قبل، وارد راکتور مورد بررسی گردید و غلظت‌های  $0.001$ ،  $0.003$ ،  $0.004$ ،  $0.005 \text{ mol/l}$  مورد مطالعه قرار گرفت. در این مرحله از مطالعه، زمان واکنش برابر ۶۰ دقیقه و غلظت اولیه ماده رنگزا برابر ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. سپس در انتهای زمان تعیین شده، نمونه‌برداری و اندازه‌گیری غلظت باقی‌مانده ماده رنگزا مورد بررسی انجام گرفت. در نهایت تأثیر غلظت پرسولفات بر کارایی فرآیند تعیین شد و غلظت بهینه انتخاب گردید.

#### ۲-۲-۳- تأثیر غلظت اتوزین Y بر بازده حذف

در این مرحله از تحقیق، تأثیر غلظت‌های مختلف اتوزین Y در شرایط بهینه به دست آمده از مراحل قبلی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور محدوده غلظت اتوزین Y،  $10$ – $100 \text{ mg/l}$  در نظر گرفته شد.

مطالعه لیو و همکارانش مطابقت دارد [۳۱]. نتایج مطالعه لیو و همکارانش نشان داد که بیشترین میزان حذف ماده رنگزای اتوزین Y با کاهش pH افزایش پیدا کرده، به طوری که با کاهش pH از ۱۱ به ۴ میزان حذف ماده رنگزای اتوزین Y از ۴۸ به ۹۹٫۳ درصد افزایش می‌یابد [۳۱]. آنیون پرسولفات یکی از آنیون‌های موجود در سیستم‌های حاوی پرسولفات است. تجزیه آنیون پرسولفات می‌تواند منجر به کاهش pH سیستم شود و تغییرات شدید pH در یک فرآیند منجر به حذف درصد بالایی از یک آلایند می‌شود. بنابراین pH به صورت مستقیم بر روی فرآیند فعال‌سازی پرسولفات تأثیر می‌گذارد و می‌تواند رادیکال‌ها و آنیون‌های متفاوتی تولید کند که تمام این عوامل بر روی میزان فعال‌سازی پرسولفات و حذف آلایند تأثیر می‌گذارند. به همین دلیل با توجه به نوع واکنش، محیط واکنش و نوع آلایند ممکن است pH بهینه یک فرآیند توأم با پرسولفات با فرآیند دیگر در شرایطی متفاوت فرق داشته باشد [۲۹، ۳۰].

### ۲-۳-۲- تأثیر تغییرات غلظت پرسولفات

در این مرحله، pH بهینه برابر ۳ و غلظت اتوزین Y برابر ۵۰ mg/l در نظر گرفته شد و کارایی فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بیشترین بازده حذف ماده رنگزای مورد مطالعه در غلظت پرسولفات برابر ۰٫۰۰۵ mol/l و زمان تماس ۶۰ دقیقه (۹۹٫۶۶ درصد) و پایین‌ترین بازده حذف ماده رنگزا در غلظت پرسولفات برابر ۰٫۰۰۱ mol/l و در زمان تماس ۲٫۵ دقیقه (۲۲٫۲۶ درصد) به دست آمد (شکل ۴).

### ۴-۲-۲- تأثیر زمان واکنش

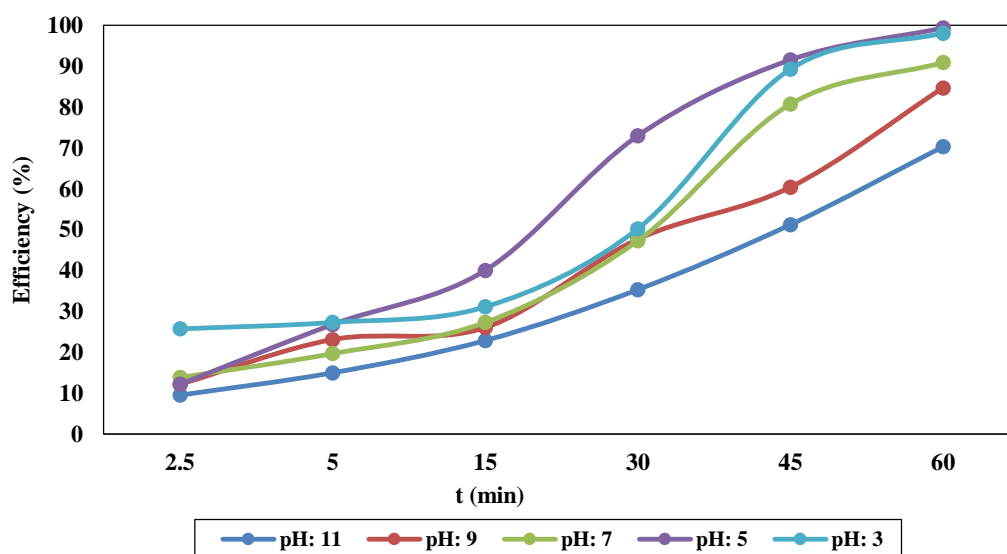
جهت تعیین تأثیر زمان واکنش بر روی بازده فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  نمونه‌برداری در تمامی مراحل مطالعه در محدوده زمانی ۲٫۵-۶۰ دقیقه (۲٫۵-۵-۱۵-۳۰-۴۵-۶۰ دقیقه) صورت گرفت.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تأثیر pH

به منظور بررسی تأثیر pH در فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$ ، pH در مقادیر ۳، ۵، ۷ و ۱۱ مورد ارزیابی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۳ ارائه شده است. نتایج نشان داد که بیشترین میزان حذف ماده رنگزای اتوزین Y در pH برابر ۵ و مدت زمان ۶۰ دقیقه (۹۹٫۳۳ درصد) بوده است و کمترین میزان حذف در pH برابر ۱۱ و مدت زمان ۲٫۵ دقیقه (۹٫۵۵ درصد) به دست آمد. سرعت واکنش‌های شیمیایی به pH محیط وابسته بوده و pH به صورت مستقیم و غیر مستقیم بر اکسایش مواد آلی تأثیرگذار است. در فرآیندهای اکسایش پیشرفته تغییرات pH از طریق تولید رادیکال‌های متنوع بر میزان اکسایش مواد آلی تأثیرگذار است [۲۶، ۲۷]. از آنجایی که pH محلول تأثیر مستقیمی بر تولید رادیکال‌های هیدروکسیل دارد و از این طریق می‌تواند بر بازده فرآیند اکسایش موثر باشد، اولین عامل مورد بررسی فرآیند، pH می‌باشد [۲۷-۳۰].

با توجه به نتایج به دست آمده در این مطالعه مشخص گردید که کارایی فرآیند در pH اسیدی بیشتر از pH خنثی و قلیایی بود. در فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  در pH اسیدی (pH=۵) تولید رادیکال سولفات از آنیون پرسولفات در pH اسیدی بیشتر از سایر pH ها بود. که با



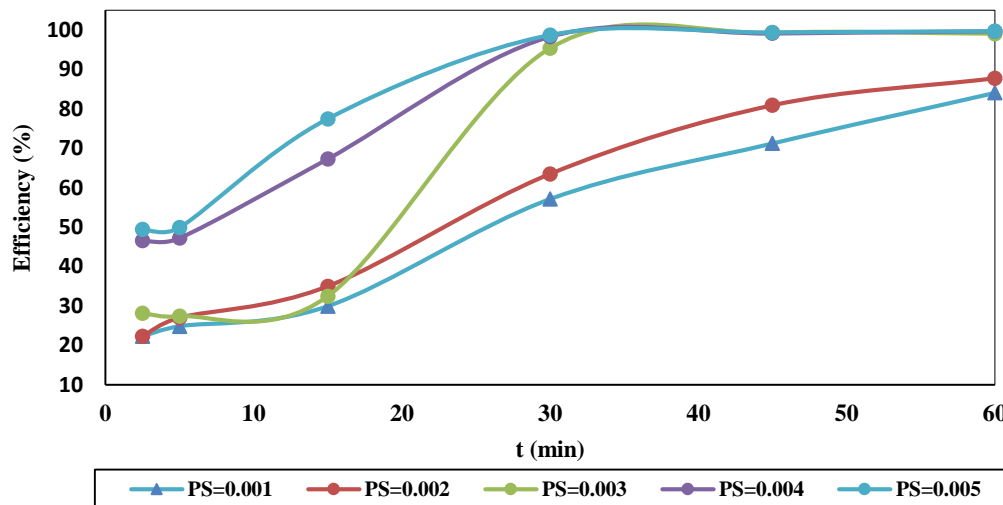
شکل ۳: تغییرات بازده حذف اتوزین Y در pH های مختلف در فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  (غلظت اتوزین Y برابر ۵۰ mg/l و پرسولفات ۰٫۰۰۳ mol/l).

است. همان طور که مشاهده گردید با کاهش غلظت، بازده حذف ماده رنگزا افزایش یافته به طوری که بیشترین میزان حذف اتوزین Y در غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، مدت زمان ۶۰ دقیقه (۹۹٫۵۹٪) و کمترین میزان حذف اتوزین Y در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر و مدت زمان ۲٫۵ دقیقه (۱۰٫۲۹٪) به دست آمد (شکل ۵). نتایج نشان داد که بین غلظت اتوزین Y ورودی و بازده حذف در سیستم رابطه عکس وجود دارد و با افزایش غلظت اولیه اتوزین Y بازده حذف کاهش پیدا کرد. غلظت اولیه آلاینده یک عامل مهم در کارایی فرآیند است به طوری که افزایش بیشتر غلظت ماده رنگزا باعث کاهش بازده می‌شود [۳۳]. از دیگر دلایل آن می‌توان به این نکته اشاره نمود که با افزایش غلظت ماده رنگزا، مولکول‌های واسطه بیشتری به وجود می‌آیند که موجب می‌شود رادیکال‌ها وارد واکنش با این ترکیبات شده و از نقش اصلی آن یعنی تجزیه آلاینده اصلی کاسته شود و بازده فرآیند کاهش یابد [۳۴]. در مطالعه ليو و همکارانش در غلظت ۴۰ mg/l ماده رنگزا میزان حذف ۱۰۰ درصد بود ولی زمانی که غلظت ماده رنگزا به ۵۰ و ۶۰ mg/l افزایش یافت میزان حذف اتوزین Y نیز از ۹۳٫۶ به ۸۹٫۱ درصد کاهش پیدا کرد [۳۱]. همچنین نتایج مطالعه الماسی و همکارانش که از روش فنتون/فراصوت جهت حذف ماده رنگزای راکتیو قرمز ۲ از محلول‌های آبی استفاده کرده بودند، نشان داد که با کاهش غلظت ماده رنگزا، میزان حذف افزایش می‌یابد. به طوری که با افزایش غلظت اولیه از ۰٫۱ به ۰٫۴ mol/l، بازده حذف از ۱۰۰ به ۹۴ درصد کاهش پیدا کرد [۳۵]، که با مطالعه حاضر مطابقت دارد.

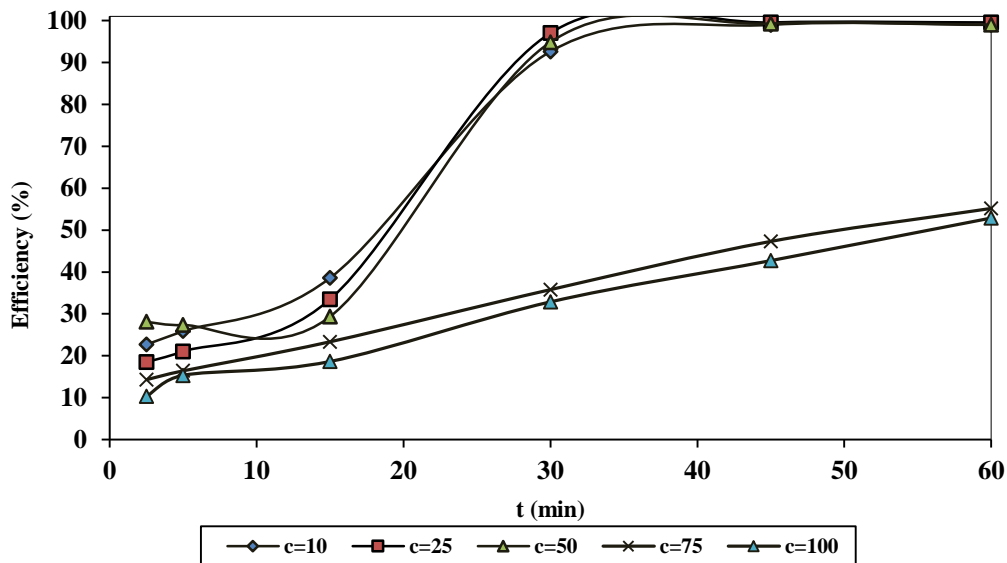
مطابق تحقیقات انجام شده هرچه تعداد رادیکال هیدروکسیل بیشتر باشد، تجزیه و سرعت اکسایش مواد بیشتر می‌شود. با توجه به اینکه تعداد رادیکال هیدروکسیل حاصل از سیستم ترکیبی بیشتر از سیستم مجزای فراصوت است لذا سرعت اکسایش ترکیبی بیشتر از سیستم مجزای فراصوت خواهد بود [۳۲]. مطابق نتایج میزان پرسولفات بهینه ۰٫۰۰۳ mol/l انتخاب شد. در فرآیند فراصوت/پرسولفات مطابق نتایج، افزایش غلظت عامل اکسید کننده تا حد ۰٫۰۰۳ mol/l سرعت واکنش را افزایش داده و با افزایش غلظت پرسولفات تا ۰٫۰۰۵ mol/l و بیشتر روند افزایشی ثابت مانده و تغییری مشاهده نشد. که با مطالعه صیدمحمدی و همکارانش مطابقت دارد [۲۵]. نتایج مطالعه صیدمحمدی و همکارانش نشان داد که افزایش غلظت ماده اکسید کننده تا حد معینی سرعت واکنش را افزایش داده و با افزایش غلظت پرسولفات به بیش از ۰٫۰۲ mol/l روند معکوس در حذف ماده آلی مشاهده می‌شود. پرسولفات قادر به تولید دو رادیکال سولفات و هیدروکسیل می‌باشد و ممکن است این دو رادیکال اثر هم‌افزایی داشته باشند. اما مطالعات نشان داده است که رادیکال هیدروکسیل در اکثر مواقع نقش رباینده رادیکال سولفات را بازی کرده و کارایی چندانی در فرآیندهای ناشی از پرسولفات ندارد [۲۵].

### ۳-۳- تأثیر تغییرات غلظت اتوزین Y

تأثیر غلظت‌های مختلف اتوزین Y (۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر)، بر کارایی فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  در شکل ۵ ارائه شده



شکل ۴: تغییرات بازده حذف اتوزین Y در غلظت‌های مختلف پرسولفات در فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  (pH برابر ۵، اتوزین ۵۰ میلی‌گرم لیتر).



شکل ۵: تغییرات بازده حذف آئوزین Y در غلظت‌های مختلف آئوزین Y در فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  (pH برابر ۳، غلظت پرسولفات  $0.003$  مول بر لیتر).

مطالعه الماسی و همکارانش که از روش فنتون/ فراصوت جهت حذف ماده رنگزای راکتیو قرمز ۲ استفاده کرده بودند، نتایج نشان داد که یکی از علل تجزیه ماده رنگزا می‌تواند وجود فرآیند فراصوت باشد که از طریق دو سازوکار پیرولیز و تولید رادیکال هیدروکسیل باعث افزایش بیشتر بازده حذف ماده رنگزا می‌شود [۳۵].

در مطالعه صید محمدی نتایج تجزیه مستقیم پنتاکلروفنل با امواج مایکروویو بدون حضور افزودن پرسولفات پس از طی زمان ۳ دقیقه تنها ۲ درصد بوده است [۲۵]. هم چنین در مطالعه وانگ در تجزیه فنل با فرآیند فوتوکاتالیستی و پراکسید هیدروژن، پرسولفات و پیریدات نتایج نشان داد که اکسیدکننده‌ها به تنهایی بازده حذف بالاتری دارد [۳۷]. بطور کلی می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند تلفیقی در مدت زمان ۶۰ دقیقه، خاصیت تشدیدکنندگی داشته و در صورت استفاده فرآیند تلفیقی  $US/S_2O_8^{2-}$  بازده حذف آئوزین Y افزایش یافت.

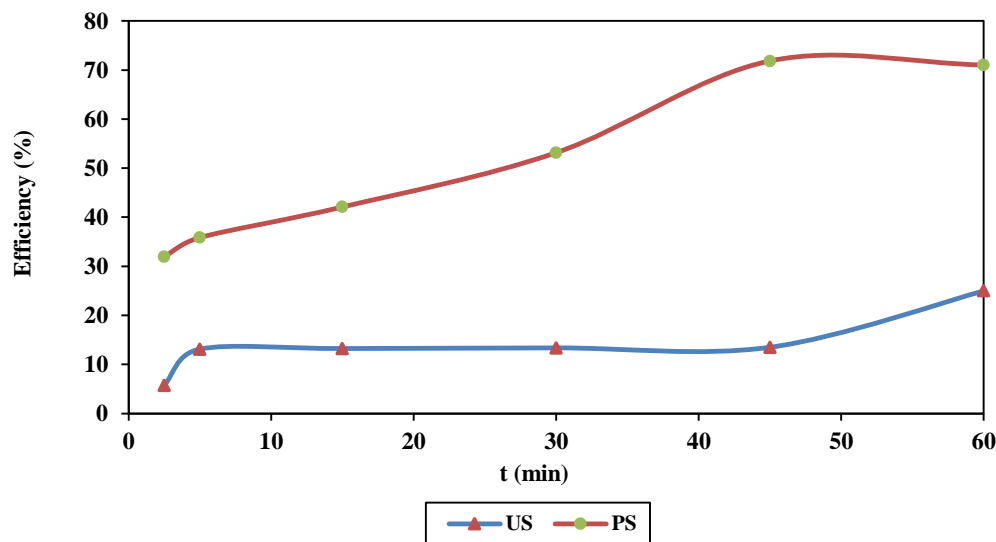
### ۳-۵- تأثیر تفکیکی فرآیندها در حذف ماده رنگزای آئوزین Y در شرایط بهینه

مقایسه کارایی حذف آئوزین Y در فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$ ، پرسولفات در شرایط بهینه بهره‌برداری و امواج US به تنهایی در شکل ۷ ارائه شده است. همان‌طور که نتایج نشان داد بیشترین میزان حذف آئوزین Y توسط فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  (۹۹٫۳۳٪) و کمترین میزان حذف ماده رنگزا توسط فرآیند US (۲۵٪) به دست آمد.

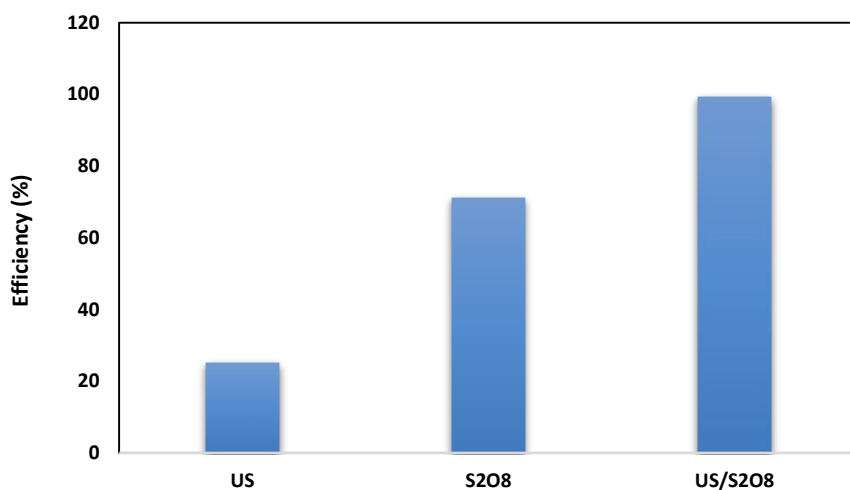
### ۳-۴- کارایی امواج فراصوت به تنهایی (US) و پرسولفات به تنهایی (PS) در حذف آئوزین Y

کارایی امواج فراصوت به تنهایی (US) و پرسولفات به تنهایی (PS) در حذف آئوزین در شکل ۶ ارائه شده است. همان‌طور که نتایج نشان داد در تاثیر پرسولفات به تنهایی با غلظت پرسولفات  $0.003$  مول بر لیتر در حذف آئوزین Y تحت شرایط بهینه ۷۱ درصد ماده رنگزای آئوزین حذف گردید. به طوری که وقتی از فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  با غلظت پیریدات  $0.003$  مول بر لیتر استفاده شد در مدت زمان ۶۰ دقیقه بازده حذف به ۹۹٫۳۳ درصد افزایش یافت. بطور کلی اثر هم‌افزایی فرآیندهای مورد بررسی بیانگر این موضوع است که کارایی نهایی فرآیند در نهایت بیشتر از مجموع تک‌تک متغیرها می‌باشد.

امواج فراصوت به دلیل توانایی در تولید مستقیم رادیکال هیدروکسیل در محلول، می‌تواند کارایی فرآیند هم‌زمان  $US/S_2O_8^{2-}$  را افزایش دهد، مطابق نتایج، برخلاف محاسن و کاربردهایی که امواج فراصوت در بحث تصفیه آلاینده‌ها در منابع آبی دارند، نتایج مطالعات متعدد در چند سال اخیر نشان داد که کاربرد این امواج به تنهایی و به صورت مجزا به دلیل کارایی کم، نیاز به زمان و انرژی زیاد، قابلیت استفاده در مقیاس‌های بزرگ را ندارد. برای غلبه بر این مشکل فرآیند سونوشیمیایی به صورت ترکیبی با فرآیندهای دیگر نظیر فراصوت/ ازن، فراصوت/ پراکسید هیدروژن، ترکیب با فرآیندهای الکتروشیمیایی مانند فراصوت/ الکتروفنتون، ترکیب با فرآیند فنتون، ترکیب با فرآیندهای نوری و فوتوکاتالیستی انجام می‌شود [۳۶]. در



شکل ۶: کارایی حذف اتوزین Y در فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  با پرسولفات به تنهایی و امواج اولتراسونیک به تنهایی (غلظت اولیه ماده رنگزای اتوزین Y ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH=۵).



شکل ۷: مقایسه کارایی حذف اتوزین Y در فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$ ، پرسولفات در شرایط بهینه بهره‌برداری و امواج US به تنهایی (pH=۵، غلظت اولیه اتوزین Y ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و پرسولفات ۰,۰۰۳ مول بر لیتر).

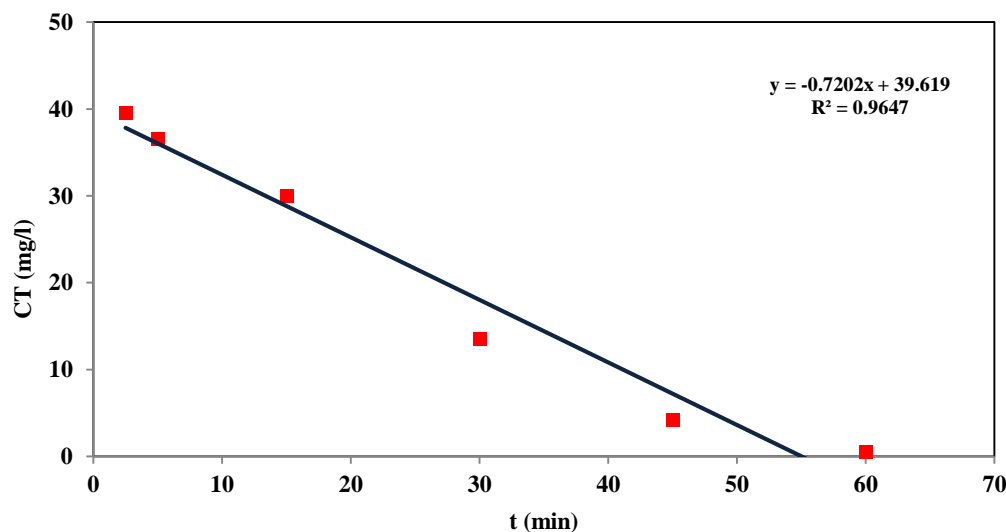
می‌پردازد. سرعت یک واکنش را می‌توان بر اساس کاهش غلظت یک ماده واکنش‌دهنده در واحد زمان یا افزایش غلظت یک فراورده در واحد زمان بیان کرد. برای واکنش‌های مرتبه اول نیمه‌عمر مستقل از غلظت‌های اولیه واکنش‌دهنده‌ها است. برای سایر مرتبه‌های واکنش، نیمه‌عمر با غلظت اولیه تغییر می‌کند. با افزایش غلظت ماده اکسید کننده تعداد برخورد موثر بیشتر شده و در نتیجه سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

### ۳-۶ سینتیک واکنش

سینتیک واکنش فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  در حذف اتوزین Y در جدول ۱ و شکل ۸ ارائه شده است. بر اساس نتایج حاصل، ضریب تجزیه ( $R^2$ ) در فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  برای اتوزین Y، ۰,۹۷ می‌باشد. بنابراین فرآیند مذکور برای این ماده رنگزا به مدل درجه یک نسبت به دو مدل دیگر نزدیک‌تر بوده و از مدل درجه یک تبعیت می‌نماید. سینتیک شیمیایی به بررسی سرعت واکنش‌های شیمیایی

جدول ۱: ضرایب سینتیکی مربوط به فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  (غلظت ماده رنگزای اتوزین  $Y$  ۵۰ mg/l،  $pH=5$  و پرسولفات  $0.003$  mol/l).

$C_0$ (mg/l)	$S_2O_8$ (M)	Time (min)	$C$ (mg/l)	$C/C_0$	$-\ln(C/C_0)$
۵۰	۰,۰۰۳	۰	۰	۰	۰
۵۰	۰,۰۰۳	۲,۵	۳۹,۵۰	۰,۷۹۰	۰,۲۳۵۶
۵۰	۰,۰۰۳	۵	۳۶,۵۷	۰,۷۳۲	۰,۳۱۲۵
۵۰	۰,۰۰۳	۱۵	۲۹,۹۷	۰,۵۹۹	۰,۵۱۱۸
۵۰	۰,۰۰۳	۳۰	۱۳,۵۱	۰,۲۷۱	۱,۳۰۸
۵۰	۰,۰۰۳	۴۵	۴,۲۳	۰,۰۸۴	۲,۴۶۹
۵۰	۰,۰۰۳	۶۰	۰,۴۸	۰,۰۰۹	۴,۶۳۹

شکل ۸: سینتیک اکسایش درجه یک فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  (غلظت ماده رنگزای اتوزین  $Y$  ۵۰ mg/l،  $pH=5$  و پرسولفات  $0.003$  mol/l).

به عنوان مثال گائو و همکارانش در سال ۲۰۱۴ طی مطالعه‌ای که به حذف سولفامتازین از آب توسط فرآیند  $UV/S_2O_8^{2-}$  مربوط می‌شد به این نتیجه رسیدند که سینتیک فرآیند در حذف این آلاینده از سینتیک درجه اول پیروی کرد [۳۹].

#### ۴- نتیجه‌گیری

فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  روشی بسیار موثر جهت تخریب ماده رنگزای اتوزین  $Y$  از محلول‌های آبی می‌باشد. کارایی فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  در شرایط بهینه برای اتوزین  $Y$  نشان‌دهنده بالا بودن بازده حذف ماده رنگزا می‌باشد به نحوی که در مدت زمان ۶۰ دقیقه فرآیند

هم‌چنین با افزایش دما، انرژی جنبشی مواد افزایش پیدا کرده و بنابراین سرعت واکنش نیز افزایش می‌یابد [۳۸]. در این مطالعه جهت مطالعه سینتیک واکنش از سه مدل سنتیک درجه صفر، درجه یک و درجه دو استفاده شد. نتایج مربوط به تعیین درجه واکنش حاکی از آن است که سرعت واکنش اتوزین  $Y$  در فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}$  به صورت تابعی از زمان تماس بوده و واکنش از نوع درجه یک تبعیت می‌کند. در سینتیک درجه یک، سرعت واکنش با میزان مواد واکنش‌دهنده که در این مطالعه، غلظت اولیه آلاینده بود رابطه مستقیم و خطی داشت. در اکثر فرآیندهای مورد مطالعه در این حیطه سینتیک فرآیند از مدل سینتیکی درجه اول پیروی می‌نماید.



## تشکر و قدردانی

این مطالعه حاصل طرح مصوب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان با کد طرح ۹۴۱۱۱۳۶۳۶۶ بوده که نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از معاونت تحقیقات و فناوری به عمل می‌آورند.

۹۹,۰۳ درصد اتوزین Y را حذف کرد. همچنین این فرآیند توانایی مناسبی در حذف اتوزین Y را داشته و می‌تواند به‌عنوان یک روش موثر جهت حذف این ماده رنگزا از پساب‌های صنعتی مورد استفاده قرار گیرد.

## ۵- مراجع

- MR. Awual, A novel facial composite adsorbent for enhanced copper(II) detection and removal from wastewater. *Chem. Eng. J.* 266(2015),368-75.
- A. seied Mohammadi, G. Asgari, A. Dargahi, S. A. Mobarakian, Equilibrium and Synthetic Equations for Index Removal of Methylene Blue Using Activated Carbon from Oak Fruit Bark. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 24 (2015),172-187.
- N. M. Mahmoodi, Z. Mokhtari-Shourijeh, Preparation of polyacrylonitrile – titania electrospun nanofiber and its photocatalytic dye degradation ability. *Prog. Color Colorants Coat.* 10(2017), 23-30
- F. Asadi, A. Dargahi, A. Almasi, E. Moghfofe. Red Reactive 2 Dye Removal from Aqueous Solutions by Pumice as a Low-Cost and Available Adsorbent. *Arch Hyg Sci.* 5(2016), 145-152.
- ف. کوهستانی، م. نوری، مروری بر غشا الیاف توخالی و کاربرد آنها در حذف مواد رنگزا از پساب رنگرزی. *نشریه علمی ترویجی مطالعات در نیای رنگ.* ۱۳۹۵، ۶(۴۲)-۱۹.
- I. AL, Y. Zhou, J. Jiang. Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite/CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> composite with magnetic separation performance. *Desalin.* 266(2011),72-77.
- ع. غلامی آکردی، س. ه. بهرامی، م. آرامی، ا. پژوتن، حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگزا توسط الکتروود اصلاح شده با نانوذرات اکسیدتیتانیم-اکسیدگرافن و بهینه‌سازی به روش رویه - پاسخ. *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ.* ۱۳۹۶، ۳(۲۰۲)-۱۸۷.
- A. Hossain, S. Rayhan, J. Raihan, A. Nargis, I. Ismail, A. Habib, A.J. Mahmood. Kinetics of degradation of eosin y by one of the advanced oxidation processes (AOPs) Fenton's process. *American J. Anal. Chem.* 7(2016), 863-879.
- D. Prasad Hari, B. König. Eosin y catalyzed visible light oxidative C-C and C-P bond formation. *Org. Lett.* 15(2011),3852-3855.
- X.Y. Huang, J.P. Binb, H.T. Buc, G.B. Jianga, M.H. Zengd. Removal of anionic dye eosin Y from aqueous solution using ethylenediamine modified chitosan. *Carbohydrate Polym.* 84(2011),1350-1356.
- Sh. Sharma, R. Goyal, G. Chakravarty, A. Sharma. Toxicity of tomato red, a popular food dye blend on male albino mice. *Exp. Toxicol. Pathol.* 60(2008),51-57.
- Y.F. Sasaki, S. Kawaguchi, A. Kamaya, M. Ohshita, K. Kabasawa, K. Iwama, K. Taniguchi, S. Tsuda. The comet assay with 8 mouse organs: results with 39 currently used food additives. *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.* 519(2002), 103-119.
- B. Royer, N. F. Cardoso, E. C Lima, V. S. O. Ruiz, T. R. Macedo, C. Airoidi. Organofunctionalized kenyaite for dye removal from aqueous solution. *J. Colloid Int. Sci.* 336(2009), 398-405.
- B. Royer, N.F. Cardoso, E.C. Lima, T.R. Macedo, C.Airoidi. A useful organofunctionalized layered silicate for textile dye removal. *J. Hazard Mater.* 181(2010), 366-74.
- G. L. Dotto, E.C. Lima, L.A.A. Pinto. Biosorption of food dyes onto Spirulina platensis nanoparticles: Equilibrium isotherm and thermodynamic analysis. *Bioresour. Technol.* 103(2012), 123-30.
- T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P.Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technol.* 77(2001), 247-55.
- E. Forgacs, T. Cserhádi, G.Oros. Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ. Int.* 30(2004),953-71.
- S. Mondal, Methods of dye removal from dye house effluent an overview. *Environ. Eng. Sci.* 25(2008), 383-96.
- S. Shuang, A. Lejin Xu, H. Zhiqiao, Y. Haiping, Ch. Jianmeng, X. Xiuzhen, Y. Bing. Photocatalytic degradation of C.I. Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using SrTiO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> composite as the catalyst. *J. Hazard. Mater.* 152(2008), 1301-1308.
- S. Kansal, A. Hassan Ali, S.Kapoor. Photocatalytic decolorization of biebrich scarlet dye in aqueous phase using different nanophotocatalysts. *Desalin.* 259(2010), 147-155.
- F. Al-Momani, E. Touraud, J.R. Degorce-Dumas, J. Roussy, O. Thomas. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. *J. Photochem. Photobiol. A.* 153(2002), 191-197.
- S. Ledakowicz, M. Solecka, R. Zylla. Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. *J. Biotech.* 89(2001), 175-184.
- O. Zahraa, S. Maire, F. Evenou, M.N. Pons, A. Alinsafi, M. Bouchy. Treatment of wastewater dyeing agent by photocatalytic process in solar reactor. *Int. J. Photoenergy.* 2006(2006), 1-7.
- A. Asadi, M. Mehrvar. Degradation of aqueous methyl tert-butyl ether by photochemical, biological, and their combined processes. *Int. J. Photoenergy.* 2006(2006), 1-9.
- A. Seidmohammadi, H. Movahedian, p-Chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic/fenton technology. *Water Res.* 23(2010), 43-49.
- G. Moussavi, M. Mahmoudi. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* 168(2009), 806-812.
- Gh. Asgari, A. Chavoshani, A. Seid-mohammadi, A. Rahmani. Removal of pentachlorophenol using microwave

- assisted persulfate from synthetic wastewater. *J. Water Wastewater*. 25(2013), 1-10.
- 28.G. Arslan, B. Yazici, M. Erbil. The effect of pH, temperature and concentration on electrooxidation of phenol. *J. Hazard. Mater.* 124(2005), 37-43.
- 29.C. Liang, Z. S Wang, C. J. Bruell. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere*. 66(2007), 106-113.
- 30.A. Seidmohammadi, G. Asgari, M. Leili, A. Dargahi, A. Mobarakian. Effectiveness of quercus branti activated carbon in removal of methylene blue from aqueous solutions. *Arch. Hyg. Sci.* 4 (2015), 217-225
- 31.Z. Liu, X. Xu, J. Fang, X. Zhu, B.Li. Synergistic degradation of eosin y by photocatalysis and electrocatalysis in UV irradiated solution containing hybrid BiOCl/TiO<sub>2</sub> particles. *Water Air Soil Pollut.* 223(2012), 2783–2798.
- 32.L. Hou, H. Zhang, X. Xue. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. *Sep. Purif. Technol.* 84(2012), 147-152.
- 33.R. G. Parag, S.Vinayak, B. P. Aniruddh. Sonochemical reactors: Important design and scale up considerations with a special emphasis on heterogeneous systems. *J. Chem. Eng.* 166(2011), 1066-1082.
- 34.C. Qiuqiang, W. Pingxiao, L.Yuanyuan, Z. Nengwu, D. Zhi. Heterogeneous Photo-Fenton photodegradation of reactive brilliant orange X-GNover iron-pillared montmorillonite under visible irradiation. *J. Hazard Mater.* 168(2009), 901-908.
- 35.A. Almasi, Y. Yousefi, M. Soltanian, A. H. Hashemian, A. R. Mousavi. Investigation of Efficiency on Reactive Red 2 Dye Decolorization by Fenton/Ultrasonic Process. *Bimonthly J. Water Wastewater*. 26(2015), 11-21.
- 36.Y. Li, W-P. Hsieh, R. Mahmudov, X. Wei, C.Huang. Combined ultrasound and Fenton (US-Fenton) process for the treatment of ammunition wastewater. *J. Hazard Mater.* 403(2012), 244-245.
- 37.Y. Wang, C-S, Hong Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photo catalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *Water Res.* 33(1999), 2031-6
- 38.A. Zhihui, Y. Peng, L.Xiaohua. Degradation of 4-chlorophenol by microwave irradiation enhanced advanced oxidation processes. *Chemosphere*. 60(2005), 824-827.
- 39.Y-Q. Gao, N-y. Gao, Y. Deng, Y-q. Yang, Y. Ma. Ultraviolet (UV) light-activated persulfate oxidation of sulfamethazine in water. *Chem. Eng. J.* 195(2012), 248-53.