

## **Effect of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation processes for the removal of naphthalene from the water solution**

Karimi B<sup>1\*</sup>, Rajaei M.S<sup>1</sup>, Habibi M<sup>2</sup>, Esvand M<sup>2</sup>, Abdollahy M<sup>3</sup>

1- Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Arak University of Medical Sciences, Arak, Iran

2- Expert Environmental Health, Arak University of Medical Sciences, Arak, Iran

3- Expert of Chemistry Lab, Deputy of Food and Drug Laboratory, Arak University of Medical Sciences, Arak, Iran

Received:10.Jul.2013, Accepted: 23.Oct.2013

### **Abstract**

**Background:** Naphthalene is a polycyclic aromatic hydrocarbon (PAHs) present in many water sediments. This study evaluated the performance of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reaction to decompose naphthalene in the aqueous solution.

**Material and method:** It was an experimental-laboratory study. A one liter cylindrical glass reactor was used for performing all degradation experiments. The radiation source was a low pressure mercury UV lamp emitting at 254 nm (30 W, UV-C) which was placed above a batch photoreactor for UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> experiments and different concentrations of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (5, 10, 15, 20, 25 and 30 mg/L) were tested.

**Result:** In 15 mg/L naphthalene in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system and reaction times 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 100 and 120 minutes, 15, 28, 31, 36, 42, 52, 56, 73 and 59.5% naphthalene removal efficiencies were observed and COD removal efficiencies in reaction times 5, 10, 20, 30, 40, 40, 50, 60, 100 and 120 minutes, 22, 38, 45, 61.5, 67.5, 70, 80, 88.5 and 76 % were observed. When the initial pH values were 3, 4, 5, 6, 7.9, 10 and 12 the naphthalene removal efficiency was approximately 75.8, 63.4, 62, 58.5, 44.8, 35.8 and 30%, respectively, with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system.

**Conclusion:** The experimental results of this study suggested that the dosages with 20 mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> at pH= 3 with 2.8 W/cm<sup>2</sup> UV intensity (254 nm) provided the optimal operation conditions for the mineralization of naphthalene yielding a 73% mineralization efficiency after 100 minutes of reaction time.

**Keywords:** Aqueous Solution, Naphthalenes, UV Light

\*Corresponding author:

Address: Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Arak University of Medical Sciences, Arak, Iran

Email: behrozkarimi@arakmu.ac.ir

## بررسی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در حذف نفتالین از محیط آب

بهروز کریمی<sup>۱\*</sup>، محمد صادق رجایی<sup>۱</sup>، مریم حبیبی<sup>۲</sup>، مهری عیسوند<sup>۲</sup>، مهدی عبدالله<sup>۳</sup>

۱. مریمی، کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی اراک، اراک، ایران

۲. کارشناس بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی اراک، اراک، ایران

۳. کارشناس آزمایشگاه معاونت غذا و دارو، دانشگاه علوم پزشکی اراک، اراک، ایران

تاریخ دریافت: 92/4/19 تاریخ پذیرش: 92/8/1

### چکیده

**زمینه و هدف:** نفتالین از هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای موجود در اغلب رسوبات آب است. هدف از این مطالعه ارزیابی عملکرد واکنش UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در تجزیه نفتالین از محلول آبی است.

**مواد و روش‌ها:** این تحقیق یک مطالعه تجربی - آزمایشگاهی است. 1 لیتر راکتور شیشه‌ای استوانه‌ای برای انجام تمام آزمایشات تجزیه مورد استفاده قرار گرفت. منبع تابش، لامپ UV کم فشار جیوه‌ای با طول موج 254 نانومتر (W, 30UV-C) که در بالای فتوراندکتور با جریان نایوسسه جهت انجام آزمایش UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> قرار داده شده بود. غلظت‌های مختلف H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 15, 20, 25, 30 میلی‌گرم بر لیتر آزمایش شد.

**یافته‌ها:** در غلظت 15 میلی‌گرم در لیتر نفتالین و زمان‌های ماند 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 60, 100 و 120 دقیقه راندمان حذف نفتالین در سیستم UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به ترتیب برابر با 15, 28, 31, 28, 36, 31, 28, 52, 56, 52, 42, 36, 31, 28, 59/5 و 59/5 درصد و راندمان حذف COD در زمان‌های ماند 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 60, 100 و 120 دقیقه به ترتیب برابر با 22, 38, 45, 45, 61/5, 67/5, 70, 70, 70, 76, 80, 88/5 و 88/5 درصد مشاهده شد. هنگامی که pH اولیه 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 و 12 بود به طور تقریبی راندمان حذف نفتالین به ترتیب 75/8, 75/8, 44/8, 44/8, 58/5, 62, 63/4, 35/8 و 30 درصد در سیستم UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> می‌باشد.

**نتیجه‌گیری:** نتایج آزمایشات در این مطالعه نشان می‌دهد که دوز 20 میلی‌گرم بر لیتر pH=3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در UV 2/8 W/cm<sup>2</sup> (254 نانومتر)، شرایط بهینه بهره‌برداری جهت معدنی شدن نفتالین با راندمان حذف 73 درصد بعد از 100 دقیقه زمان واکنش را فراهم می‌نماید.

**واژگان کلیدی:** نفتالین، اشعه ماوراء بنفش

\*نویسنده مسئول: اراک، کوی گلستان، دانشگاه علوم پزشکی، ساختمان شماره 2، دانشکده بهداشت

Email: behrozkarimi@arakmu.ac.ir

## مقدمه

بیولوژیکی دارای هزینه بالا و تاثیر کمی در تجزیه آن هستند. بنابراین استفاده از روش‌های شیمیابی بسیار مناسب‌تر است(10). از بین روش‌های مختلف شیمیابی، روش اکسیداسیون با ازن(11)، اکسیداسیون پیشرفته  $(\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2)$  و اولتراسونیک اخیراً مورد استفاده و توجه قرار گرفته است(12). روش‌های اکسیداسیون پیشرفته بر مبنای تولید رادیکال OH که قوی‌ترین عدد اکسیداسیون در بین گندزداتها را به خود اختصاص داده و  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  مبنای تجزیه مواد آلی است(13). در فرایند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  با  $\text{H}_2\text{O}_2$  رادیکال OH عمده‌تاً هنگامی تشکیل می‌شود که توسط تابش UV در محدوده طول موج 200-280 نانومتر تجزیه گردد. استفاده از پرتو تابشی UV و  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  با موفقیت در تصفیه و تجزیه NOM استفاده شده است(14). در واقع اشعه ماوراء بنسخ در طی عمل اکسیداسیون ترکیبات آلی نقش کاتالیستی دارد، یعنی با جذب انرژی اشعه به وسیله ترکیبات آلی، تغییری در اتصال با ترکیبات شیمیابی به وجود می‌آید که منجر به آمادگی آنها برای اکسیداسیون شیمیابی می‌گردد. اشعه در ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل از آب اکسیژنه نیز نقش دارد و این رادیکال‌ها به علت دارا بودن پتانسیل اکسیدکنندگی بیشتر نسبت به آب اکسیژنه، مواد موجود در فاضلاب را به آسانی اکسیده می‌نمایند(15). این روش از لحاظ زیست محیطی مطلوب‌تر است، چرا که ترکیبات باقی مانده مضر کمتری در آب از خود بر جای می‌گذارد و از طرفی سهولت کاربرد آن، از مزیت‌های این فرآیند است. این روش همچنین در تخریب مواد شیمیابی به خوبی عمل نموده و ترکیبات آلی موجود در فاضلاب را نیز کاهش می‌دهد. اما هزینه‌های بالای آن می‌تواند به عنوان یک عامل بازدارنده تلقی شود. پیچیدگی راه اندازی و هزینه‌های جانبی تصفیه از مهم‌ترین عیوب این روش به شمار می‌آیند. در این روش شدت نور ماوراء بنسخ، مقدار آب اکسیژنه، pH و ساختار ماده آلی از

احیای آلاینده‌ها از خاک و آب‌های زیرزمینی برای دوستداران محیط زیست اهمیت زیادی دارد. هیدروکربن‌های چند حلقه‌ای آروماتیک (PAHs) ترکیبات شیمیابی با 2 تا 7 حلقه‌ای بتنی هستند که بسیار خطرناک بوده و سرطان‌زا می‌باشند(1). نفتالین جزء هیدروکربن‌های آروماتیک است که تجمع آن در محیط زیست از جمله مصب رودخانه‌ها و رسویات، گزارش شده است. این ترکیب آلی در اثر آلودگی آب‌های زیرزمینی به ترکیبات نفتی می‌تواند وارد منابع آب آشامیدنی شده و از طریق زنجیره غذایی در بین انسان و در بافت چربی تجمع یابد(2). اگر چه غلظت این ترکیب در آب بسیار کم است اما اثرات آن به شدت زیاد است(3). استاندارد ترکیبات هیدروکربن‌های آروماتیک از جمله نفتالین در آب 0/1 میلی‌گرم در لیتر است(4). از سایر منابع تولید هیدروکربن‌ها، می‌توان به سوزاندن هیدروکربن‌ها (مانند متور اتومبیل‌ها، زایدات شیمیابی و الکترونیکی و ...) اشاره کرد(4). بنابراین حذف این ترکیبات خطرناک از آب‌های آلوده، رسویات دریاچه، مخازن نفتی و ... بسیار ضروری به نظر می‌رسد. از روش‌های بیولوژیکی و شیمیابی هیدروکربن می‌توان به روش‌های بیولوژیکی و شیمیابی Adsorption on (activated carbon (5)، بستر شن (6)، تولید گاز کردن (7)، کاربرد همزمان Biomass gasifiers (7)، اوکسیژنیک و هضم بی‌هوایی Mesophilic and thermophilic anaerobic Anaerobic (8)، تجزیه بی‌هوایی digestion (9)، کاتالیزورهای فلزی (10) و ... می‌توانند برای تجزیه این ترکیب خطرناک استفاده گردند. به علت این که ترکیباتی نظیر نفتالین جزء آلاینده‌های آلی با مقاومت بسیار بالا هستند، روش‌های

معدن زغال سنگ موجب آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود و تهدیدی برای سلامتی انسان و سایر حیوانات می‌گردد(20)، استفاده از روش‌های کاربردی برای تجزیه آنها اهمیت بسیار زیادی دارد. بنابراین هدف از این مطالعه، تجزیه ترکیب حلقوی آلی نفتالین توسط کاربرد مخلوطی از دو اکسید کننده UV و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در طی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

**مواد شیمیایی مورد استفاده:** نفتالین ساخت شرکت Merck آلمان، سولفات آهن FeSO<sub>4</sub>، NaOH، H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (30 درصد وزنی)، H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (.7H<sub>2</sub>O) استیک اسید (CH<sub>3</sub>COOH)، دی کرومات پتاسیم (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)، سولفات جیوه (HgSO<sub>4</sub>)، سولفات نقره (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) و پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) (از شرکت MERCK)، پتاسیم دی کرومات، فرو سولفات آمونیوم (NH<sub>4</sub>SO<sub>4</sub>)، 0/25 نرمال، اسید سولفوریک 0/1 مولار و هیدروکسید سدیم 0/1 مولار برای تنظیم pH، سولفات جیوه (HgSO<sub>4</sub>)، دی اکسید تیتانیوم TiO<sub>2</sub> (متوسط اندازه اولیه 21 nm و سطح ویژه 50±15) و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 درصد) خردباری گردید.

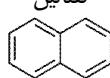
**نمونه فاصلاب:** ابتدا محلول استوک 1000 میلی‌گرم در لیتر نفتالین تهیه گردید و در 4 درجه سانتی گراد و بدون رسیدن نور نگهداری شد. سپس از محلول مادر با توجه به غلظت مورد نیاز در مطالعه، حجم مورد نظر برداشت و مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه محلول، مقدار 1 گرم از پودر خالص رنگ را در حجم یک لیتر آب مقطر حل نموده، بدین ترتیب غلظت محلول مادر 1000 میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. مشخصات هر نفتالین در جدول 1 آمده است. برای انحلال مناسب نفتالین، ابتدا از الكل مثانول 99/8 درصد مرک به عنوان حلحل استفاده

عوامل موثر در حذف ترکیبات آلی به حساب می‌آیند(16، 17). در مطالعه‌ای با عنوان تصوفیه فاصلاب مصنوعی حاوی نفتالین با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ثبت شده بر روی کربن فعال که توسط خدادادی و همکارانش در سال 1390 انجام شد، نتایج نشان دادند که فرآیند اکسیداسیون فتوشیمیایی UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>، با کاهش غلظت نفتالین بازدهی حذف افزایش پیدا نموده به طوری که در غلظت 100 ppm مقدار حذف نفتالین بعد از 3 ساعت برابر با 92 درصد است در صورتی که در غلظت 25 ppm تقریباً در 2 ساعت بازدهی حذف کامل است. در pH= 11 بیشترین بازدهی حذف نفتالین صورت گرفته و بعد از مدت 1/5 ساعت غلظت نفتالین از 100 ppm به 10 ppm رسید. درصد حذف نفتالین با استفاده از این روش بالغ بر 90 درصد بوده است(17). پرتو فرابنفش نقش مهمی در فرآیند اکسیداسیون فتوشیمیایی دارد. افزایش شدت نور ماوراء بنفش موجب افزایش غلظت رادیکال هیدروکسیل شده و در نتیجه سرعت حذف مواد آلی را افزایش می‌دهد(18، 19). با این حال، به دلیل جذب شدید UV توسط آب جهت انجام تصوفیه موثر، نیاز به دوز UV بالاتر و یا H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> با غلظت بیشتری خواهد بود(18). بنابراین استفاده همزمان از ترکیب UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> با توجه به اثر هم افزایی این دو اکسید کننده، در مجموع تجزیه آلاندنهای آلی را بهبود می‌بخشد. در مطالعه‌ای که توسط آلاتون و همکاران در 2010 روی تجزیه ترکیب نفتالین دار J-Acid توسط فرآیند UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> انجام گرفت دیده شد با این روش سمیت این ترکیب کاهش می‌یابد. همچنین با این روش COD و TOC نیز بیش از 50 درصد کاهش خواهد یافت. همچنین اثر هم افزایی UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> روی در تجزیه مواد آلی نیز به اثبات رسیده است(19).

با توجه به این که وجود هیدروکربن‌های آلی خصوصاً نفتالین در پساب صنایع، واحدهای پتروشیمی و

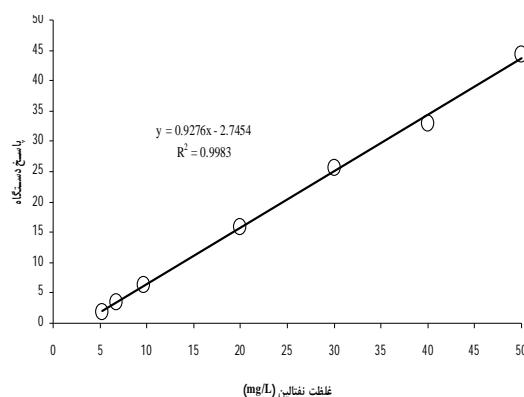
گردید و بعد به حجم مناسب رسید. غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ میلی گرم در لیتر نفتالین مورد بررسی قرار گرفت.

جدول ۱. مشخصات هیدروکربن نفتالین

نفتالین	ساختار شیمیایی
	
218 درجه سانتی گراد	نقطه جوش
80/5 درجه سانتی گراد	نقطه ذوب
C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	فرمول شیمیایی
128/19 گرم بر مول	وزن مولکولی (گرم بر مول)
254 نانومتر	طول موج حداکثر جذب (نانومتر)
32 میلی گرم بر لیتر	حلایت در 20 درجه سانتی گراد
20 متر مکعب آب به متر مکعب هوا	ثابت هنری

تابش نور می‌شود. لذا تمام آزمایشات در فاصله ۱۰ سانتی‌متر از راکتور انجام گرفت. در هر مرحله غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ میلی گرم بر لیتر از محلول نفتالین وارد راکتور شده تحت تاثیر تابش UV و غلظت‌های UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  ۵-۳۰ میلی گرم بر لیتر) قرار گرفت. در طی تابش پرتو UV، محلول با سرعت ثابت ۸۰ دور در دقیقه هم زده شد و نهایتاً پس از گذشت زمان ماندهای ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ دقیقه، ۲ میلی لیتر از نمونه جهت بررسی غلظت نفتالین و COD توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر Dr5000 مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۱ شماتیکی از فرآیند فتوکاتالیستی را نشان می‌دهد. کلیه آزمایش‌ها شامل تعیین مقادیر بهینه pH و نیز زمان واکنش در مراحل مجزا و در دمای محیط انجام گرفت. در هر مرحله با ثابت نگه داشتن تمامی متغیرها و تنها با تغییر یک متغیر، مقدار برای پارامتر مورد نظر تعیین گردید.

**مراحل آزمایش:** این تحقیق یک مطالعه توصیفی - تحلیلی و از نوع تجربی - آزمایشگاهی است. مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام گرفت. آزمایش‌های مربوط به فرآیند اکسیداسیون پیشرفته در ظرف راکتور به حجم مفید ۱ لیتر از جنس پیریکس و مجهز به همزن، محل تزریق و خروج نمونه و خروجی فاضلاب و..... استفاده گردید. منبع تابش ۲ عدد لامپ UV-C کم فشار جیوهای با طول موج ۲۵۴ نانومتر UV-C ۳۰W UV-C)، تولید شده توسط فیلیپس، هلند) که در بالای فتو راکتور با جریان ناپیوسته برای انجام آزمایش UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  قرار داده شد بود. غلظت‌های مختلف UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ میلی گرم بر لیتر) مورد آزمایش قرار گرفتند. مبنای افزودن حجم‌های پراکسید هیدروژن بر اساس مطالعات پایلوت قبلی بوده است. میزان شار انرژی توسط دو لامپ ۲/۸ وات بر سانتی‌متر مکعب می‌باشد. تغییر در فاصله بین لامپ UV و راکتور موجب تغییر در شدت

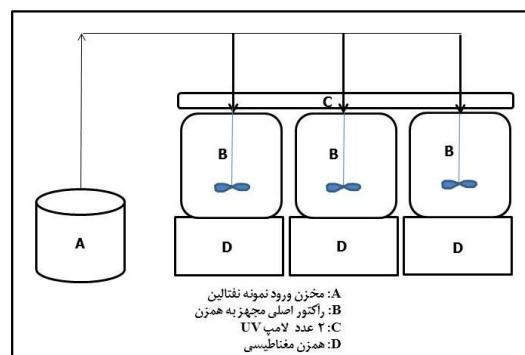


نمودار 1. منحنی کالیبراسیون برای نفتالین در دستگاه اسپکتروفوتومتر

هر آزمایش در سه مرحله تکرار شد و نتایج به دست آمده با استفاده از نرم افزار آماری SPSS نسخه 14، اکسل 2010 آنالیز شدند. مقادیر میانگین برای هر پارامتر محاسبه و پس از مقایسه با استانداردها نمودارهای مربوطه ترسیم شد. با توجه به سنجش مقادیر ورودی و خروجی نفتالین از رآکتور، نیاز به بررسی اختلاف بین دو متغیر کمی- کمی در ورودی و خروجی خواهد بود. ابتدا از آزمون کولموگروف اسمیرنف جهت بررسی نرمال بودن داده‌ها استفاده شده و در صورت نرمال بودن داده‌ها ( $>0/05$ ) معناداری آماری (آماری) از تست آماری آنوا استفاده گردد.

### یافته‌ها

**فاکتور پراکسید هیدروژن: چگونگی تغییرات**  
راندمان حذف نفتالین موجود در محلول واکنش نسبت به تغییرات  $\text{H}_2\text{O}_2$  در نمودار 2 نشان داده شده است. با توجه به نمودار ملاحظه می‌گردد که با افزایش زمان ماند تا 30 دقیقه و افزایش غلظت پراکسید هیدروژن بر راندمان حذف نفتالین افزوده می‌شود. راندمان حذف نفتالین در زمان ماند 120 دقیقه هم کاهش می‌یابد و به حدود 40-55 درصد می‌رسد. بیشترین کاهش غلظت در زمان ماند 90 دقیقه می‌باشد.

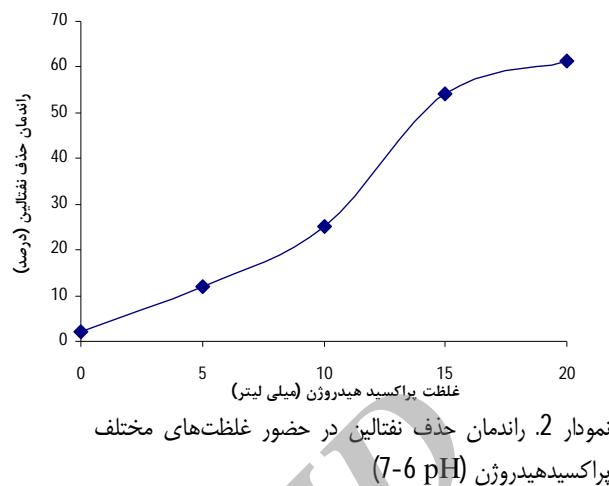


شکل 1. شماتیکی از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$

### دستگاه‌های مورد استفاده: جهت سنجش

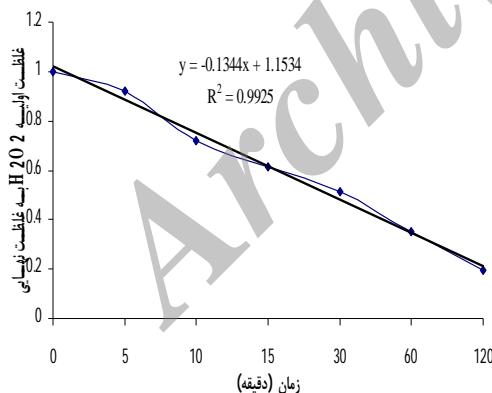
غلظت نفتالین از اسپکتروفوتومتر در طول موج استفاده شد. نمودار 1 کالیبراسیون برای نفتالین در دستگاه اسپکتروفوتومتر را نشان می‌دهد. پس از تزریق محلول‌های استاندارد و رسم منحنی کالیبراسیون، غلظت نفتالین مورد سنجش قرار گرفت. برای اندازه‌گیری COD نمونه‌های ورودی و خروجی از راکتور (COD مدل Hach (DR/5000 و Aquarius CECIL (HQ 40d HACH pH متر) استفاده شد. دستگاه pH برای تنظیم pH محیط واکنش مورد استفاده قرار گرفت. به منظور حذف اثر  $\text{H}_2\text{O}_2$  روی COD، به محلول، 0/1 گرم اکسید منگنز به مدت 15 دقیقه قبل از اندازه‌گیری COD افزوده شد. COD با روش موجود در کتاب استاندارد APHA5220 بخش، APHA5220 سنجش گردید(21). جهت اندازه‌گیری غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  در محلول از روش تیتراسیون با پرمنگنات پتانسیم استفاده گردید. 250 میلی لیتر نمونه وارد 2 مولار افروده شد و سپس محلول‌ها با استاندارد پرمنگنات پتانسیم 0/02 مولار تیتر شد و تیتراسیون تا ظهور رنگ صورتی ادامه یافت(22).

**تأثیر تابش UV بر حذف نفتالین:** هدف از انجام این مرحله از آزمایش تعیین تأثیر پرتو UV (فتاکسیداسیون) در کاهش نفتالین از محیط آبی بوده است. برای این منظور پرتو UV با شدت تابش 2/8 وات بر سانتی متر مکعب در 6 سطح زمان مختلف بر حسب دقیقه شامل 5، 10، 15، 30، 60، 120 در غلظت های نفتالین 5، 10، 15، 30 و 60 میلی گرم در لیتر نفتالین در pH خنثی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از این آنالیز در جدول 2 نشان داده شده است.



جدول 2. راندمان حذف نفتالین به وسیله پرتو UV-C با شدت پرتو 2/8 وات بر سانتی متر مکعب (pH خنثی)

مراحل						زمان های تابش UV
60	30	15	10	5		5 دقیقه
0/024	0/019	0/012	0/012	0/08		10 دقیقه
0/03	0/05	0/08	0/08	0/1		15 دقیقه
0/01	0/03	0/5	0/6	0/8		30 دقیقه
2/3	3/5	4/6	5/9	8/2		60 دقیقه
7/2	8/3	9/7	11	13/1		120 دقیقه
20/9	22/7	23/9	25/3	27/7		

نمودار 3. تجزیه پراکسیدهیدروژن در فرآیند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  در حضور پرتو UV (غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  اولیه 20 mg/L)

### تأثیر UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ بر حذف نفتالین: فتوولیز

مستقیم  $\text{H}_2\text{O}_2$  در طی فرآیند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  در آب خالص در اثر تابش پرتو UV در نمودار 3 آمده است. فتوولیز مستقیم  $\text{H}_2\text{O}_2$  منجر به تولید  $\text{OH}^-$  رادیکالی می گردد که نهایتاً نفتالین موجود در نمونه را تجزیه می نماید. همان طور که در نمودار 3 دیده می شود با افزایش زمان در اثر تابش پرتو UV غلظت اولیه  $\text{H}_2\text{O}_2$  درون آب، رو به کاهش است به طوری که در زمان مانند 5 دقیقه 0/92 و در زمان 60 دقیقه اولیه  $\text{H}_2\text{O}_2$  به غلظت نهایی آن 0/092 و در زمان 120 دقیقه به 0/035 می رسد.

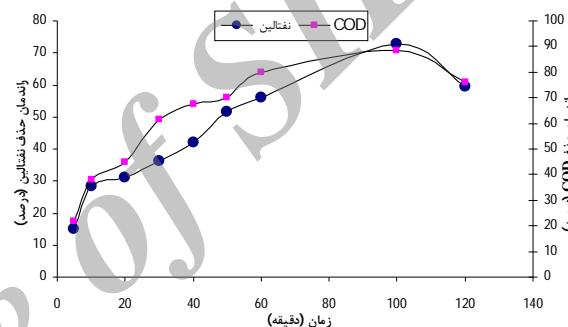
در این بخش به بررسی تاثیر همزمان زمان های ماند 5، 10، 15، 30، 60، 100، 200، 300، 400، 500 و 120 دقیقه و غلظت پراکسیدهیدروژن بین 5-20 میلی گرم بر لیتر در pH خنثی پرداختیم. در نمودارهای 4 و 5 تاثیر فرآیند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  در حذف نفتالین در زمان های ماند مختلف در pH خنثی آمده

نمودار 4. تاثیر زمان ماند و غلظت پراکسید هیدروژن در راندمان حذف نفتالین و COD در فرآیند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  (pH خنثی)

#### تأثیر مقادیر pH اولیه محلول: از پارامترهای

دیگر موثر بر فرآیند pH می‌باشد. جدول 3 به بررسی تاثیر pH بر راندمان حذف نفتالین (درصد) در فرآیند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  می‌پردازد. با توجه به این که مقادیر تجزیه پراکسید هیدروژن و COD از کنتیک درجه اول پیروی می‌کنند، می‌توان میزان تجزیه نفتالین در زمان را به دست آورد که در جدول 2 علاوه بر راندمان حذف میزان تجزیه (در دقیقه) هم آمده است. راندمان حذف  $\text{Fe}^{\circ}$  در pHهای 3، 4، 5، 7، 9، 10 و 12 به طور متوسط 53 درصد می‌باشد و میزان تجزیه نفتالین به طور متوسط  $(\text{در دقیقه})^{0.65} \times 10^{-3}$  می‌باشد.

است. همان طور که دیده می‌شود در غلظت 15 میلی گرم در لیتر نفتالین راندمان حذف در زمان‌های ماند 5، 10، 20، 30، 40، 50، 60، 100 و 120 دقیقه به ترتیب برابر با 15، 28، 31، 42، 44، 52، 56، 59/5 و 73 درصد می‌باشد (نمودار 4). همچنین راندمان حذف COD در این زمان‌های ماند با به ترتیب برابر با 22، 38، 45، 56، 61/5، 70، 67/5، 80، 88/5 و 76 درصد می‌باشد (نمودار 5). در سایر غلظت‌های تقریباً نتایج مشابهی به دست آمد. با افزایش زمان ماند تا 100 دقیقه و افزایش غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  تا 20 میلی گرم بر لیتر بر راندمان حذف نفتالین افزوده می‌شود.



جدول 3. تاثیر مقادیر pH اولیه محلول در حذف و میزان تجزیه نفتالین از محیط آبی در فرآیند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  در مدت زمان 30 دقیقه، غلظت 15 میلی گرم در لیتر نفتالین و غلظت 20 میلی گرم در لیتر پراکسید هیدروژن

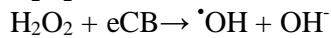
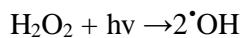
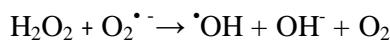
pH اولیه	pH پنهانی	درصد حذف	میزان تجزیه ( $\text{min}^{-1}$ )
3	2/9	75/8	$10^{-3} \times 1/34$
4	3/56	63/4	$10^{-3} \times 0/72$
5	4/43	62/2	$10^{-3} \times 0/56$
7	6/55	58/4	$10^{-3} \times 0/54$
9	8/91	44/8	$10^{-3} \times 0/42$
10	9/83	35/8	$10^{-3} \times 0/33$
12	11/6	30	$10^{-3} \times 0/20$

خلاصه‌ای از نتایج آنالیز آماری در جدول 4 آمده است.

جدول 4. آنالیز آنوا برای اکسیداسیون غلظت‌های مختلف نفتالین، زمان‌های ماند، غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  و فرآیند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ 

F crit	معناداری	F	تعداد گروه‌ها	پارامترها
3/284	0/715	0/086	6	غلظت نفتالین
2/324	0/012	3/162	6	زمان ماند
2/695	0/029	2/872	9	غلظت $\text{H}_2\text{O}_2$
3/960	0/007	3/87	9	فرآیند $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$

در برخورد با سایر ملکول‌های  $\text{H}_2\text{O}_2$  رادیکال پراکسید و هیدروکسیل تولید می‌نماید.



البته در زمان ماند بیش از 90 دقیقه به دلیل اتمام

اکسید کننده در محیط، از راندمان حذف نفتالین کاسته می‌شود. همان گونه که در نمودارهای 2 و 3 دیده می‌شود، در زمان ماند 90 دقیقه و غلظت پراکسید هیدروژن 20

میلی‌گرم بر لیتر، حداقل راندمان حذف نفتالین 62 درصد به دست آمد. وقتی که پراکسید هیدروژن کافی در محلول وجود دارد، تا زمانی که واکنش رادیکال  $\text{HO}_2^{\cdot}$  از  $\text{OH}^{\cdot}$  کمتر است، رقابت مواد آلی برای واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل وجود دارد. دانشور و همکاران(24) در خصوص حذف مواد آلی با استفاده از  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  نشان دادند که با افزایش  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، میزان حذف مواد آلی افزایش یافته که با نتایج این مطالعات مطابقت دارد(24). دلیل این امر آن است که پراکسید هیدروژن در غلظت‌های بالاتر به عنوان یک عامل رباینده (Scavenger) برای رادیکال‌های هیدروکسیل عمل می‌نماید(25). در مطالعه انجام شده توسط کروتوف و همکاران در زمینه حذف ترکیبات آلی به کمک واکنش  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  نیز نسبت مشابهی گزارش گردید(26).

#### تأثیر تابش UV بر حذف نفتالین: دوز UV

موردنیاز جهت حذف مواد آلی و گندزدایی، توسط پریرا و همکاران، 40-140 میلی‌ژول بر سانتی‌متر مربع که معادل  $1/5-100$  وات بر سانتی‌متر مربع تعیین گردید(27). در این مطالعه از 2 لامپ UV با طول موج 254 نانومتر و شدت

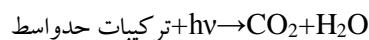
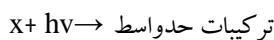
همان‌گونه که از نتایج آنالیز آماری مشخص است، افزایش غلظت‌های نفتالین تاثیر مطلوبی در فرآیند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  دارد، به طوری که افزایش غلظت نفتالین به کاهش راندمان حذف منجر می‌شود. از سوی دیگر افزایش غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  دارای نتایج معناداری در حذف نفتالین از محیط آبی می‌باشد ( $p=0/029$ ). اما فرآیند  $\text{H}_2\text{O}_2$  دارای نتایج بهتری نتایج بهتری نسبت به کاربرد  $\text{H}_2\text{O}_2$  به تنها بی می‌باشد ( $p=0/007$ ).

#### بحث

**تأثیر پراکسید هیدروژن:** نتایج بیانگر آن است که با افزایش مقادیر پراکسید هیدروژن، میزان حذف نفتالین و COD در نمونه‌ها افزایش یافته است. بیشترین میزان حذف در غلظت 20 میلی‌گرم در لیتر پراکسید هیدروژن بوده است. در غلظت 30 میلی‌گرم در لیتر پراکسید پراکسید هیدروژن، کاهش راندمان حذف را خواهیم داشت. همان گونه که در نمودارهای 2 و 3 دیده می‌شود، با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن و زمان ماند، بر راندمان حذف نفتالین افزوده می‌شود. پراکسید هیدروژن به عنوان یک اکسید کننده قوی، نفتالین را به ترکیبات جانبی تجزیه می‌نماید. قدرت اکسیداسیون  $\text{H}_2\text{O}_2$  در محدوده 1/78 الکترون ولت قرار دارد. همچنین این اکسید کننده به دلیل تولید رادیکال هیدروکسیل و ممانعت از ایجاد حفره الکترونی (inhibition of electron/hole) موجب تجزیه ترکیبات آلی مطابق واکنش‌های زیر می‌گردد(23). الکترون رها شده از پراکسید هیدروژن جذب اکسیژن می‌گردد، اکسیژن رادیکالی  $\text{O}_2^{\cdot}$  ایجاد می‌گردد که خود

است. ریواس و همکارانش به بررسی قابلیت تجزیه پذیری استفتاین توسط فرآیند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  (UV در طول در موج 254 نانومتر) پرداختند. در زمان ماند 5 دقیقه و غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  برابر 10 میلی مول، 60 درصد حذف به دست آمد در حالی که در زمان ماند 10 دقیقه تجزیه کامل آلتینده استفتالین به دست آمد. غلظت 400 میلی مول از  $\text{H}_2\text{O}_2$  راندمان حذف کاهش یافت. فتویز مستقیم استفتاین نیز به آهستگی صورت گرفت.(31).

تابش UV از طریق فتویز  $\text{H}_2\text{O}_2$  یا از طریق فرآیندهای نوری-الایی شیبه واکنش فوتوفتون، موجب تولید رادیکال‌های OH و فتویز مستقیم مولکول‌های هدف و تبدیل و تجزیه آن بر قطعات کوچک‌تر می‌گردد. مکانیسم‌های زیر اتفاق می‌افتد(19).



در اثر فتویز  $\text{H}_2\text{O}_2$  (254 UV) رادیکال

$\text{OH}^{\bullet}$  تولید می‌شود. در آب خالص،  $\text{H}_2\text{O}_2$  توسط تابش UV می‌تواند به آب و اکسیژن تجزیه شود اما در این میان رادیکال‌های  $\text{OH}^{\bullet}$  و  $\text{HO}_2^{\bullet}$  نیز تولید می‌گردد. در حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  می‌تواند به آب و اکسیژن تجزیه شود اما در این میان آن گردد. در این فرآیند ترکیبات آلتی توسط ترکیبات رادیکالی نظیر  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^{\bullet}$  و  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  با پتانسیل اکسیداسیون 2/53 و 1/43 و 1/76 ولت به ترتیب تجزیه می‌شوند(32). در این فرآیند، افزودن اشعه UV موجب افزایش قدرت اکسیداسیون  $\text{H}_2\text{O}_2$  در تجزیه ترکیبات آلتی به دلیل تشکیل رادیکال‌های  $\text{OH}^{\bullet}$  می‌گردد. در ابتدا آلتیندهای آلتی اشعه UV را جذب می‌کنند و تغییراتی در ساختار مولکولی استفتالین در حضور اکسیدان  $\text{H}_2\text{O}_2$  ایجاد می‌شود. در مرحله بعد تابش UV به عنوان کاتالیزور موجب شکستن  $\text{H}_2\text{O}_2$  به دو رادیکال OH می‌گردد. رادیکال‌های تشکیل شده موجب شکستن باندهای C=C و O=C در ملکول استفتالین مطابق مکانیسم‌های زیر می‌شود(33).

2/8 وات بر سانتی‌متر مربع استفاده گردید. با توجه به جدول 2، راندمان فرآیند فتوکاتالیستی برای غلظت اولیه استفتالین 5 میلی گرم بر لیتر، با افزایش زمان پرتوودهی از 5 به 120، راندمان حذف از 0/08 به 27/7 در 0/08 می‌رسد. فتوکاتالیستی استفتالین توسط تابش نور UV در pH=7 در جدول 2 نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌گردد غلظت استفتالین با افزایش زمان تابش کاهش می‌یابد. طبق مطالعه‌ای که توسط ساپاط و همکاران روی حذف PAHs صورت گرفت، با افزایش تعداد اتم‌های کلر در ترکیبات آروماتیک، قدرت تجزیه ترکیبات آلتی توسط تابش UV کاهش می‌یابد(28). در این مطالعه در زمان تابش 120 دقیقه، راندمان حذف استفتالین در غلظت‌های 15، 10، 5 و 30 و 60 میلی گرم بر لیتر به ترتیب برابر با 33، 28، 24، 25/6 و 21 درصد بود. طبق گزارش و گذاشت، فتویز مستقیم می‌تواند ترکیب آلتی در کلروفناست را در طی 30 دقیقه تجزیه نماید و بعد از 30 دقیقه راندمان حذف دی کلوفن توسط لامپ 17 UV در طول موج 254 نانومتر با قدرت تابش 2/7×10 از طریق شکستن باندهای  $\text{SO}_2^-$  و نیز C-S و N-H موجب شکستن ترکیبات آلتی نظیر استفتالین و ترکیبات آروماتیک می‌گردد. هنگامی که دوز UV برابر 230 میلی ژول بر سانتی‌متر مربع بود، راندمان حذف ترکیبات آلتی حلقوی بین 3 درصد برای دیکلوفن تا حدود 90 درصد برای تئوفیلین گزارش گردید(30).

### تأثیر $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ بر حذف استفتالین: همان

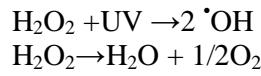
طور که در نمودار 5 دیده می‌شود، در زمان ماند 5 تا 120 دقیقه و در غلظت اولیه استفتالین 20 میلی گرم بر لیتر و pH خنثی راندمان حذف استفتالین بین 15 تا 72 درصد می‌باشد. در زمان‌های ماند بیش از 100 دقیقه، راندمان حذف کاهش یافت به طوری که در زمان ماند 120 دقیقه، راندمان حذف از 72 درصد به مقدار 59/5 درصد کاهش یافت. این بیانگر این مطلب است که با افزایش زمان ماند از مقادیر موثر پراکسید هیدروژن کاسته شده است به طوری که در واکنش با UV مقادیر موثری رادیکال هیدروکسیل تولید نشده

از تجزیه نفتالین برابر  $10^{-3}$  تا  $0/54 \times 10^{-3}$  در مقدار pH 3 و 12 در زمان ماند 30 دقیقه می‌باشد. یعنی در pHهای کمتر سرعت واکنش‌ها بیشتر است. همان طور که در جدول 3 دیده می‌شود با کاهش pH محلول و افزایش زمان تجزیه نفتالین شرایط اسیدی در محیط حاکم می‌شود که بیانگر تجمع ترکیبات اسیدی حد واسط در طی فرآیند UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  است. مشابه چنین نتایجی از مطالعه‌ای که زازو و همکاران در سال 2005 در تجزیه فل نیز به دست آمد (35). برای حذف نفتالین در فرآیند UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  مقدار pH بین 4-6 ایده‌آل است. راندمان حذف نفتالین با غلظت بین 20 میلی‌گرم بر لیتر توسط روش UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  بیشتر از UV و  $\text{H}_2\text{O}_2$  به تنهایی است. در pH 3-4 راندمان حذف نفتالین توسط فرآیند UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  می‌تواند تا 76-63 درصد به دست آید در حالی که در فرآیند تابش UV و  $\text{H}_2\text{O}_2$  به تنهایی در همان غلظت نفتالین و در pH=4 راندمان حذف کمتر از 55 درصد و 50 درصد به دست آمد. علت این است که در محیط اسیدی، پتانسیل احیای سیستم کاهش می‌یابد. بدین طریق تولید رادیکال OH افزایش می‌یابد تنظیم pH اولیه فاضلاب در سطح بهینه مستلزم مصرف میزان قابل توجهی اسید می‌یابد، که بر اقتصادی بودن فرآیند تاثیر می‌گذارد. مطالعه انجام شده توسط آویسارو و همکاران در رابطه با تصفیه ترکیب سولفاتوموکسازول توسط UV و بررسی تاثیر pH، نشان داد که افزایش pH از 5 به 7 می‌تواند سبب کاهش سرعت تجزیه سولفاتوموکسازول می‌گردد (36). تبدیل سریع و آسان  $\text{H}_2\text{O}_2$  به رادیکال OH در نتیجه تابش UV موجب افزایش راندمان تجزیه نفتالین و تبدیل آن به ترکیبات خطی و بی‌خطر از مزایای استفاده از UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  است (37).

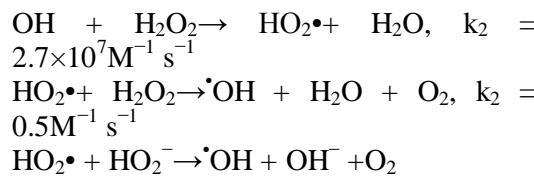
### تأثیر زمان ماند در فرآیند UV

**در حذف نفتالین:** همان طور که در نمودارهای 3 و 4 مشاهده می‌شود در تمام غلظت‌های مورد بررسی، ابتدا با افزایش مقدار  $\text{H}_2\text{O}_2$  و زمان ماند به غلظت نفتالین از 20 میلی‌گرم بر لیتر به مقدار 5، 6، 8 و 10 میلی‌گرم بر لیتر کاهش یافت. سپس با افزایش بیشتر در غلظت واکنش‌گرهای،

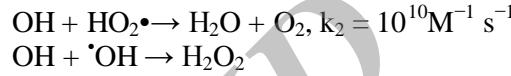
واکنش‌های آغازین:



ادامه واکنش‌ها



واکنش‌های نهایی:



در مطالعه شمر و لیندن تجزیه ترکیبات PAH

توسط فتوالیز مستقیم توسط لامپ UV کم فشار صورت پذیرفت. مقدار راندمان حذف 15-6 درصد در تابش UV با مقدار 1000 میلی‌ژول بر سانتی‌متر مربع و غلظت اولیه PAH معادل 0/4-0/3 میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. به هر حال با افزودن 0/3 میلی‌مول (10 میلی‌گرم بر لیتر) از  $\text{H}_2\text{O}_2$  راندمان حذف به طور معنی داری افزایش یافت و با افزایش غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  به مقدار 0/75 میلی‌مول میزان حذف افزایش یافت. افزایش بیشتر  $\text{H}_2\text{O}_2$  موجب کاهش راندمان حذف در طی فرآیند UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  گردید (34).

تأثیر pH بر فرآیند UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  در حذف

نفتالین: در این پژوهش تأثیر pHهای مختلف در حذف نفتالین مورد بررسی قرار گرفت. به طوری که کمترین میزان حذف (با مقدار ثابت پراکسید هیدروژن اضافه شده) در pH قلیایی (pH=10-12) رخ داده که نشان دهنده بیشترین میزان غلظت نفتالین در این pH است. در pH اسیدی راندمان حذف نفتالین به 73 درصد رسید. بنابراین این pH به عنوان معیاری در حذف مواد آلی توسط پراکسید هیدروژن مورد توجه قرار می‌گیرد در همه آزمایشات، تجزیه نفتالین به طور تقریبی از معادله کیتیک درجه اول پیروی می‌کند به طوری که بر اساس این معادله داریم  $\ln (c_t/c_0) = kt + y$  که y ثابت می‌باشد. t زمان واکنش بر حسب  $c_t$  و  $c_0$  (min<sup>-1</sup>) و k ثابت سرعت واکنش (min<sup>-1</sup>) غلظت اولیه نفتالین و غلظت پس از انجام واکنش بر حسب میلی‌گرم در زمان t=0 می‌باشد. مقدار K حاصل

$\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  انجام دادند مشخص گردید راندمان این فرآیند در آب‌های طبیعی کمتر از مطالعات آزمایشگاهی است. افزایش زمان ماند تا 30 دقیقه راندمان فرآیند را افزود ولی افزایش بیشتر در زمان ماند نتوانست افزایش راندمان را موجب شود (14، 15). ترکیباتی نظری فسفات‌ها، سولفات‌ها، و کلراید‌ها می‌توانند با واکنش با رادیکال  $\text{OH}$  مانع از واکنش‌های اکسیداسیون در فرآیند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  شوند. با این حال تنها قلیائیت ناشی از یون‌های بی‌کربنات بود که موجب کاهش میزان تجزیه ترکیبات PAHs همانند نفتالین شد (23). کربنات‌ها و بی‌کربنات‌ها در رقابت با مواد آلی در طی واکنش با  $\text{OH}$  عمل می‌کنند و از این رو موجب کاهش غلظت آنها می‌شوند. همچنین حضور ترکیبات NOM نیز راندمان حذف را کاهش می‌دهد. همچنین در کاربردهای عملی این فرآیند روی آب‌های آلوده انجام تست سمیت جهت تعیین ترکیبات جانی لازم است. بنابراین بررسی ترکیبات موجود در آب قبل و بعد از انجام اکسیداسیون با  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  لازم است (14). مشاهدات حاصل از این تحقیقات به وضوح نشان می‌دهد که انتخاب پارامترهای بهینه جهت دستیابی به بیشترین میزان تجزیه بسیار اهمیت دارد. لذا قبل از کاربرد عملی این روش به دست آوردن پارامترهای بهینه مقیاس آزمایشگاهی ضروری به نظر می‌رسد. در پایان با توجه به نتایج حاصل از پژوهش که نشان‌دهنده کارایی فرآیند  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  در کاهش نفتالین است، پیشنهاد می‌گردد کارایی فرآیند تلفیقی این روش همراه با فرآیند تصفیه بیولوژیکی به منظور حذف یا افزایش تجزیه پذیری ترکیبات آروماتیک نظر نفتالین در مقیاس واقعی، مورد بررسی قرار گیرد. همچنین شناسایی ترکیبات قطبی احتمالی ناشی از انجام واکنش نیز مورد بررسی قرار گیرد.

### نتیجه‌گیری

با توجه به افزایش غلظت مواد آلی در آب‌های سطحی، در سال‌های اخیر استفاده از مواد اکسیدکننده نظری پراکسید هیدروژن و  $\text{UV}$  به عنوان عوامل گندزدای در دسترس، توصیه می‌گردد. تابش  $\text{UV}$  به پراکسید هیدروژن

راندمان حذف به میزان کمتری افزایش یافته است، هر چند که در مورد غلظت 50 میلی گرم بر لیتر نفتالین، تغییرات چندانی در میزان حذف نفتالین رویت نگردید. در مطالعه‌ای که توسط استپنوسکی و همکاران روی تجزیه فتوشیمیابی 1,2-DCE در غلظت (حدود 200 گرم در لیتر) از پساب فاضلاب‌های پتروشیمی صورت گرفت مشخص گردید زمان ماند بسیار طولانی (3-24 ساعت) لازم است تا تمام آلاینده‌های حذف گردد. همچنین مشخص گردید ترکیبی از تابش  $\text{UV}$  همراه با  $\text{H}_2\text{O}_2$  موجب بهبود تجزیه 1,2-DCE در مقایسه با کاربرد  $\text{H}_2\text{O}_2$  به تنها ی خواهد داشت (38). توجه شود که فرآیند اکسیداسیون در روش  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  وابسته به شرایط بهره‌برداری واکنش است که می‌تواند در عملکرد تصفیه در حذف نفتالین تاثیر گذار باشد. متغیرها تاثیر گذار شامل غلظت نفتالین، سایر ترکیبات آلی موجود در نمونه، انتقال نور  $\text{UV}$  به محلول که توسط سنجش کدورت یا رنگ مشخص می‌شود. وجود موادمعدنی محلول (از قبیل کربنات‌ها و آهن)، همچنین غلظت  $\text{H}_2\text{O}_2$  به کار رفته و pH محلول در حین فرآیند بسیار اهمیت دارد (38، 39).

علی‌رغم مزایای فراوان فرآیند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  برخی محدودیت‌ها نیز وجود دارد. جذب مولی  $\text{UV}$  توسط  $\text{H}_2\text{O}_2$  در طول موج 300-200 نانومتر کم است و نیاز به دوز بالایی از  $\text{H}_2\text{O}_2$  در زمان تماس بیشتری با  $\text{UV}$  خواهد بود. در نتیجه نیاز به لامپ قوی‌تری با رنج گسترده‌تری از طول موج نیاز است. بنابراین نیاز به مصرف بیشتر انرژی نسبت به فرآیند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  یا  $\text{H}_2\text{O}_2$  به تنها ی است. از سوی دیگر فرآیند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  می‌تواند تحت تاثیر ترکیبات حذف کننده رادیکال مانند کربنات‌ها در شرایط قلایی قرار می‌گیرد (40). در غلظت زیاد،  $\text{H}_2\text{O}_2$  می‌تواند به عنوان حذف کننده رادیکال  $\text{OH}$  عمل کرده و سرعت واکنش فرآیند اکسیداسیون را کاهش می‌دهد. در غلظت کم  $\text{H}_2\text{O}_2$ ، تولید رادیکال‌های  $\text{OH}$  ناکافی خواهد بود که منجر به اکسیداسیون کنتر می‌گردد (15). شمر و لیندن در مطالعه‌ای که جهت تجزیه  $\text{PAHs}$  توسط  $\text{PAHs}$

2. Goel RK, Flora JR, Ferry J. Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration. *Water research.* 2003;37(4):891-901. Epub 2003/01/18.
3. Cabal Álvarez B, Ovín Ania MC, Parra Soto JB, Pis Martínez JJ. Importance of the Hydrophobic Character of Activated Carbons on the Removal of Naphthalene from the Aqueous Phase. 2007.
4. Law AM, Aitken MD. Bacterial chemotaxis to naphthalene desorbing from a nonaqueous liquid. *Applied and environmental microbiology.* 2003;69(10):5968-73. Epub 2003/10/09.
5. Karimi B, Rajaei M-S, Ganadzadeh MJ, Mashayekhi M, Jahanbakhsh M. Evaluation of nitrate removal from water by Fe/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and adsorption on activated carbon. *Arak University of Medical Sciences Journal.* 2013;15(10):67-76.
6. Paria S, Yuet PK. Adsorption of Non-ionic Surfactants onto Sand and Its Importance in Naphthalene Removal. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* 2006;46(1):108-13.
7. Devi L, Ptasiński KJ, Janssen FJJG. Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: investigation using naphthalene as model biomass tar. *Fuel Processing Technology.* 2005;86(6):707-30.
8. Benabdallah El-Hadj T, Dosta J, Marquez-Serrano R, Mata-Alvarez J. Effect of ultrasound pretreatment in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with emphasis on naphthalene and pyrene removal. *Water research.* 2007;41(1):87-94. Epub 2006/11/23.
9. Rockne KJ, Strand SE. Anaerobic biodegradation of naphthalene, phenanthrene, and biphenyl by a denitrifying enrichment culture. *Water research.* 2001;35(1):291-9. Epub 2001/03/22.
10. Karimi B, Rajaei M-S, koulivand A, Cheshmeh Soltani RD. Performance evaluation of advanced Fe<sup>0</sup>/Fe+2/Fe+3/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process in the reduction of nitrate and organic matter from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment.* 2013;1-9.
11. Karimi B, Ehrampoush MH, Ebrahimi A, Mokhtari M. The study of leachate treatment by using three advanced oxidation process based wet air oxidation. *Iranian journal of environmental health science & engineering.* 2013;10(1):1. Epub 2013/02/02.

موجب فتولیز H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> از طریق فرآیندهای نوری - القایی شبیه واکنش فوتوفنتون می‌گردد و موجب تولید رادیکال‌های OH و فتولیز مستقیم مولکول‌های نفتالین و تبدیل و تجزیه آنها بر قطعات کوچک‌تر می‌گردد. به طوری که استفاده از فرآیند H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV می‌تواند تا حداقل 72 دقیقه موجب تخریب نفتالین گردد. این در حالی است که تابش پرتو UV به تنها بی دارای حداقل راندمان 28 دقیقه می‌باشد. همچنین با افزایش زمان ماند تا 100 دقیقه و افزایش غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> تا 20 mg/L بر راندمان حذف نفتالین تا مقدار 73 دقیقه افزوده می‌شود. به طور کلی نتایج آزمایشات در این مطالعه نشان می‌دهد که دوز 20 میلی‌گرم بر لیتر از H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در pH=3 و شدت UV برابر با 2/8 وات بر سانتی‌متر مریخ، شرایط بهینه بهره‌داری جهت معدنی شدن نفتالین را با مقدار 73 دقیقه راندمان معدنی شدن بعد از 100 دقیقه زمان واکنش را فراهم می‌نماید.

## تشکر و قدردانی

این مطالعه حاصل طرح تحقیقاتی با عنوان بررسی تاثیر فرآیند اولتراسونیک بر روش اکسیداسیون پیشرفته در تجزیه نفتالین از آب و شماره مصوب 829 می‌باشد. بدین وسیله مراتب تشکر و قدردانی خود را از معاونت و مدیریت محترم پژوهشی دانشگاه به لحاظ حمایت مالی پروره و تمامی کسانی که بدون همکاری ایشان انجام این تحقیق میسر نبود بهداشت، مسؤول آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب و تمامی افرادی که به نحوی ما را در انجام این پژوهه تحقیقاتی یاری نموده‌اند صمیمانه تشکر و قدردانی نموده و از خداوند متعال خواستار توفیقات روز افزون این عزیزان می‌باشم.

## منابع

1. Parales RE, Lee K, Resnick SM, Jiang H, Lessner DJ, Gibson DT. Substrate specificity of naphthalene dioxygenase: effect of specific amino acids at the active site of the enzyme. *Journal of bacteriology.* 2000;182(6):1641-9. Epub 2000/02/29.

21. Association APH. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater: General Books LLC; 2012.
22. Cornish BJPA, Lawton LA, Robertson PKJ. Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2000;25(1):59-67.
23. karimi B, Ehrampoush MH, Mokhtari M, Ebrahimi A. [Leachate Treatment Using Wet Air Oxidation Processes]. *Iran J Health & Environ*. 2011;4(1):23-34.
24. Daneshvar N, Rabbani M, Modirshahla N, Behnajady MA. Photooxidative degradation of Acid Red 27 (AR27): modeling of reaction kinetic and influence of operational parameters. *Journal of environmental science and health Part A, Toxic/hazardous substances & environmental engineering*. 2004;39(9):2319-32. Epub 2004/10/14.
25. karimi B, Ehrampoush MH, Mokhtari M, Ebrahimi A. Comparisons of Three Advanced Oxidation Processes in Organic Matter Removal from Esfahan Composting Factory Leachate. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;4(2):149-58.
26. Kruithof JC, Kamp PC, Martijn BJ. UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  Treatment: A Practical Solution for Organic Contaminant Control and Primary Disinfection. *Ozone: Science & Engineering*. 2007;29(4):273-80.
27. Pereira VJ, Weinberg HS, Linden KG, Singer PC. UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm. *Environmental science & technology*. 2007;41(5):1682-8. Epub 2007/04/03.
28. Sabate J, Bayona JM, Solanas AM. Photolysis of PAHs in aqueous phase by UV irradiation. *Chemosphere*. 2001;44(2):119-24. Epub 2001/07/11.
29. Vogna D, Marotta R, Andreozzi R, Napolitano A, d'Ischia M. Kinetic and chemical assessment of the UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  treatment of antiepileptic drug carbamazepine. *Chemosphere*. 2004;54(4):497-505. Epub 2003/10/29.
30. Kim I, Tanaka H. Photodegradation characteristics of PPCPs in water with UV treatment. *Environment international*. 2009;35(5):793-802. Epub 2009/02/19.
31. Rivas FJ, Beltran FJ, Acedo B. Chemical and photochemical degradation of
12. Psillakis E, Goula G, Kalogerakis N, Mantzavinos D. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation. *Journal of hazardous materials*. 2004;108(1-2):95-102. Epub 2004/04/15.
13. Ebrahimi A, Karimi B, Mokhtari M, Ehrampoush M, Amin M. Catalytic oxidation of hydrogen peroxide and the adsorption combinatory process in leachate waste pretreatment from composting factory. *International Journal of Environmental Health Engineering*. 2012;1(1):15-.
14. rajaee ms, salemi z, karimi b, ghanad zadeh mj, mashayekhi m. Effect of household water treatment systems on the physical and chemical quality of water in 2011-2012. *Arak University of Medical Sciences Journal*. 2013;16(3):0-.
15. Shemer H, Linden KG. Photolysis, oxidation and subsequent toxicity of a mixture of polycyclic aromatic hydrocarbons in natural waters. *Journal of photochemistry and photobiology A, Chemistry*. 2007;187(2-3):186-95. Epub 2007/04/15.
16. Kanel S, Neppolian B, Jung H, Choi H. Comparative Removal of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Using Iron Oxide and Hydrogen Peroxide in Soil Slurries. *Environmental Engineering Science*. 2004;21(6):741-51.
17. Khodadadi A, Ganjidoust H, Ijad panah H. [Treatment and Kinetic of Synthetic Wastewater Containing  $\square$ -naphthol by Nano Titanium Oxide Coated on Activated Carbon]. *Iranian Journal of Health & Environment*. 2012;4(4):401-10.
18. Hodoshima S, Arai H, Takaiwa S, Saito Y. Catalytic decalin dehydrogenation/naphthalene hydrogenation pair as a hydrogen source for fuel-cell vehicle. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2003;28(11):1255-62.
19. Arslan-Alaton I, Olmez-Hancı T, Kartal Z.  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}$  Treatment of the Economically Important Naphthalene Sulfonate J-Acid: Process Optimization, Kinetic Evaluation and Activated Sludge Inhibition. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*. 2010;13(1):27-35.
20. Karimi B, Ehrampoush M, Mokhtari M, Ebrahimi A. Treatment of raw leachate using catalytic wet oxidation processes in combination hydrogen peroxide, a case study of Isfahan composting factory leachate. *Water and Wastewater*. 2013;24(86):110-6.

- removal of a mixture of SMX, OTC and CIP from water. *Journal of hazardous materials.* 2010;175(1-3):1068-74. Epub 2009/12/01.
37. Wang Y-p, Wang L-j, Peng P-y, Lu T-h. Treatment of naphthalene derivatives with iron-carbon micro-electrolysis. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.* 2006;16(6):1442-7.
38. Stepnowski P, Siedlecka EM, Behrend P, Jastorff B. Enhanced photo-degradation of contaminants in petroleum refinery wastewater. *Water research.* 2002;36(9):2167-72. Epub 2002/07/11.
39. Daneshvar N, Behnajady MA, Zorriyeh Asghar Y. Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process: influence of operational parameters and reaction mechanism. *Journal of hazardous materials.* 2007;139(2):275-9. Epub 2006/07/25.
40. Kang SF, Yen HY, Liao CH, Yao YC. Decolorization and Mineralization of Textile Effluent by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Ultraviolet Processes. *Environmental Engineering Science.* 2010;27(4):357-63.
- acenaphthylene. Intermediate identification. *Journal of hazardous materials.* 2000;75(1):89-98. Epub 2000/06/01.
32. Lee B-D, Nakai S, Hosomi M. Application of Fenton Oxidation to Remediate Polycyclic Aromatic Hydrocarbons-Contaminated Soil. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN.* 2002;35(6):582-6.
33. Rosenfeldt EJ, Linden KG, Canonica S, von Gunten U. Comparison of the efficiency of \*OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Water research.* 2006;40(20):3695-704. Epub 2006/11/03.
34. Shemer H, Linden KG. Aqueous photodegradation and toxicity of the polycyclic aromatic hydrocarbons fluorene, dibenzofuran, and dibenzothiophene. *Water research.* 2007;41(4):853-61. Epub 2007/01/16.
35. Zazo JA, Casas JA, Mohedano AF, Gilarranz MA, Rodríguez JJ. Chemical Pathway and Kinetics of Phenol Oxidation by Fenton's Reagent. *Environmental science & technology.* 2005;39(23):9295-302.
36. Avisar D, Lester Y, Mamane H. pH induced polychromatic UV treatment for the