

اکسیداسیون سونوشیمیایی رنگ اسید بلو ۱۱۳ در محیط‌های آبی با استفاده از پراکسید هیدروژن و پرسولفات فعال شده با آهن فرو

عبدالمطلب صیدمحمدی^۱، قربان عسگری^۱، جمال مهرعلی پور^۲، امیر شعبانلو^۳، حلیمه الماسی^۲، فیروزه ظاهری^۴

۱- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۳- دانش‌آموخته کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

(نویسنده مسئول) ۴۴۲۰۴۷۴ (۰۸۱۱) shabanlo_a@yahoo.com

۴- دانش‌آموخته کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

(دریافت ۹۳/۳/۸ پذیرش ۹۳/۱۰/۲۴)

چکیده

رنگ‌های آزو که در ساختار آنها حلقه‌های بنزن وجود دارد، از جمله مشکلات عمده محیط زیستی به‌شمار می‌روند. در این پژوهش تجربی کارایی فرایندهای $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ و $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ در تخریب رنگ اسید بلو ۱۱۳ مورد بررسی قرار گرفت. تأثیر پارامترهای مؤثر در فرایند، نظیر pH محلول در محدوده ۳ تا ۱۱، غلظت‌های متفاوت H_2O_2 و $S_2O_8^{2-}$ در محدوده ۱ تا ۱۰ میلی‌مولار، اسید سولفوریک در محدوده ۰/۱ تا ۱ میلی‌مولار و غلظت اولیه رنگ با استفاده از یک محفظه منقطع مولد التراسوند در فرکانس 40 کیلوهرتز بررسی شد. همچنین تأثیر هوادهی در کارایی فرایند و تغییرات طیف UV-Vis رنگ در شرایط بهینه بررسی شد. مطابق با نتایج، با افزایش pH محیط آبی، کارایی حذف رنگ در هر دو فرایند به‌طور چشمگیری کاهش یافت، به‌طوری که بیشترین میزان حذف رنگ در هر دو فرایند در pH برابر ۳ مشاهده شد. افزایش غلظت $FeSO_4$ از ۰/۵ میلی‌مولار، کارایی حذف رنگ در هر دو فرایند را کاهش داد. در فرایند $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ شرایط بهینه برای حذف ۹۳/۵ درصد رنگ با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر در غلظت‌های H_2O_2 و $FeSO_4$ به ترتیب ۲/۵ و ۰/۵ میلی‌مولار به‌دست آمد. در همین شرایط کارایی فرایند $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ در غلظت ۲/۵ میلی‌مولار $S_2O_8^{2-}$ ، ۹۴/۳ درصد به‌دست آمد که حاکی از تأثیر بیشتر فرایند $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ در کاهش پیک ۵۶۷ نانومتر ساختار رنگ نسبت به فرایند $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ بود. همچنین مشاهده تغییرات طیف UV-Vis رنگ اسید بلو ۱۱۳ نشان داد، فرایند $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ نسبت به فرایند $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ کاهش بیشتری در پیک‌های ۲۷۶ و ۲۰۳ نانومتر ایجاد کرده است.

واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون سونوشیمیایی، پراکسید هیدروژن، پرسولفات، اسید بلو ۱۱۳، محیط‌های آبی

۱- مقدمه

همچون سمیت، جهش‌زایی، سرطان‌زایی و ایجاد مشکلات زیباشناختی در منابع آبی به‌همراه دارند [۴ و ۵]. از این رو حذف این ترکیبات مخاطره‌آمیز همواره مورد توجه مسئولان محیط زیستی بوده است.

جذب توسط کربن فعال، ته‌نشینی، تجزیه نوری و بیولوژیکی، انعقاد متداول و انعقاد الکتریکی از فرایندهایی هستند که با وجود جنبه‌های مثبت و منفی به‌منظور تصفیه فاضلاب‌های رنگی به‌کار برده می‌شوند. جذب توسط کربن فعال روشی گران و زمان‌بر است و در نهایت راندمان آن، متناسب با هزینه‌های صورت گرفته نیست. روش‌های اکسیداسیون با کلر سبب تولید محصولات جانبی خطرناک می‌شوند. روش‌هایی مانند شناورسازی و انعقاد تنها آلاینده را از فاز مایع به فاز جامد انتقال می‌دهند و بر رنگ‌های

توسعه سریع صنایع نساجی در چند دهه اخیر، رنگ‌های سنتتیک را به یکی از آلاینده‌های اصلی منابع آبی تبدیل کرده است [۱]. علاوه بر آن رنگ‌های سنتتیک به‌طور گسترده‌ای در محصولات صنایع چرم‌سازی، آرایشی-بهداشتی، چاپ و پرینت، تهیه مواد غذایی، ساخت کاغذ و پلاستیک و ساخت رنگدانه استفاده می‌شود [۲]. برآوردها حاکی از آن است که سالانه در حدود $10^5 \times 7$ تن رنگ در سرتاسر جهان تولید می‌شود که از این مقدار حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد بدون هیچ فرایند تصفیه‌ای وارد محیط زیست می‌شود [۳]. علاوه بر آن، ۷۰ درصد از کل رنگ‌های تولیدی در جهان، رنگ‌های گروه آزو هستند، که به‌دلیل وجود باند آزو ($-N=N-$) و حلقه‌های آروماتیک، در محیط طبیعی به سختی تجزیه می‌شوند و اثراتی

محلول تأثیرگذار نیستند [۲].

در دهه اخیر کاربرد فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به عنوان فناوری قابل قبول با کارایی مناسب همواره مورد توجه محققان و بهره‌برداران تصفیه‌خانه‌های آب و فاضلاب قرار گرفته است. یکی از متداول‌ترین فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فرایند فنتون است که در آن واکنش بین یون‌های فروس (Fe^{2+}) و پراکسید هیدروژن (H_2O_2) در شرایط اسیدی، تولید رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet) می‌کند [۶]. در این فرایند کاتالیست Fe^{2+} با سرعت زیادی به یون‌های فریک (Fe^{3+}) تبدیل می‌شود. یون Fe^{3+} به اندازه یون‌های Fe^{2+} قادر به واکنش با H_2O_2 نیست، همچنین در واکنش‌های فنتون، سرعت تبدیل Fe^{3+} به یون‌های Fe^{2+} به شدت کم است، لذا کارایی فرایند فنتون با گذشت زمان کاهش خواهد یافت؛ از این رو برای حفظ کارایی در مقادیر مناسب نیاز به استفاده دائم از یون‌های Fe^{2+} خواهد بود که به دنبال این عملیات، تولید لجن افزایش می‌یابد [۷]. برای افزایش سرعت تبدیل Fe^{3+} به یون‌های Fe^{2+} و کاهش نیاز به مصرف H_2O_2 می‌توان از فرایند اکسیداسیون پیشرفته سونوشیمیایی، سونو فنتون ($US/H_2O_2/Fe^{2+}$) استفاده نمود [۸]. مکانیسم اصلی امواج US در اکسیداسیون آلاینده‌ها، شامل ایجاد حفره یا میکرو حباب‌های بسیار ریزی است که به دنبال پدیده کاویتاسیون صوتی^۱ در آب شکل می‌گیرند. حفره‌های ایجاد شده در آب نقاطی موضعی به نام نقاط داغ^۲ با دمای ۵۰۰۰ درجه کلوین و فشاری برابر ۱۰۰۰ اتمسفر است، که در نهایت با تشکیل رادیکال‌های OH^\bullet ، HO^\bullet و O^\bullet در اطراف حباب‌ها باعث اکسید آلاینده آلی می‌شود [۹ و ۱۰].

نیومیا و همکاران از فرایند کاتالیستی سونو فنتون برای تجزیه لیگنین استفاده کردند؛ نرخ تجزیه برای امواج US مجزا، فنتون و سونو فنتون به ترتیب برابر ۲، ۵۰ و ۶۰ درصد بعد از ۱۸۰ دقیقه از فرایند بود [۱۱]. یانگ در پژوهشی به بررسی تأثیر استفاده هم زمان امواج US و فرایند فنتون در تصفیه فاضلاب آمونیاکی پرداخت، در کاربرد مجزای H_2O_2 و $FeSO_4$ کارایی حذف کل کربن آلی^۳ کمتر از ۱۰ درصد به دست آمد. در کاربرد ترکیبی H_2O_2/Fe^{2+} (فرایند فنتون) کارایی حذف TOC زیر ۳۰ درصد مشاهده شد. این در حالی بود که در کاربرد فرایند همزمان $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ کارایی حذف TOC در حدود ۶۸ درصد به دست آمد [۱۲].

باستورک مطالعه‌ای در رابطه با مقایسه فرایند سونو فنتون و فرایند فنتون در اکسیداسیون رنگ راکتیو بلو ۱۸۱ انجام داد؛ pH

بهینه در هر دو فرایند ۳ به دست آمد و با افزایش pH کارایی حذف رنگ کاهش یافت، کارایی فرایند سونو فنتون در حذف رنگ بیشتر از فرایند فنتون و به ترتیب برابر ۵/۹۳ و ۸۸ درصد مشاهده شد [۱۳]. در بین ترکیبات اکسید کننده، در چند سال اخیر ترکیبی به نام پرسولفات^۴ ($S_2O_8^{2-}$) با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۰۱ ولت، معرفی شده است. ارزان بودن، اکسیداسیون غیر انتخابی ترکیبات آلی، پایداری بالای رادیکال تولید شده از آن در شرایط مختلف، حلالیت بالا، داشتن شکل جامد و در نتیجه سهولت در جابجایی و ذخیره‌سازی از جمله مزایای $S_2O_8^{2-}$ در برابر سایر ترکیبات اکسید کننده نظیر پراکسید هیدروژن است [۱۴]. صرف نظر از این مزایا، مطالعات گسترده در زمینه کاربرد $S_2O_8^{2-}$ نشان داده است که توانایی این ماده در تجزیه مواد آلی در دمای اتاق کم است و با سرعتی آهسته انجام می‌شود؛ لذا برای تسریع فرایند اکسیداسیون با $S_2O_8^{2-}$ لازم است عملیات فعال‌سازی انجام شود.

فعال‌سازی $S_2O_8^{2-}$ با حرارت، نور UV و فلزات واسطه انجام می‌شود. محصول نهایی فعال‌سازی تولید رادیکال سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۶ ولت است [۱۵ و ۱۶]. در میان فلزات واسطه بیشترین کاربرد مربوط به آهن دو ظرفیتی (Fe^{2+}) است؛ هر چند نیاز به مقادیر زیاد آهن، تولید زیاد لجن، خارج شدن Fe^{2+} از واکنش با $S_2O_8^{2-}$ بعد از اکسید شدن به آهن فریک (Fe^{3+}) و مصرف رادیکال‌های $SO_4^{\bullet-}$ در غلظت‌های بالا از مشکلات اصلی این فرایند است [۱۷]. امواج US در فرایند $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ می‌تواند تولید رادیکال‌های $SO_4^{\bullet-}$ را تسریع کند و مصرف Fe^{2+} را کاهش دهد. وانگ و همکاران از فرایند $US/S_2O_8^{2-}/Fe^0$ برای تجزیه رنگ اسید نارنجی ۷ استفاده کردند، pH بهینه فرایند در حدود ۵/۸ به دست آمد [۱۸].

لی در پژوهش خود به منظور تولید رادیکال $SO_4^{\bullet-}$ ، PS را با روی صفر ظرفیتی (Zn^0) فعال کرده و از آن برای تجزیه رنگ آزو متیل نارنجی استفاده کرد؛ نتایج حاکی از تأثیر بیشتر فرایند تلفیقی Zn^0/PS در مقایسه با کاربرد مجزای PS و Zn^0 در کاهش TOC و شاخص COD رنگ بود [۱۹].

چوآن در مطالعه‌ای به بررسی تجزیه رنگ نارنجی (II) با پروکسی مونیو سولفات (HSO_5^-) فعال شده با سیلیکای SBA-15 اصلاح شده با آهن و کبالت (Fe-Co/SBA-15) در حضور امواج US پرداخت؛ نتایج حاکی از عدم تأثیر ویژه pH در فرایند بود، در شرایط بهینه میزان کاهش COD و TOC بعد از ۲ ساعت از فرایند به ترتیب برابر ۵۶ و ۳۳/۸ درصد بود [۲۰]. با توجه به مزایا و

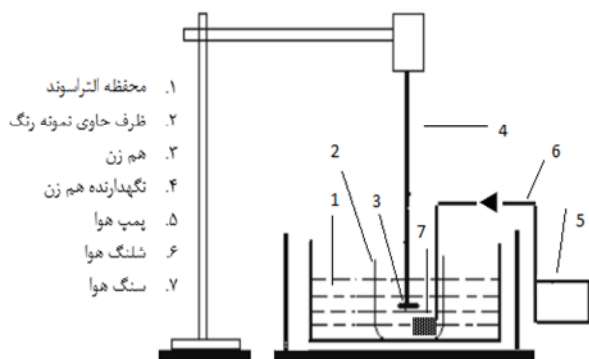
¹ Acoustic Cavitation

² Hot Spot

³ Total Organic Carbon (TOC)

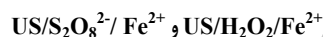
⁴ Persulfate (PS), Peroxydisulfate (PDS)

راکتور در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و در نور محیط توسط همزن قائم با سرعت ۱۰۰ rpm هم زده شد. شماتیک راکتور مورد استفاده در این پژوهش در شکل ۱ نشان داده شده است. برای بررسی تأثیر هوادهی روی نمونه‌ها از یک پمپ هوادهی با ظرفیت ۳/۵ لیتر در دقیقه استفاده شد. به منظور بررسی تغییرات ایجاد شده در طیف UV-Vis ترکیب رنگی در شرایط بهینه، اسکن طول موج در محدوده ۱۹۰ تا ۷۰۰ نانومتر انجام شد. برای اسکن طول موج، در این محدوده از سل کوآرتز استفاده شد.



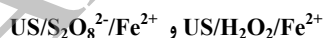
شکل ۱- شماتیک راکتور مورد استفاده در فرایند

۲-۱-۱- تأثیر تغییرات pH اولیه در کارایی فرایند



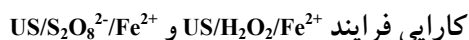
برای تعیین تأثیر pH در محدوده ۳ تا ۱۱، نمونه‌های با غلظت‌های ثابت از پراکسید هیدروژن برابر ۲/۵ میلی مولار، $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ برابر ۲/۵ میلی مولار، FeSO_4 برابر ۰/۰۵ میلی مولار و AB 113 برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر آماده شد. نمونه برداری در پایان زمان ۴۵ دقیقه، انجام شد. برای تنظیم pH نمونه‌ها از سود و اسید سولفوریک ۱ نرمال استفاده شد.

۲-۱-۲- تأثیر تغییرات غلظت FeSO_4 در کارایی فرایند



تأثیر تغییرات FeSO_4 به عنوان منبع یون‌های Fe^{2+} در محدوده (۰/۰۱ تا ۱ میلی مولار) در نمونه‌هایی با pH برابر ۳ و در مقادیر ثابت H_2O_2 برابر ۲/۵ میلی مولار، $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ برابر ۲/۵ میلی مولار و AB 113 برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر و زمان واکنش ۴۵ دقیقه بررسی شد.

۲-۱-۳- تأثیر تغییرات غلظت H_2O_2 و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ به ترتیب در



غلظت‌های مورد نیاز از H_2O_2 و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (۱ تا ۱۰ میلی مولار) به صورت جریان منقطع وارد نمونه‌هایی حاوی FeSO_4 و رنگ به

ویژگی‌های خاص فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته سونوشیمیایی در حذف ترکیبات آلی به خصوص ترکیبات رنگی و با توجه به نبود اطلاعات کافی در زمینه مقایسه اکسیدان‌های مختلف نظیر H_2O_2 و PS فعال شده با آهن دو ظرفیتی و همچنین تعیین اثر هم‌افزایی هر یک از اجزای دخیل در فرایندهای اکسیداسیون، هدف از این پژوهش بررسی کارایی فرایند $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ و $\text{US}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ در تخریب رنگ اسید بلو ۱۱۳ (AB 113) و تعیین میزان تأثیر پارامترهای تأثیرگذار در بهره‌برداری فرایند بود. همچنین در این پژوهش علاوه بر بررسی مستقیم حذف رنگ؛ به بررسی تغییرات ایجاد شده در طیف UV-Vis رنگ نیز پرداخته شد.

۲- مواد و روش‌ها

پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد، هیدروکسید سدیم، اسید سولفوریک، پتاسیم پرسولفات و سولفات فرو از شرکت مرک^۲ آلمان تهیه شد. رنگ AB 113 از شرکت الوان ثابت همدان تهیه شد. مشخصات کلی رنگ AB 113 در جدول ۱ نشان داده شده است [۲۱]. از دستگاه دیجیتالی تولید امواج US مدل LUC-405 و اسپکتروفوتومتر DR5000 ساخت شرکت هیچ^۳ آلمان در این پژوهش استفاده شد.

جدول ۱- مشخصات رنگ اسید بلو ۱۱۳ [۲۱]

نام شیمیایی	اسید بلو ۱۱۳
نوع رنگ	اسیدی، محلول، دی آزو
ساختار مولکولی	
ساختار شیمیایی	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_2$
جرم مولکولی	۶۸۱/۶۵ g/mol
نام دیگر	Acid Fast Blue 5R

۲-۱-۲- مشخصات پایلوت و روش کار

این پژوهش تجربی در زمستان سال ۱۳۹۲ در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. یک راکتور جریان منقطع از جنس پلکسی گلاس به حجم ۱۲۵۰ میلی لیتر حاوی ۱۰۰۰ میلی لیتر نمونه در داخل حمام امواج US با توانایی ایجاد فرکانس ۴۰ کیلوهرتز و قدرت ۳۵۰ وات مورد تابش قرار گرفت. در تمام آزمایش‌ها محتویات داخل

^۱ Acid Blue 113

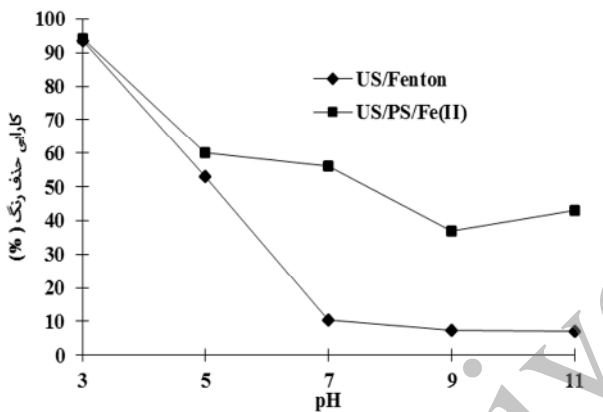
^۲ Merck

^۳ HACH

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر تغییرات pH اولیه در کارایی فرایند $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ و $US/H_2O_2/Fe^{2+}$

نتایج حاصل از تأثیر pH در حذف رنگ در شکل ۳ نشان داده شده است. بر این اساس بیشترین کارایی هر دو فرایند در حذف رنگ، مربوط به pH برابر ۳ و به میزان ۹۳/۵ و ۹۴/۳ درصد به ترتیب برای $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ و $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ بود. نتایج این مرحله از آزمایش‌ها نشان داد که با افزایش pH نمونه‌های مورد مطالعه، کارایی حذف به‌طور چشمگیری کاهش پیدا می‌کند. روند کاهش کارایی فرایند با افزایش pH در فرایند $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ نسبت به فرایند $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ بیشتر بود به طوری که برای $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ و $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ در pH برابر ۱۱ به ترتیب ۷ و ۴۳ درصد از رنگ حذف شد.



شکل ۳- تأثیر pH بر کارایی فرایندهای $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ و $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ (برای $FeSO_4$ برابر $2/5$ میلی‌مولار، $S_2O_8^{2-}$ برابر $2/5$ میلی‌مولار، H_2O_2 برابر $2/5$ میلی‌مولار، اسید بلو ۱۱۳ برابر 50 میلی‌گرم در لیتر، زمان واکنش 45 دقیقه، امواج US برابر 40 KHz)

بر اساس نتایج مطالعات انجام شده، pH اولیه محلول یکی از تأثیرگذارترین عوامل محیطی در حذف آلاینده‌ها در فرایندهای شیمیایی است. در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، pH تأثیر مستقیم در مدت پایداری پراکسید هیدروژن، میزان تولید رادیکال هیدروکسیل و تعیین گونه و حالت آهن موجود در محلول دارد. مشابه نتایج حاصل از این پژوهش، نتایج پژوهش‌های انجام شده در این زمینه بیانگر آن است که در فرایند فنتون و فرایندهای ایجاد شده از آن، بیشترین کارایی فرایند در حذف آلاینده‌ها در محیط‌های اسیدی با pH ۲ تا ۴ است [۷ و ۱۰]. واکنش انجام شده طی فرایند فنتون در رابطه ۱ نشان داده شده است [۶]

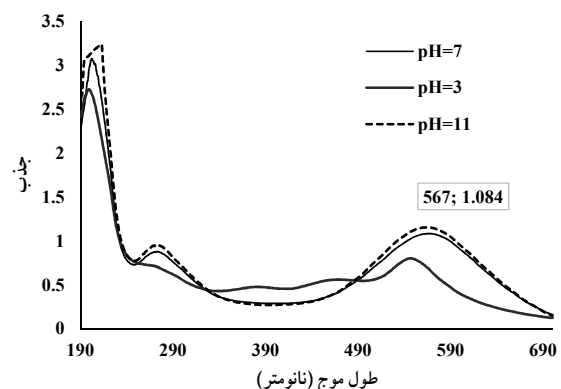
ترتیب با غلظت 0.05 میلی‌مولار و 50 میلی‌گرم در لیتر شد، سپس pH نمونه‌ها روی ۳ تنظیم و بعد از 45 دقیقه، نمونه برداری انجام شد.

۲-۱-۴- تأثیر تغییرات غلظت اولیه رنگ اسید بلو ۱۱۳ در کارایی فرایند $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ و $US/H_2O_2/Fe^{2+}$

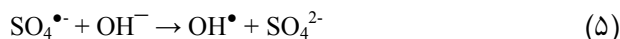
به منظور بررسی تأثیر غلظت رنگ به عنوان آلاینده مورد نظر، در محدوده 25 تا 200 میلی‌گرم در لیتر نمونه‌هایی با مقادیر ثابت از پراکسید هیدروژن برابر $2/5$ میلی‌مولار، $S_2O_8^{2-}$ برابر $2/5$ میلی‌مولار و $FeSO_4$ برابر 0.05 میلی‌مولار در pH برابر ۳ تهیه شد. پس از 45 دقیقه، نمونه برداری انجام و میزان جذب رنگ باقیمانده تعیین شد.

۲-۲- اندازه‌گیری رنگ اسید بلو ۱۱۳

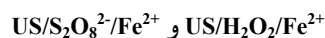
مقادیر جذب رنگ باقیمانده در نمونه‌ها در طول موج 567 نانومتر اندازه‌گیری شد. برای انتخاب این طول موج، غلظت مشخصی از رنگ در pH برابر ۷ تهیه شد. سپس با استفاده از سل کوارتز و اسپکتروفوتومتر DR5000 در طول موج 190 تا 700 نانومتر اسکن طول موج صورت گرفت که بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۲ پیک مربوط به عامل رنگزا (باند آزو) در طول موج 567 نانومتر مشاهده شد. برای بررسی تأثیر pH بر این طول موج، همین عملیات برای نمونه‌هایی با pH برابر ۳ و ۱۱ صورت گرفت. اسکن طول موج نشان داد تغییر pH باعث جابجایی و کاهش پیک در شرایط اسیدی و افزایش پیک در شرایط قلیایی می‌شود؛ لذا برای قرائت تمامی نمونه‌ها، pH روی ۷ تنظیم و سپس جذب آنها خوانده شد. نتایج مربوط به این اسکن در شکل ۲ نشان داده شده است. برای تبدیل مقادیر جذب به غلظت بر مبنای میلی‌گرم در لیتر، منحنی استاندارد غلظت-جذب تهیه شد.



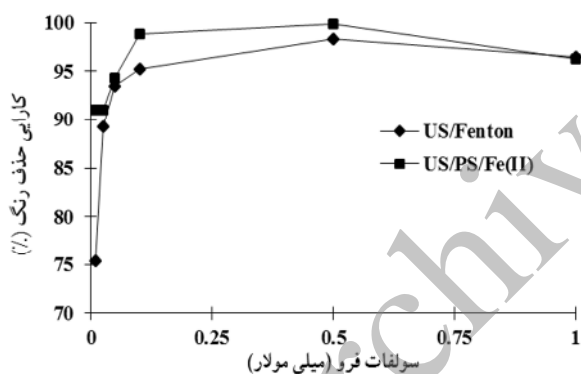
شکل ۲- طیف UV-Vis رنگ اسید بلو ۱۱۳ با غلظت 50 میلی‌گرم در لیتر، در pH های ۷، ۳ و ۱۱



۳-۲- تأثیر تغییرات غلظت FeSO_4 در کارایی فرایند



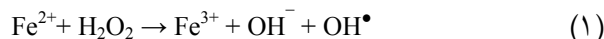
تأثیر تغییرات غلظت FeSO_4 در محدوده ۰/۰۱ تا ۱ میلی مولار در کارایی حذف رنگ در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج بیانگر آن است که با افزایش غلظت این ترکیب به عنوان منبع یون های Fe^{2+} از ۰/۰۱ تا ۰/۵ میلی مولار کارایی فرایندهای $\text{US/S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ و $\text{US/S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ افزایش و به ترتیب از ۷۴ و ۹۱ درصد به ۹۸ و ۹۹/۹ درصد می رسد. این در حالی است که نتایج نشان داد با افزایش بیشتر FeSO_4 از ۰/۵ به ۱ میلی مولار، کارایی هر دو فرایند کاهش و به حدود ۹۶ درصد رسید. لذا در این پژوهش غلظت محدود کننده FeSO_4 برابر ۰/۵ میلی مولار تعیین شد. با توجه به ملاحظات اقتصادی و به منظور جلوگیری از تولید لجن مازاد در این پژوهش، غلظت بهینه FeSO_4 برابر ۰/۵ میلی مولار (۱۰ برابر کمتر از حد محدود کننده FeSO_4) انتخاب شد زیرا در عمل می توان با همین غلظت و با افزایش زمان ماند به کارایی مشابه با غلظت های بالای آهن رسید.



شکل ۴- تأثیر FeSO_4 بر کارایی فرایندهای $\text{US/H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ و $\text{US/S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$

H_2O_2 برابر ۲/۵ میلی مولار، $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ برابر ۲/۵ میلی مولار، pH برابر ۳، اسید بلو ۱۱۳ برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر، زمان واکنش ۴۵ دقیقه، امواج US برابر ۴۰ KHz

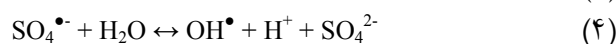
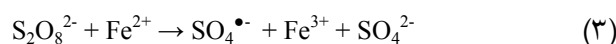
در مورد تأثیر غلظت آهن در واکنش فنتون، نتایج نشان داد که پراکسید هیدروژن برای تولید رادیکال هیدروکسیل نیاز به حضور یون های Fe^{2+} دارد (رابطه ۱). Fe^{2+} بعد از کاتالیست پراکسید هیدروژن به یون های Fe^{3+} اکسید می شود که این گونه از آهن توانایی اندکی در کاتالیز پراکسید هیدروژن و تولید رادیکال هیدروکسیل دارد. هر چند واکنش شیمیایی انجام شده بین پراکسید



در فرایند فنتون، در pH های بالای ۵، H_2O_2 به دلیل ناپایداری در ساختار، سریع به آب تجزیه می شود. همچنین افزایش pH باعث کاهش پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل می شود؛ لذا افزایش pH کارایی فرایند فنتون و فرایندهای ایجاد شده از آن را به شدت کاهش می دهد [۲۲]. همچنین در فرایند فنتون، در pH های بالای ۴ یون های Fe^{2+} به گونه Fe^{3+} تبدیل می شود که توانایی کمی در کاتالیست H_2O_2 و تولید رادیکال OH^{\bullet} دارد. با افزایش بیشتر pH محیط یون های Fe^{3+} به صورت هیدروکسید فریک ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) رسوب کرده و تولید لجن را افزایش می دهد. این در حالی است که یون های آهن تنها در حالت محلول توانایی شرکت در واکنش فنتون را دارد و با افزایش pH آهن به فرم جامد و کلوئیدی (FeOH^+) در می آید (رابطه ۲) [۲۳].

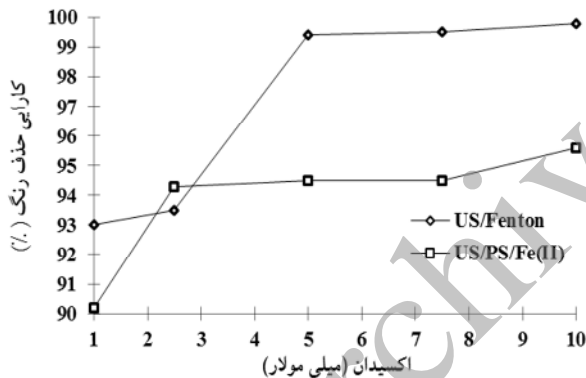


در فرایند $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ همانند کاربرد معرف فنتون، واکنش های مربوط به تغییر گونه و حالت آهن صادق است [۲۴ و ۲۵]. در این شرایط نیز با افزایش بیشتر pH به بالای ۹، گونه های اوکسی هیدروکسید فریک ($\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ، FeOH^{3+})، $\text{Fe}(\text{OH})_3^{\bullet}$ و $\text{Fe}_2(\text{OH})_3^{4+}$ تولید می شود که این گونه از آهن توانایی بسیار ناچیزی در فعال سازی $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ دارند [۲۶]. محصول فعال سازی $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ با Fe^{2+} که به تولید رادیکال $\text{SO}_4^{\bullet-}$ منجر می شود که می تواند با تغییر pH تا حدودی تغییر کرده و واکنش را به سمت تولید OH^{\bullet} سوق دهد که این واکنش ها در شرایط قلیایی بیشتر اتفاق می افتد (روابط ۴ و ۵). لذا عامل اصلی تعیین رادیکال غالب در فرایند $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ ، کاملاً به pH مرتبط بوده و در pH های زیر ۷ به ویژه ۳ تا ۵، برتری با رادیکال $\text{SO}_4^{\bullet-}$ است (رابطه ۳). در pH بین ۷ تا ۹ حضور هر دو رادیکال را می توان مشاهده کرد (رابطه ۴). در شرایط بسیار قلیایی به ویژه pH های بالای ۱۲، رادیکال OH^{\bullet} برتری دارد (واکنش ۵) و از آنجا که در شرایط قلیایی، پتانسیل اکسیداسیون OH^{\bullet} به شدت کاهش پیدا می کند کارایی فرایند حتی در حضور غالب این رادیکال کاهش می یابد. از جنبه میزان پایداری رادیکال در محیط آبی، پایداری رادیکال های $\text{SO}_4^{\bullet-}$ از OH^{\bullet} بسیار بیشتر است [۲۷]. جدول ۲ نتایج مطالعات مشابه در زمینه تأثیر pH در فرایندهای سونوشیمیایی را نشان می دهد.



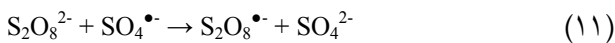
$S_2O_8^{2-}$ در محدوده ۱ تا ۱۰ میلی مولار به ترتیب در فرایندهای $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ و $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ کارایی حذف رنگ افزایش یافت و در ادامه با افزایش بیشتر غلظت، کارایی حذف با شیب ملایم تری افزایش داشت. بیشترین کارایی حذف رنگ در هر دو فرایند در غلظت ۱۰ میلی مولار پراکسید هیدروژن و $S_2O_8^{2-}$ به ترتیب برابر ۹۹/۵ و ۹۵/۶ درصد حاصل شد.

در این حالت پراکسید هیدروژن عامل اکسید کننده در فرایند فنتون و فرایندهای مرتبط به آن است و افزایش غلظت این ترکیب به تولید بیشتر رادیکال منجر شده و کارایی افزایش خواهد یافت [۳۳]. نتایج برخی پژوهش‌ها نشان می‌دهد افزایش غلظت $S_2O_8^{2-}$ از حد معینی نه تنها کارایی حذف آلاینده را افزایش نمی‌دهد بلکه به عاملی برای ربایش و مصرف رادیکال‌های $SO_4^{\bullet-}$ موجود در محلول آبی تبدیل می‌شود که در نهایت باعث کاهش کارایی فرایند می‌شود. رابطه ۱۱ این پدیده را نشان داده است [۳۴]. از این رو غلظت‌های بهینه برای پراکسید هیدروژن و $S_2O_8^{2-}$ به ترتیب ۵ و ۲/۵ میلی مولار انتخاب شد. جدول ۲ مقایسه نتایج مرتبط با تأثیر تغییر غلظت پراکسید هیدروژن و $S_2O_8^{2-}$ سایر پژوهش‌های همسو با پژوهش حاضر را نشان می‌دهد.



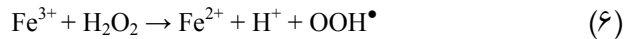
شکل ۵- تأثیر H_2O_2 و $S_2O_8^{2-}$ به ترتیب در کارایی فرایندهای $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ و $US/H_2O_2/Fe^{2+}$

(pH برابر ۳، $FeSO_4$ برابر ۰/۰۵ میلی مولار، اسید بلو ۱۱۳ برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر، زمان واکنش ۴۵ دقیقه، امواج US برابر ۴۰ KHz)



۳-۴- تأثیر تغییرات غلظت اولیه رنگ اسید بلو ۱۱۳ در کارایی فرایندهای $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ و $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ نتایج این بخش از مطالعه در مورد تأثیر تغییرات غلظت رنگ اولیه در مقدار حذف رنگ در شکل ۶ نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در این شکل افزایش غلظت رنگ اسید بلو ۱۱۳ از ۲۵ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر کارایی هر دو فرایند را با کاهش مواجه

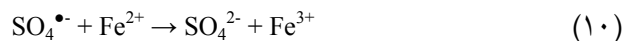
هیدروژن و Fe^{3+} منجر به تولید رادیکال OOH^{\bullet} می‌شود که توانایی کمی در اکسیداسیون ترکیبات آلی دارد (رابطه ۶). در فرایند فنتون افزایش غلظت یون‌های Fe^{2+} از حد مشخصی باعث ایجاد پدیده خودفروتنانی^۱ می‌شود (رابطه ۷) که حاصل این پدیده کاهش کارایی فرایند به دلیل ربایش و مصرف رادیکال‌های هیدروکسیل توسط Fe^{2+} و تولید بیشتر یون‌های Fe^{3+} و کاهش بیشتر کارایی خواهد بود [۲۸ و ۲۹].



در ادامه به دلیل افزایش بیشتر حضور یون‌های Fe^{3+} و واکنش با پراکسید هیدروژن محصول واسطه $Fe(OH)_2^{2+}$ ایجاد می‌شود (رابطه ۸). این ترکیب قادر است به طور آهسته و با سرعتی بسیار اندک، به یون‌های Fe^{2+} و OOH^{\bullet} تجزیه شود. در فرایند $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ امواج US قادراند این واکنش را تسریع و کارایی فرایند را افزایش دهند. یون‌های Fe^{2+} ایجاد شده با H_2O_2 واکنش می‌دهند و کارایی افزایش می‌یابد (رابطه ۹) [۳۰ و ۳۱]. علامت ((در واکنش‌های سونوشیمیایی معرف تابش امواج US در محلول است.

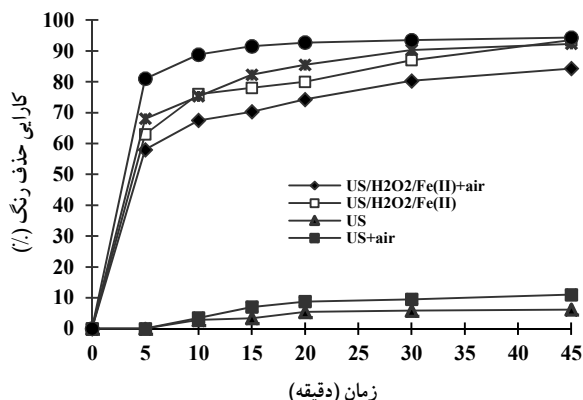


در فرایند $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ در رابطه با کاربرد معرف $S_2O_8^{2-}$ و Fe^{2+} واکنش‌های مربوط به تغییر گونه آهن بعد از واکنش با $S_2O_8^{2-}$ همانند کاربرد معرف فنتون است. در این فرایند نیز افزایش غلظت Fe^{2+} از مقادیر مشخص نه تنها باعث افزایش کارایی سیستم نخواهد شد، بلکه از معایب این افزایش غلظت می‌توان به افزایش حجم لجن و کاهش کارایی فرایند با پدیده جذب رادیکال‌های $SO_4^{\bullet-}$ با Fe^{2+} اشاره کرد (واکنش ۱۰) [۳۲]. نتایج مطالعات مشابه در زمینه تأثیر غلظت آهن در جدول ۲ نشان داده شده است.



۳-۳- تأثیر تغییرات غلظت H_2O_2 و $S_2O_8^{2-}$ به ترتیب در کارایی فرایندهای $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ و $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ این مرحله از آزمایش‌ها که نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است، بیانگر آن است که با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن و

¹ Self-Quenching



شکل ۷- تأثیر هوادهی بر کارایی فرایند فرایندهای $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ و $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ (H_2O_2 برابر ۲/۵ میلی مولار، $S_2O_8^{2-}$ برابر ۲/۵ میلی مولار، pH برابر ۳، $FeSO_4$ برابر ۰/۰۵ میلی مولار، اسید بلو ۱۱۳ برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر، امواج US برابر ۴۰ KHz)

اکسیژن محلول در آب تحت تأثیر مستقیم امواج US منجر به بروز روابط ۱۲ و ۱۳ می شود. بر اثر فروپاشی میکرو حباب ها و انبساط و انقباض امواج صوتی، رادیکال های OH^\bullet ، H^\bullet و O^\bullet ایجاد می شود [۳۶]. در ادامه طبق روابط ۱۴ و ۱۵ رادیکال های OH^\bullet ، OOH^\bullet ، تولید می شود [۳۴]. سانکار در پژوهشی با عنوان مکانیسم فیزیکی سونوفنتون که به بررسی کارایی این فرایند در حذف رنگ اسید قرمز B پرداخته بود، نشان داد هوادهی نمونه مورد بررسی کارایی فرایند را افزایش می دهد و طبق بررسی های وی مشخص شد انتشار هوا و گاز نیتروژن (N_2) در فشار اتمسفر (۱۰۱/۳ کیلو پاسکال) سبب افزایش تعداد رادیکال های OOH^\bullet ، OH^\bullet ، O^\bullet و H_2O_2 در راکتور شده و در نهایت منجر به افزایش کارایی فرایند می شود [۳۸].



۳-۶- نقش امواج US و هم افزایی اجزای شرکت کننده در فرایندهای $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ و $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$

به منظور تعیین میزان سهم هر یک از پارامترهای مؤثر در حذف رنگ در غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر، در پایان ۴۵ دقیقه از فرایند، نمونه برداری انجام شد و میزان حذف رنگ مورد بررسی

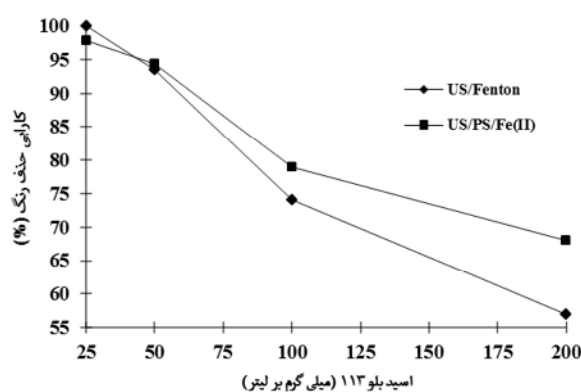
کرده است. به طوری که در غلظت برابر ۲۰۰ میلی گرم در لیتر به ترتیب کارایی فرایندهای $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ و $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ به ۵۷ و ۶۸ درصد رسیده است.

در بیشتر پژوهش های مربوط به اکسیداسیون ترکیبات آلی، افزایش غلظت آلایند مورد بررسی با کاهش کارایی فرایند همراه بوده است. علت را می توان به کاهش نسبت رادیکال تولیدی به غلظت آلایند و همچنین افزایش غلظت مواد حد واسط حاصل از اکسیداسیون آلایند که تمایل به مصرف رادیکال دارند، نسبت داد [۳۵].

۳-۵- تأثیر هوادهی در کارایی فرایند $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ و $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$

به منظور بررسی تأثیر هوادهی در حذف رنگ در این دو فرایند با یک پمپ هوا، هوادهی در راکتور انجام شد (شکل ۷). بر اساس نتایج ارائه شده در پایان ۴۵ دقیقه در فرایند $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ و $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ نمونه، کارایی را کاهش و به ترتیب از ۹۳/۵ و ۹۴/۳ درصد به ۸۴ و ۹۲ درصد رساند. در پایان همین زمان از فرایند در کاربرد امواج التراسونیک به تنهایی، هوادهی نمونه کارایی را افزایش و از حدود ۶ به ۱۱ درصد رساند.

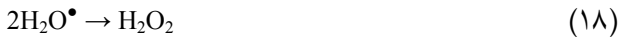
در فرایندهای $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ و $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ به دلیل نیاز به حضور آهن فرو برای داشتن حداکثر توانایی تولید رادیکال، هوادهی باعث تبدیل آهن به حالت اکسید شده یعنی آهن فریک می شود که در نهایت $Fe(OH)_3$ تشکیل خواهد شد و از آنجا که این گونه از آهن توانایی کمی در فعال سازی پراکسید هیدروژن و $S_2O_8^{2-}$ دارد، لذا کارایی فرایند کاهش خواهد یافت [۳۶ و ۳۷]. با انتشار امواج US در راکتور سونوشیمیایی، مولکول های آب و مولکول های



شکل ۶- تأثیر اسید بلو ۱۱۳ بر کارایی فرایند فرایندهای $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ و $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$

(H_2O_2 برابر ۲/۵ میلی مولار، $S_2O_8^{2-}$ برابر ۲/۵ میلی مولار، pH برابر ۳، $FeSO_4$ برابر ۰/۰۵ میلی مولار، زمان واکنش ۴۵ دقیقه، امواج US برابر ۴۰ KHz)

انتهایی جدول ۲ به بحث مربوط به اثر هم‌افزایی مطالعات مشابه اشاره دارد.



امواج US همچنین قادر است، آهن مورد نیاز فرایند فنتون و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ را بعد از تبدیل به یون‌های Fe^{3+} با سرعت بیشتری به یون‌های Fe^{2+} تغییر دهد (واکنش (۹) [۳۹]).

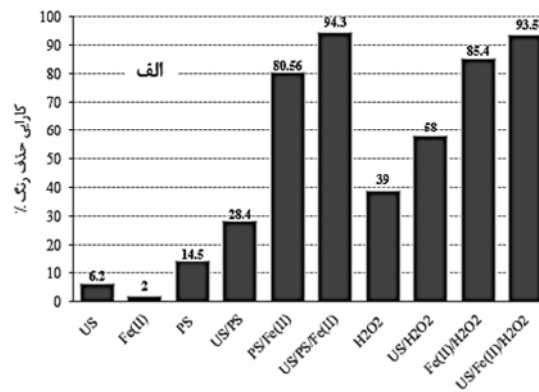
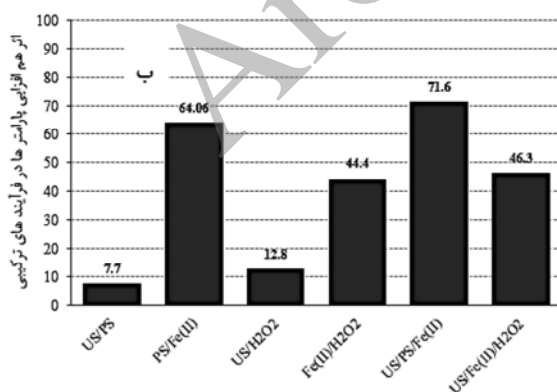
۷-۳- تغییرات طیف UV-Vis رنگ اسید بلو ۱۱۳ در فرایندهای مورد بررسی

تغییرات ایجاد شده در طیف UV-Vis رنگ اسید بلو ۱۱۳ در فرایندهای $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ، $\text{US}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ در شکل ۹ نشان داده شده است. همانطور که مشخص است، هر سه پیک موجود در ساختار رنگ اسید بلوی ۱۱۳ که به ترتیب مربوط به طول موج‌های ۵۶۷، ۲۷۶ و ۲۰۳ نانومتر است، با گذشت زمان تغییر می‌کند. در این میان پیک مربوط به طول موج ۵۶۷ نانومتر که معرف عامل رنگزای آزو و نوع ترکیب رنگی است، بیشترین کاهش را نشان می‌دهد. همچنین بیشترین تغییر در طیف UV-Vis رنگ به ترتیب در $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ، $\text{US}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ و $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ مشاهده شد. نتایج این بخش از پژوهش با مطالعه هوی سان که در رابطه با تجزیه رنگ اسید بلک ۱ با فرایند هم‌زمان فنتون و امواج US بود، مطابقت داشت [۵۰]. در پژوهش ژو و همکاران، در ساختار رنگ آزو نارنجی G سه پیک موجود در ساختار رنگ، شامل طول موج‌های ۴۷۸، ۳۲۸ و ۲۵۹

قرار گرفت که نتایج در شکل ۸-الف نشان داده شده است. بر این اساس در کاربرد مجزای FeSO_4 ، امواج US، $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ و پراکسید هیدروژن به ترتیب ۲، ۶/۲، ۱۴/۵ و ۳۹ درصد از رنگ حذف شد. همچنین نتایج بیانگر آن بود که توأم ساختن امواج US در فرایندهای $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ و $\text{US}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (US/PS) کارایی حذف رنگ را افزایش و به ترتیب به حدود ۵۸ و ۲۸/۴ درصد می‌رساند. با توجه به این نتایج، همراه کردن امواج US با پراکسید هیدروژن دارای ۱۲/۸ درصد اثر افزایشی است. این اثر برای ترکیب امواج US و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ برابر ۷/۷ درصد و اثر هم‌افزایی امواج US در فرایندهای $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ و $\text{US}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ به ترتیب برابر ۱/۹ و ۷/۵۴ درصد بود. سایر نتایج مربوط به میزان اثر هم‌افزایی در شکل ۸-ب نشان داده شده است.

امواج US به دلیل توانایی در تولید مستقیم پراکسید هیدروژن در محلول، می‌تواند کارایی فرایند هم‌زمان US و فنتون را افزایش دهد که روابط ۱۶ تا ۱۸ تأیید کننده این مطلب است. با وجود محاسن و کاربردهایی که امواج US در بحث تصفیه آلاینده‌ها در منابع آبی دارند، نتایج پژوهش‌های گوناگون در چند سال اخیر نشان داده است که کاربرد این امواج به تنهایی و به صورت مجزا به دلیل کارایی کم و نیاز به زمان و انرژی زیاد، محدود است و قابلیت استفاده در مقیاس‌های بزرگ را ندارد. برای غلبه بر این مشکل، فرایند سونوشیمیایی به صورت ترکیبی با فرایندهای دیگر نظیر $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ ، US/O_3 ، ترکیب با فرایندهای الکتروشیمیایی مانند سونو الکتروفنتون^۱، ترکیب با فرایند فنتون، ترکیب با فرایندهای نوری و فوتوکاتالیستی انجام می‌شود. در پایان، نتایج حاکی از افزایش کارایی و کاهش مصرف انرژی بوده است [۲۳].

^۱ US/Electro Fenton

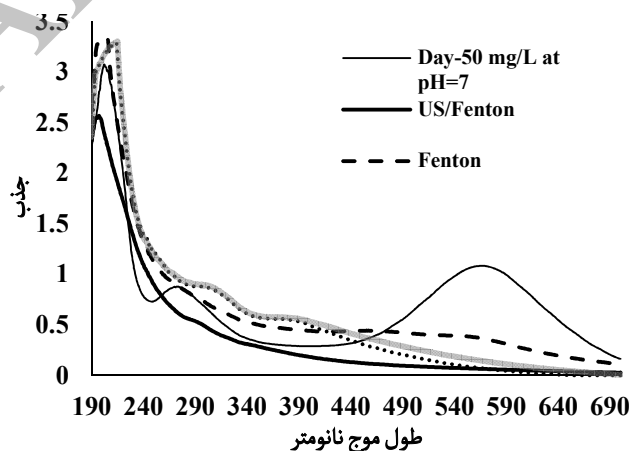


شکل ۸-الف) کارایی اجزای شرکت کننده در فرایند، شکل ۸-ب) اثر هم‌افزایی پارامترها

(H_2O_2 برابر ۲/۵ میلی‌مولار، $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ برابر ۲/۵ میلی‌مولار، pH برابر ۳، FeSO_4 برابر ۰/۰۵ میلی‌مولار، اسید بلو ۱۱۳ برابر ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان واکنش ۴۵ دقیقه، امواج US برابر ۴۰ KHz)

جدول ۲- مقایسه نتایج پژوهش مشابه با نتایج پژوهش حاضر

منبع	مقایسه با مطالعه حاضر	آلاینده مورد مطالعه	فرایند مورد مطالعه	تاثیر
[۴۰]	در این پژوهش مقایسه‌ای pH بهینه برای اکسیداسیون آترازین ۳ به دست آمد. بهترین شرایط برای تولید رادیکال شرایط اسیدی مشاهده شد.	آترازین	UV/H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ UV/S ₂ O ₈ ²⁻ /Fe ²⁺ UV/HSO ₅ ⁻ /Fe ²⁺ S ₂ O ₈ ²⁻ /Fe ²⁺	pH
[۴۱]	در این پژوهش بیشترین حذف آلاینده در pH برابر ۳ به دست آمد.	کاربامازپین ^۱		
[۴۲]	در این پژوهش از آهن صفر ظرفیتی برای فعال سازی H ₂ O ₂ استفاده شد. pH بهینه برای فرآیند ۳ به دست آمد.	رآکتیو بلک ۵	US/H ₂ O ₂ /Fe ⁰	
[۴۳]	در این پژوهش pH بهینه برای تولید حداکثری رادیکال سولفات ۳ به دست آمد. کارایی حذف TOC بعد از ۹۰ دقیقه ۳۰ درصد بود.	C. I اسید نارنجی ۷	Electro/Fe ₃ O ₄ /PDS	
[۴۴]	در فرایند US/Fe ²⁺ غلظت بهینه Fe ²⁺ برابر ۱ میلی مولار به دست آمد و مشخص شد افزایش غلظت Fe ²⁺ از این مقدار نه تنها کارایی را افزایش نمی دهد، بلکه سبب کاهش کارایی می شود.	دی-n-بوتیل فتالات	sono-photo-Fenton	منبع آهن و تاثیر آن
[۴۵]	در این پژوهش از ذرات مقیاس میکرو Fe ⁰ برای تولید Fe ²⁺ استفاده شد. غلظت بهینه Fe ⁰ برابر ۲/۲۳ میلی مولار به دست آمد. افزایش غلظت Fe ⁰ به ۴/۴۶، ۸/۹۲ و ۱۸/۸۵ سبب کاهش کارایی فرایند شد.	سولفامتازول	PS/ micrometric Fe ⁰	
[۴۶]	غلظت محدود کننده FeSO ₄ برابر ۴ میلی مولار به دست آمد. به طوری که کارایی فرایند در غلظت ۲ و ۴ میلی مولار به ترتیب ۵۴/۹ و ۵۳ درصد به دست آمد.	رنگ نارنجی (II)	FeSO ₄ /H ₂ O ₂ /US	
[۴۶]	افزایش غلظت H ₂ O ₂ تا ۵ میلی مولار سرعت فرایند را افزایش داد. با افزایش غلظت این ترکیب به ۶ میلی مولار سرعت فرایند کاهش یافت. به طوری که ثابت سرعت واکنش درجه اول (K ₁) از ۰/۰۳ به ۰/۰۲۵ min ⁻¹ کاهش یافت.	رنگ نارنجی (II)	FeSO ₄ /H ₂ O ₂ /US	تاثیر H ₂ O ₂ و S ₂ O ₈ ²⁻
[۴۷]	در این پژوهش pH بهینه ۳ به دست آمد و با افزایش غلظت PS از ۱۰ تا ۱۰۰ میلی مولار کارایی حذف اسید هیومیک را افزایش داد. برای حذف ۹۹ درصد اسید هیومیک به ۲ ساعت زمان نیاز بود.	اسید هیومیک	US/PS	
[۴۸]	با افزایش نسبت PS به Fe ⁰ از نسبت ۱ به ۱/۱ تا ۱ به ۱، کارایی حذف آنتی بیوتیک افزایش داشت. همچنین حداکثر کارایی در pH برابر ۳ به دست آمد.	آنتی بیوتیک سولفادیازین	US/Fe ⁰ /PS	
[۴۵]	افزایش غلظت PS از ۰/۴ به ۱ میلی مولار کارایی فرایند را افزایش داد.	سولفامتازول	PS/ micrometric Fe ⁰	
[۳۸]	حداکثر کارایی به ترتیب مربوط به US/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ ، US/H ₂ O ₂ ، Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ و US و US/H ₂ O ₂ مجزا بود.	اسید قرمز B	Sono-Fenton	هم افزایی پارامترها
[۴۶]	در فرایند مذکور کارایی US، US/Fe ²⁺ ، US/H ₂ O ₂ ، US/Fenton و US به ترتیب برابر با ۲۸/۹، ۴۶/۶، ۴۷/۴ و ۷۶/۴ درصد به دست آمد.	رنگ نارنجی (II)	FeSO ₄ /H ₂ O ₂ /US	
[۱۸]	در کاربرد مجزای امواج US و PS و Fe ⁰ کارایی حذف مشاهده نشد. اما در فرایند همزمان US/Fe ⁰ /PS ۹۰ درصد رنگ در ۲۰ دقیقه حذف شد.	اسید نارنجی ۷	US/Fe ⁰ /PS	
[۴۹]	کارایی فرایند مجزای فنتون و US به ترتیب برابر ۴۰ و ۴ درصد بود. هم افزایی فرایند ترکیب شده US/Fenton بسیار چشمگیر و دارای کارایی ۹۰ درصد بود. شرایط بهینه در شرایط اسیدی بود.	فاضلاب رنگرزی	Ultrasound/Fenton	

¹ Carbamazepine

شکل ۹- تغییرات طیف UV-Vis رنگ اسید بلو ۱۱۳ در شرایط بهینه (اسید بلو ۱۱۳ برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر)

توسط هر دو فرایند به صورت دوگانه بود. به طوری که افزایش غلظت این ترکیب تا ۰/۵ نانومتر کارایی را افزایش داد ولی با افزایش غلظت از این مقدار، کارایی کاهش یافت. افزایش غلظت پراکسید هیدروژن و $S_2O_8^{2-}$ در فرایندهای مذکور، کارایی حذف رنگ را افزایش داد. نسبت بهینه پراکسید هیدروژن و $S_2O_8^{2-}$ به Fe^{2+} به ترتیب برابر ۱۰۰ و ۵۰ به دست آمد (غلظت پراکسید هیدروژن و $S_2O_8^{2-}$ به ترتیب برابر ۵ و ۲/۵ و غلظت Fe^{2+} برابر ۰/۰۵ نانومتر). در غلظت اولیه رنگ ۵۰ میلی گرم در لیتر، حداکثر کارایی هر دو فرایند $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ و $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ در شرایط بهینه در پایان ۴۵ دقیقه از فرایند به ترتیب ۹۳/۵ و ۹۴/۳ درصد به دست آمد.

نانومتر بود، پیک ۲۵۹ و ۳۲۸ نانومتر مربوط به حلقه‌های آروماتیک و پیک ۴۷۸ نانومتر مربوط به عامل رنگزای باند آزو بود. در این پژوهش نیز پیک مربوط به باند آزو در فرایند $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ با سرعت بیشتری نسبت به پیک حلقه‌های آروماتیک کاهش پیدا کرده است [۲۴].

۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش به منظور بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته سونوشیمیایی در حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ انجام شد. نتایج نشان داد، در هر دو فرایند $US/H_2O_2/Fe^{2+}$ و $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$ افزایش pH سبب کاهش کارایی فرایند می‌شود، به طوری که pH بهینه حذف رنگ برابر ۳ تعیین شد. تأثیر غلظت $FeSO_4$ در کارایی حذف رنگ

۵- مراجع

- Karimi, A., Mahdizadeh, F., and Eskandarian, M. (2012). "Enzymatic in-situ generation of H_2O_2 for decolorization of Acid Blue 113 by fenton process." *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 18(1), 89-94.
- Ghodsian, G., Ayati, B., and Ganjidost, H. (2011). "Determination of optimum amounts of effective parameters in reactive dyes removal using photocatalytic reactions by immobilized TiO_2 nano particles on concrete surface." *J. of Water and Wastewater*, 24-3(87), 45-53. (In Persian).
- Movahedian Attar, H., and Rezaei, R. (2006). "Investigating the efficiency of advanced photochemical oxidation (APO) technology in degradation of direct azo dye by UV/ H_2O_2 Process." *J. of Water and Wastewater*, 17-3(59), 75-83. (In Persian).
- Ghoneim, M.M., El-Desoky, H.S., and Zidan, N.M. (2011). "Electro-fenton oxidation of sunset yellow FCF azo-dye in aqueous solutions." *Desalination*, 274(1), 22-30.
- Krishnakumar, B., and Swaminathan, M. (2010). "Solar photocatalytic degradation of acid black 1 with ZnO ." *Indian Journal of Chemistry*, 49, 1035-1040.
- Safarzadeh-Amiri, A., Bolton, J.R., and Cater S.R. (1996). "The use of iron in advanced oxidation processes." *J. of Advanced Oxidation Technologies*, 1, 18-26.
- Özdemir, C., Öden, M.K., Şahinkaya, S., and Kalipci, E. (2011). "Color removal from synthetic textile wastewater by sono-fenton process." *Clean-Soil, Air, Water*, 39(1), 60-76.
- Li, J.T., and Song, Y.L. (2010). "Degradation of AR 97 aqueous solution by combination of ultrasound and Fenton reagent." *Environmental Progress and Sustainable Energy*, 29(1), 101-106.
- Babuponnusami, A., and Muthukumar, K. (2012). "Advanced oxidation of phenol: A comparison between fenton, electro-fenton, sono-electro-fenton and photo-electro-fenton processes." *Chemical Engineering Journal*, 183, 1-9.
- Seid-Mohammadi A., and Movahedian, H. (2010). "p- chlorophenol oxidation in industrial effluent by ultrasonic/fenton technology." *J. of Water and Wastewater*, 22-4(80), 43-49. (In Persian).
- Ninomiya, K., Takamatsu, H., Ohnishi, A., Takahashi, K., and Shimizu, N. (2013). "Sonocatalytic-fenton reaction for enhanced OH radical generation and its application to lignin degradation." *Ultrasonics Sonochemistry*, 20, 1092-1097.
- Yangang, L., Wen-Pin, H., Rovshan, M., and Xiaomei, W. C.P. H. (2012). "Combined ultrasound and Fenton (US-Fenton) process for the treatment of ammunition wastewater." *J. of Hazardous Materials*, 244-245(0), 403-411.
- Basturk, E., and Karatas, M. (2014). "Advanced oxidation of reactive blue 181 solution: A comparison between fenton and sono-fenton process." *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(5), 1881-1885.
- Asgari, Gh., Chavoshani, A., Seid-Mohammadi A., and Rahmani, A. (2013). "Removal of pentachlorophenol using microwave assisted persulfate from synthetic wastewater." *J. of Water and Wastewater*, 25-3(91), 29-37. (In Persian).
- Oh, S-Y., Kang, S-G., Kim D-W., and Chiu, P.C. (2011). "Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides." *Chemical Engineering Journal*, 172(2-3), 641-646.

16. Li, S-X., and Hu W. (2011). "Decolourization of acid chrome blue K by persulfate." *Procedia Environmental Sciences*, 10, 1078-1084.
17. Oh, S-Y., Kang, S-G., and Chiu, P.C. (2010). "Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron." *Science of The Total Environment*, 408(16), 3464-3468.
18. Wang, X., Wang, L., Li, J., Qiu, J., Cai, C., and Zhang H. (2014). "Degradation of acid orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation." *Separation and Purification Technology*, 122(0), 41-46.
19. Li, H., Guo, J., Yang, L., and Lan, Y. (2014). "Degradation of methyl orange by sodium persulfate activated with zero-valent zinc." *Separation and Purification Technology*, 132(0), 168-173.
20. Cai, C., Zhang, H., Zhong, X., and Hou, L. (2015). "Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate by a bimetallic Fe-Co/SBA-15 catalyst for the degradation of orange II in water." *J. of Hazardous Materials*, 283(0), 70-79.
21. Saravanan, M., Sambhamurthy, N.P., and Sivarajan, M. (2010). "Treatment of acid blue 113 dye solution using iron electrocoagulation." *CLEAN-Soil, Air, Water*, 38(5-6), 565-571.
22. Shemer, H., and Linden, K.G. (2006). "Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H₂O₂ treatment." *J. of Hazardous Materials*, 136(3), 553-559.
23. Huang, Y-H., Huang, Y-F., Chang, P-S., and Chen C-Y. (2008). "Comparative study of oxidation of dye-Reactive Black B by different advanced oxidation processes: Fenton, electro-fenton and photo-fenton." *J. of Hazardous Materials*, 154(1-3), 655-662.
24. Xu, X-R., and Li X-Z. (2010). "Degradation of azo dye orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion." *Separation and Purification Technology*, 72(1), 105-111.
25. Masomboon, N., Ratanatamskul, C., and Lu M-C. (2010). "Chemical oxidation of 2, 6-dimethylaniline by electrochemically generated Fenton's reagent." *J. of Hazardous Materials*, 176(1-3), 92-98.
26. Zhou, L., Zheng, W., Ji, Y., Zhang, J., Zeng, C., Zhang, Y., et al. (2013). "Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic(III) and diuron in aquatic system." *J. of Hazardous Materials*, 263, (2), 422-430.
27. Romero, A., Santos, A., Vicente, F., and González, C. (2010). "Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage." *Chemical Engineering Journal*, 162(1), 257-265.
28. Ghodbane, H., and Hamdaoui, O. (2009). "Degradation of acid blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ 8s." *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(5), 593-598.
29. Wang, X., Yao, Z., Wang J., Guo, W., and Li, G. (2008). "Degradation of reactive brilliant red in aqueous solution by ultrasonic cavitation." *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(1), 43-48.
30. Liang, J., Komarov, S., Hayashi, N., and Kasai, E. (2007). "Improvement in sonochemical degradation of 4-chlorophenol by combined use of Fenton-like reagents." *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(2), 201-207.
31. Muruganandham, M., Yang, J-S., and Wu, J.J. (2006). "Effect of ultrasonic irradiation on the catalytic activity and stability of goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at acidic medium." *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 46(3), 691-698.
32. Rodriguez, S., Vasquez, L., Costa, D., Romero, A., and Santos, A. (2014). "Oxidation of orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI)." *Chemosphere*, 101, 86-92.
33. Ioan, I., Wilson, S., Lundanes, E., and Neculai, A. (2007). "Comparison of fenton and sono-fenton bisphenol a degradation." *J. of Hazardous Materials*, 142(1), 559-563.
34. Liang, C., Wang, Z-S., and Bruell, C.J. (2007). "Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures." *Chemosphere*, 66(1), 106-113.
35. Wu, J., Zhang, H., and Qiu, J. (2012). "Degradation of acid orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process." *J. of Hazardous Materials*, 215-216(0), 138-145.
36. Chen, F., Li, Y., Cai, W., and Zhang, J. (2010). "Preparation and sono-fenton performance of 4A-zeolite supported α -Fe₂O₃." *J. of Hazardous Materials*, 177(1), 743-749.
37. Naddeo, V., Belgiorno, V., Kassinos, D., Mantzavinos D., and Meric, S. (2010). "Ultrasonic degradation, mineralization and detoxification of diclofenac in water: Optimization of operating parameters." *Ultrasonics Sonochemistry*, 17(1), 179-185.
38. Chakma, S., and Moholkar, V.S. (2013). "Physical mechanism of sono-Fenton process." *AIChE Journal*, 59(11), 4303-4313.

39. Pang, Y.L., Abdullah, A.Z., and Bhatia, S. (2011). "Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater." *Desalination*, 277(1), 1-14.
40. Khan, J.A., He, X., Khan, H.M., Shah, N.S., and Dionysiou, D.D. (2013). "Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H₂O₂/Fe²⁺, UV//Fe²⁺ and UV//Fe²⁺ processes: A comparative study." *Chemical Engineering Journal*, 218(0), 376-383.
41. Rao, Y.F., Qu, L., Yang, H., and Chu, W. (2014). "Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process." *J. of Hazardous Materials*, 268, 23-32.
42. Weng, C-H., Lin, Y-T., and Yuan, H-M. (2013). "Rapid decoloration of reactive black 5 by an advanced fenton process in conjunction with ultrasound." *Separation and Purification Technology*, 117(0), 75-82.
43. Lin, H., Zhang, H., and Hou, L. (2014). "Degradation of C. I. acid orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe₃O₄/PDS process." *J. of Hazardous Materials*, 276 (0), 182-191.
44. Xu, L.J., Chu, W., and Graham, N. (2014). "Degradation of di-n-butyl phthalate by a homogeneous sono-photo-Fenton process with in situ generated hydrogen peroxide." *Chemical Engineering Journal*, 240, 541-547.
45. Ghauch, A., Ayoub, G., and Naim, S. (2013). "Degradation of sulfamethoxazole by persulfate assisted micrometric Fe⁰ in aqueous solution." *Chemical Engineering Journal*, 228, 1168-1181.
46. Dükkancı, M., Vinatoru, M., and Mason, T.J. (2014). "The sonochemical decolourisation of textile azo dye Orange II: Effects of Fenton type reagents and UV light." *Ultrasonics Sonochemistry*, 21(2), 846-853.
47. Wang, S., Zhou, N., Wu, S., Zhang, Q., and Yang, Z. (2014). "Modeling the oxidation kinetics of sono-activated persulfate's process on the degradation of humic acid." *Ultrasonics Sonochemistry*, 23, 128-134.
48. Zou, X., Zhou, T., Mao, J., and Wu, X. (2014). "Synergistic degradation of antibiotic sulfadiazine in a heterogeneous ultrasound-enhanced Fe⁰/persulfate Fenton-like system." *Chemical Engineering Journal*, 257, 36-44.
49. Liu, T., He, F.W., and Zhang, Y.Q. (2014). "Synergistic degradation of acid scarlet dyeing wastewater by the ultrasound/fenton method." *Applied Mechanics and Materials*, 448, 34-37.
50. Sun, J-H., Sun, S-P., Sun, J-Y, Sun, R-X., Qiao, L-P., Guo, H-Q., et al. (2007). "Degradation of azo dye acid black 1 using low concentration iron of fenton process facilitated by ultrasonic irradiation." *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(6), 761-766.