

## بررسی کارایی فرایندهای فتوشیمیایی و سونوشیمیایی توام با پراکسید هیدروژن در تجزیه رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ از محیط‌های آبی: مطالعه کینتیکی

مجید کرمانی<sup>۱</sup>، میترا غلامی<sup>۲</sup>، زهرا رحمانی<sup>۳</sup>، احمد جنیدی جعفری<sup>۴</sup>، نیاز محمد محمودی<sup>۵</sup>

پذیرش: ۹۲/۰۳/۲۱

دریافت: ۹۱/۱۲/۲۲

### چکیده

**زمینه و هدف:** رنگ‌زاهای کاتیونی از جمله رنگ‌زای کاتیونی بنفش کاربردهای بسیار زیادی در صنایع مختلف دارند. این مطالعه به منظور بررسی میزان تجزیه رنگ‌زای کاتیونی بنفش ۱۶ توسط فرایندهای  $UV, UV, UV/H_2O_2$  و  $US, UV, UV/H_2O_2$  انجام شد. روش بررسی: فرایند فتولیز با استفاده از یک فتوراکتور مجهز شده به یک لامپ کم فشار بخار جیوه (طول موج کوتاه) و با توان  $55 W$  در مقیاس آزمایشگاهی و فرایند سونولیز در یک سونوراکتور با فرکانس بالا ( $130 kHz$ ) و با قدرت  $100 kW$ ، با تاکید بر اثرات انواع پارامترهای موثر و افزودن نمک سولفات سدیم بر روی روند رنگ‌بری و راندمان تخریب رنگ انجام گردید.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که راندمان حذف کامل رنگ‌زای کاتیونی بنفش ۱۶ با غلظت اولیه  $30 mg/L$  با استفاده از فرایند  $UV/H_2O_2$  بعد از زمان حدود  $8 min$  بدست آمد. در رابطه با فرایند سونوشیمیایی نتایج نشان‌دهنده راندمان کمتر این فرایند نسبت به فرایند فتوشیمیایی بود. به طوری که راندمان حذف رنگ‌زا پس از زمان تابش  $120 min$  حدود  $65\%$  بدست آمد. همچنین مشخص شد که  $pH$  طبیعی حاصل از رنگ‌زا و غلظت‌های کمتر رنگ‌زا برای تجزیه مناسب‌تر است و هرگونه افزایش در غلظت اولیه رنگ‌زا منجر به کاهش سرعت تخریب می‌شود. نتایج نشان داد مداخله گر سولفات سدیم در فرایند سونوشیمیایی باعث افزایش سرعت واکنش می‌گردد. دیگر یافته‌ها نشان داد که داده‌های کینتیکی از معادله درجه اول بهتر پیروی می‌کنند.

**نتیجه‌گیری:** به‌طور کلی نتایج حاصل از آزمایشات نشان داد که می‌توان از فرایندهای فتوشیمیایی و سونوشیمیایی توام با پراکسید هیدروژن به عنوان یک روش موثر در حذف رنگ‌زای کاتیونی بنفش ۱۶ از محیط‌های آبی استفاده نمود. همچنین در مقایسه با دو فرایند ذکر شده، استفاده از فرایند فتوشیمیایی توام با پراکسید هیدروژن با توجه به کارایی حذف و همچنین قابل دسترس بودن به عنوان یک روش موثر و سریع جهت حذف رنگ‌ها از محیط‌های آبی پیشنهاد می‌گردد.

واژگان کلیدی: فرایند اکسیداسیون پیشرفته، فتولیز، سونولیز، رنگ‌زای کاتیونی بنفش ۱۶، محیط‌های آبی

۱- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران

۲- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران

۳- (نویسنده مسئول): دانشجوی دکترای بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان [rahmani\\_eng64@yahoo.com](mailto:rahmani_eng64@yahoo.com)

۴- دکترای مهندسی شیمی نساجی، استادیار گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ

## مقدمه

حدود ۱۵-۱٪ از رنگ‌زاهای مورد استفاده در مرحله ثابت کردن رنگ‌زا در پارچه‌ها که شامل مراحل رنگ‌رزی و شستشو است، وارد فاضلاب‌های صنایع نساجی می‌گردد. تجمع مولکول‌های رنگ‌زا در بدن انسان و همچنین در محیط‌های آبی موجب بروز مشکلات زیادی می‌گردد (۱). رنگ‌زای کاتیونی بنفش ۱۶ یک ماده بسیار محلول در آب و غیر فرار است که به‌طور گسترده در صنایع نساجی، چرم‌سازی، گونی بافی، جوهر خودکار و جوهر مهرسازی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این رنگ‌زا باعث آسیب مستقیم به چشم‌ها، پوست، حملات گاستروآنتریتی و همچنین افزایش حساسیت می‌گردد. اثرات سرطان‌زایی، تولید و افزایش سمیت برای سیستم عصبی و تولید مثل انسان‌ها و حیوانات از سایر اثرات منفی این رنگ‌زا گزارش شده است (۲).

رنگ‌زاهای به‌طور معمول در برابر تجزیه بیولوژیکی مقاوم هستند و فرایندهای معمول در تصفیه‌خانه‌های فاضلاب قادر به تجزیه این رنگ‌زاهای نیستند. روش‌های شیمیایی و فیزیکی زیادی مانند جذب، انعقاد، شناورسازی، استخراج حلال و فیلتراسیون به منظور حذف این رنگ‌زا مورد استفاده قرار گرفته است (۳). این فرایندها فقط قادر به انتقال آلاینده از یک فاز به فاز دیگر هستند و باعث تولید پسماندهای جامد می‌شوند، به همین دلیل فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به منظور حذف و معدنی‌سازی این رنگ‌زا در دهه اخیر مورد توجه قرار گرفته است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل که یک اکسیدان قوی است، عمل حذف را انجام می‌دهند (۴).

کاربرد روش UV (فتولیز) به عنوان یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، به منظور رنگ‌زدایی از فاضلاب‌های صنایع نساجی مورد توجه قرار گرفته است. تابش اشعه ماورا بنفش قادر به حذف بسیاری از ترکیبات معدنی است (۵). یکی دیگر از مزایای روش UV (فتولیز)، کاربرد همزمان آن با پراکسید هیدروژن و یا کاتالیزوهایی مانند  $TiO_2$  است، که باعث افزایش یافتن سرعت واکنش می‌گردد (۷). یکی دیگر از کاربردهای فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته کاربرد سونولیز در فرکانس‌های مختلف (۱۰۰۰-۲۰۰ KHz)

و امواج اولتراسونیک با انرژی بالا است، که باعث تسریع در تخریب آلاینده‌های آلی مانند رنگ‌زا می‌گردد (۸). فرایندهای سونوشیمی به‌طور معمول در شرایط معمولی و بدون نیاز به کاتالیزور و یا مواد شیمیایی هم مورد استفاده قرار می‌گیرد (۹). مکانیسم عمل در فرایند سونوشیمی تولید حباب‌هایی توسط فرایند کاویتاسیون است. کاویتاسیون شامل شکل‌گیری، رشد و انفجار حباب‌های تولیدی در محیط فاضلاب توسط امواج التراسونیک است که موجب تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌گردد. چندین تئوری در تشریح مکانیسم سونولیز وجود دارد. یکی از رایج‌ترین تئوری‌ها، نظریه نقاط داغ است که در آن هر حباب تولیدی به عنوان یک میکرو راکتور عمل می‌کند که شامل سه ناحیه است: ۱- ناحیه گازی داخل حباب که شامل دمای بیش از ۱۰۰۰ K و فشار بیش از ۱۰۰۰ atm است. ۲- ناحیه میانی (سطح بین گاز و مایع) و ۳- ناحیه داخل محلول. دو تئوری در رابطه با نحوه تجزیه مواد رنگ‌زا توسط امواج فراصوت وجود دارد: ۱- تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و تخریب مواد آلی توسط این رادیکال‌ها و ۲- تجزیه حرارتی مواد آلی و کاربرد نیروی برشی هیدرودینامیکی در داخل حباب و در سطح حباب (۱۰).

از آنجایی‌که تا به حال مطالعه‌ای بر روی حذف رنگ‌زای بازیکن بنفش ۱۶ با استفاده از تابش امواج صوت در فرکانس بالا (۱۳۰ KHz و قدرت ۱۰۰ W) توسط فرایند سونوشیمی و تابش امواج ماورا بنفش (لامپ کم فشار ۵۵ W) با استفاده از فرایند فتوشیمی بدون پراکسید هیدروژن و توام با پراکسید هیدروژن صورت نگرفته است، این مطالعه با هدف ارزیابی کاربرد تابش امواج فراصوت و امواج فرابنفش در حذف رنگ‌زای بازیکن بنفش ۱۶ با و بدون حضور پراکسید هیدروژن در راکتور بسته در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. اثرات پارامترهای بهره‌برداری مانند pH، غلظت اولیه رنگ‌زا، غلظت پراکسید هیدروژن و اثر مداخله‌گر نمک سولفات سدیم ( $Na_2SO_4$ ) بر رنگ‌زدایی مورد مطالعه قرار گرفته است. شرایط بهینه به منظور حذف آلاینده، با استفاده از این فرایندها محاسبه شده است. همچنین کینتیک واکنش با استفاده از معادله درجه اول تعیین گردید.

## مواد و روش‌ها

شیمیایی مورد نیاز از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. علت انتخاب این رنگ فراوانی مصرف و کاربرد زیاد آن در صنایع نساجی کشور است. ماده اکسیدکننده مورد استفاده در این مطالعه پراکسید هیدروژن ( $H_2O_2$ ) ۳۰٪ بود. ساختار رنگ با فرمول شیمیایی ( $C_{23}H_{29}ClN_2$ ) در جدول ۱ نشان داده شده است.

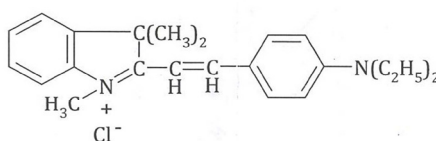
این مطالعه از نوع تجربی بود که به منظور بررسی راندمان حذف رنگ‌زای کاتیونی بنفش ۱۶ با استفاده از فرایندهای سونوشیمی و فتوشیمی انجام گردید. مراحل انجام تحقیق به شرح زیر است.

تهیه مواد شیمیایی مورد نیاز: رنگ‌زای مورد استفاده با نام تجاری Basic Violet 16 از شرکت الوان ثابت و بقیه مواد

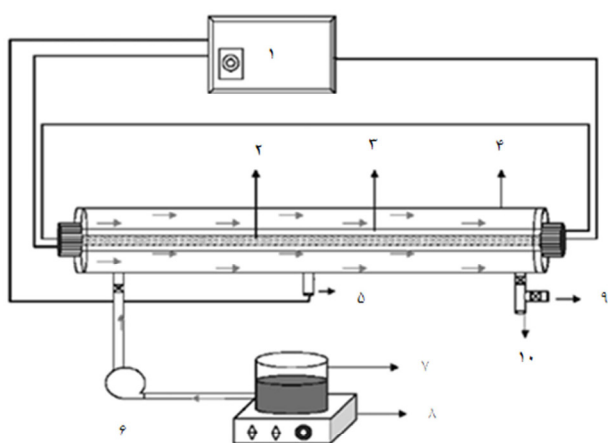
جدول ۱: مشخصات و ساختار شیمیایی رنگ‌زای کاتیونی بنفش ۱۶

فرمول شیمیایی	$C_{23}H_{29}ClN_2$
وزن مولکولی (گرم)	۳۶۸/۵
C.I. number	۶۳۵۹-۴۵-۱
$\lambda_{Max}$ (nm)	۵۴۵

ساختار شیمیایی



رنگ‌زای بازیگ بنفش ۱۶ (BV16)



- ۱- مبدل
- ۲- لامپ UV با فشار بخار کم
- ۳- پوشش کوارتز
- ۴- پوشش استیل ضد زنگ
- ۵- فتوسل
- ۶- پمپ
- ۷- ظرف نمونه
- ۸- همزن
- ۹- لوله نمونه برداری
- ۱۰- لوله خروجی

شکل ۱: شماتیک راکتور (الف)  $UV/H_2O_2$

طراحی و ساخت راکتور  $UV/H_2O_2$  و  $US/H_2O_2$ : شماتیک راکتور  $UV/H_2O_2$  در شکل ۱ (الف) نشان داده شده است. به منظور تابش امواج فرابنفش به نمونه‌های رنگ‌زا از دو راکتور باز و بسته استفاده شد. راکتور باز به حجم مفید  $2/5$  L از جنس شیشه که مجهز به همزن مغناطیسی است، محلول رنگ‌زا و آب اکسیژنه اضافه گردید و راکتور بسته به حجم  $2/5$  L از جنس استیل ضد زنگ که درون آن از پوشش کوارتز و لامپ فرابنفش جیوه‌ای کم فشار  $55$  W (UV-C) ساخت شرکت فیلیپس هلند استفاده شده است. شماتیک راکتور  $US/H_2O_2$  در شکل ۱ (ب) نشان داده شده است. منبع تابش امواج فراصوت یک دستگاه سونوراکتور (Elma CD-4820, Germany) مجهز به یک مبدل صفحه‌ای  $130$  kHz با توان  $100$  W در مقیاس آزمایشگاهی بود.

آلومینیومی پوشیده شد. به منظور اندازه‌گیری میزان رنگ‌زدایی از نمونه‌های آزمایشی، نمونه‌ها پس از خروج از راکتور توسط دستگاه اسپکتروفتومتر UV/VIS (CECIL EC 7400, England) در طول موج ۵۴۵ nm مورد ارزیابی قرار گرفتند. آزمایش COD (اکسیژن مورد نیاز شیمیایی) نیز با استفاده از روش ذکر شده در استاندارد متد محاسبه گردیده است (۲۱). داده‌های بدست آمده از مراحل مختلف آزمایشات و نتایج حاصل از آنالیز نمونه‌های جمع‌آوری شده و سایر پارامترهای اندازه‌گیری، به کمک نرم افزار Excel مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. همچنین کینتیک واکنش نیز با معادله درجه اول توصیف شد. این معادله به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k't \quad (1)$$

که در آن  $C_0$  غلظت اولیه رنگ‌زا (بر حسب mg/L)،  $C$  غلظت باقیمانده رنگ‌زا (بر حسب mg/L) پس از گذشت زمان  $t$  و  $k'$  میزان ثابت سرعت واکنش (بر حسب  $\text{min}^{-1}$ ) است.

به منظور محاسبه راندمان حذف رنگ‌زا نیز از رابطه زیر استفاده

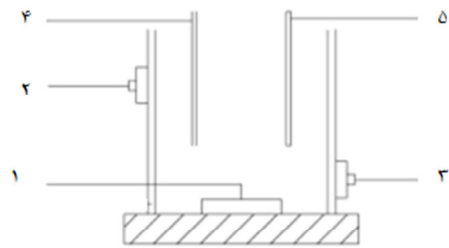
$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

شده است:

که در آن  $R\%$  بیانگر راندمان حذف رنگ‌زا (بر حسب درصد)،  $C_0$  غلظت رنگ در زمان صفر (بر حسب mg/L) و  $C_t$  غلظت رنگ در زمان  $t$  (بر حسب mg/L) است.

### یافته‌ها

**بررسی تاثیر غلظت‌های مختلف  $H_2O_2$ :** به منظور بررسی تاثیر غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن، این ماده در غلظت‌های ۱ تا ۵۰ mmol/L به محلول رنگ‌زا اضافه گردید. افزودن پراکسید هیدروژن به محلول رنگ‌زا، باعث افزایش سرعت واکنش در فرایندهای فتولیز (UV) و سونولیز (US) گردید. در غلظت ۳۰ mg/L از رنگ‌زا پس از گذشت زمان تابش ۱۲۰ min میزان تجزیه در فرایندهای فتولیز (UV) و سونولیز



- ۱- مبدل
- ۲- ورودی آب خنک
- ۳- خروجی آب خنک
- ۴- نمونه‌گیری
- ۵- دمانج

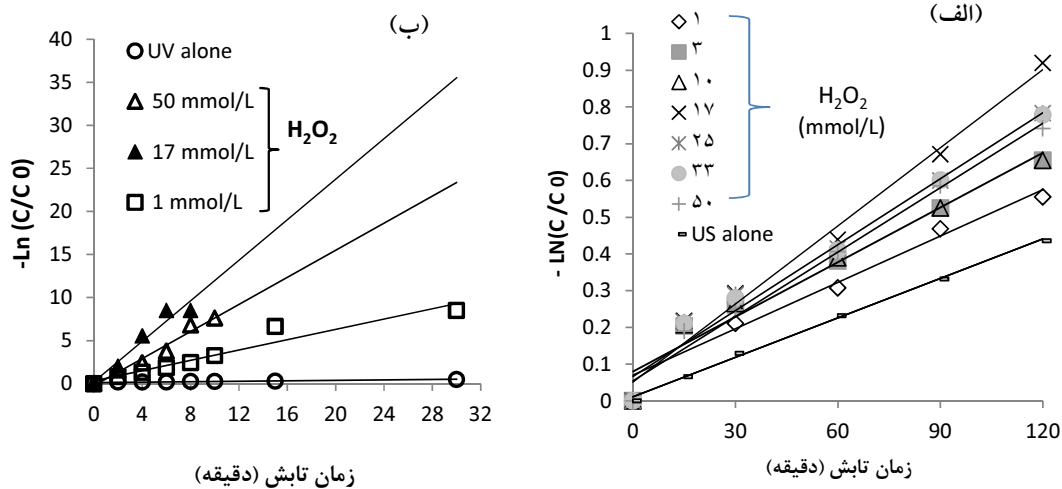
شکل ۱: شماتیک راکتور (ب)  $US/H_2O_2$

تهیه محلول استوک رنگ‌زای بنفش کاتیونی ۱۶: محلول مادر رنگ‌زای مورد مطالعه (۱۰۰۰ mg/L) با استفاده از حل کردن ۱ g رنگ در ۱ L آب مقطر تهیه شد. برای جلوگیری از تغییرات غلظت، محلول استوک در یخچال نگهداری شد. میزان pH با استفاده از pH متر (HQ40d (HACH)) و اضافه کردن اسید سولفوریک ( $H_2SO_4$ ) در مقادیر ۳ و ۴/۵ تنظیم شد.

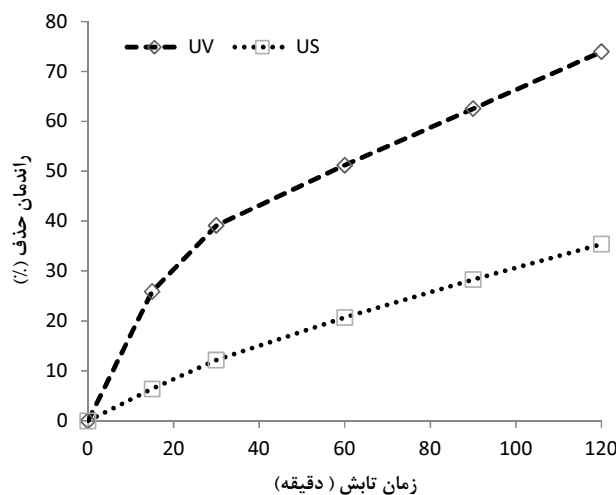
**آزمایشات ناپوسته:** عوامل مورد بررسی در این پژوهش شامل مقدار اولیه  $H_2O_2$  (۱، ۳، ۱۰، ۱۷، ۲۵، ۳۳ و ۵۰)، pH اولیه (۳/۵ و ۴)، غلظت اولیه رنگ‌زا (۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰)، مداخله‌گر نمک سولفات سدیم (۰/۵، ۱، ۲، ۳، ۴ و ۵) و زمان تماس ۲-۳۰ min و ۱۲۰-۲ به ترتیب در فرایند  $UV/H_2O_2$  و  $US/H_2O_2$  بودند. برای آغاز آزمایشات، راکتور با غلظت ثابت ۳۰ mg/L از رنگ‌زا پر شده و به منظور راه‌اندازی فرایندهای  $US/H_2O_2$  و  $UV/H_2O_2$  تعیین غلظت بهینه پراکسید هیدروژن، غلظت‌های ۱ تا ۵۰ mmol/L به نمونه‌ها اضافه شد. بعد از تعیین غلظت بهینه  $H_2O_2$ ، آزمایشات با ثابت نگه‌داشتن سه متغیر و تغییر دادن یک متغیر انجام گردید (برای مثال در غلظت  $H_2O_2$  بهینه، غلظت رنگ‌زای ۳۰ mg/L با pH‌های مختلف به راکتور اضافه گردید و در زمان‌های تماس مشخص، ۵ mL از محلول جهت تعیین غلظت باقیمانده رنگ برداشته شد). برای اجتناب از برخورد نور همه نمونه‌ها با فویل

باعث افزایش سرعت واکنش می‌شود. در حالی که افزودن بیش از مقدار بهینه پراکسید هیدروژن در فرایندهای مذکور باعث کاهش در راندمان حذف رنگ‌زا می‌گردد. در این مطالعه، برای هر دو فرایند  $US/H_2O_2$  (شکل ۲ الف)) و  $UV/H_2O_2$  (شکل ۲ ب)) میزان بهینه پراکسید هیدروژن برابر با  $17 \text{ mmol/L}$  محاسبه گردید. همچنین مشخص شد که فرایند فتولیز (UV) نسبت به فرایند سونولیز (US) در حذف رنگ‌زای بازیکن بنفش ۱۶ دارای راندمان بیشتری است (شکل ۳).

(US) به تنهایی، به ترتیب برابر با ۷۳ و ۳۵٪ بدست آمده است. در حالی که در غلظت  $17 \text{ mmol/L}$  از پراکسید هیدروژن که به عنوان غلظت بهینه بدست آمد، در فرایند  $UV/H_2O_2$  راندمان حذف پس از گذشت زمان تابش ۸ min به بیش از ۹۹/۹٪ افزایش یافت، همچنین در فرایند  $US/H_2O_2$  نیز راندمان حذف پس از ۱۲۰ min تابش امواج فراصوت به حدود ۷۰٪ افزایش یافت. همان‌طور که از نتایج پیدا است در هر دو فرایند UV/  $H_2O_2$  و  $US/H_2O_2$  افزودن پراکسید هیدروژن در مقدار بهینه

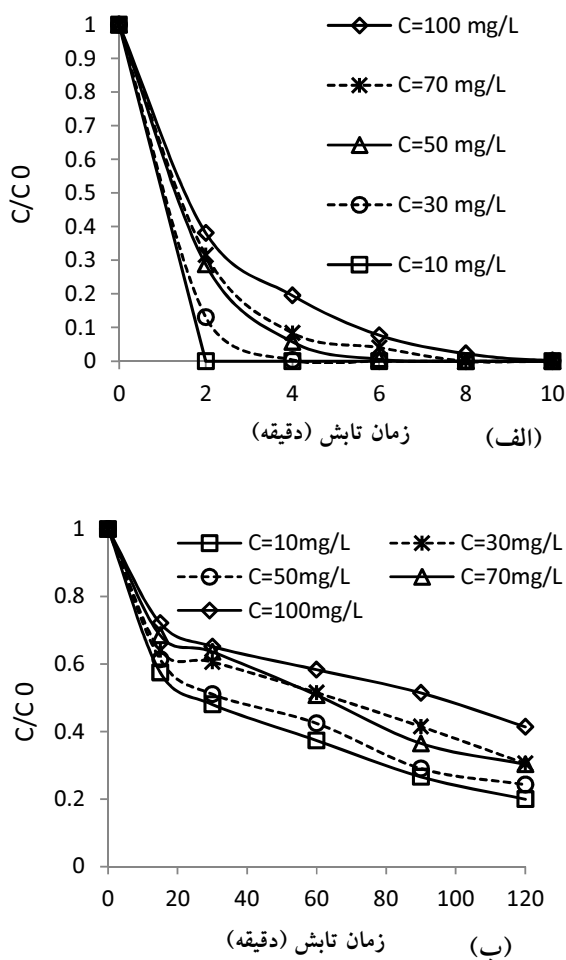


شکل ۲: سرعت تجزیه رنگ‌زای کاتیونی بنفش ۱۶ در غلظت‌های مختلف  $H_2O_2$  با استفاده از فرایند (الف)  $US/H_2O_2$  و (ب)  $UV/H_2O_2$  (غلظت رنگ‌زا  $30 \text{ mg/L}$  و  $\text{pH} = 4/5$ )



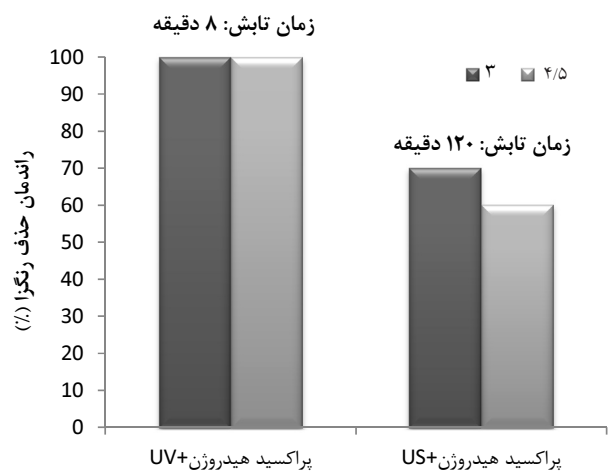
شکل ۳: مقایسه راندمان حذف رنگ‌زای کاتیونی بنفش ۱۶ در فرایند UV و US به تنهایی در زمان‌های تابش مختلف (غلظت رنگ‌زا  $30 \text{ mg/L}$  و  $\text{pH} = 4/5$ )

در شکل ۵ نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه رنگزا در فرایند (الف)  $UV/H_2O_2$  و (ب)  $US/H_2O_2$  نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ در فرایند  $UV/H_2O_2$  کاهش می‌یابد، ولی در فرایند  $US/H_2O_2$  با افزایش غلظت رنگزا راندمان حذف نیز افزایش یافته که این افزایش در سرعت واکنش تا غلظت‌های خاصی ادامه و سپس با افزایش غلظت، راندمان حذف کاهش می‌یابد.



شکل ۵: تأثیر غلظت اولیه رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ بر روی راندمان حذف در فرایند (الف)  $UV/H_2O_2$  و (ب)  $US/H_2O_2$  ( $H_2O_2 = 17 \text{ mmol/L}$ ،  $pH = 4.5$  و نسبت مولی بهینه رنگزا به  $H_2O_2$  برابر با ۲۰۸/۸۱)

**بررسی تأثیر pH:** در این مرحله از آزمایشات، راندمان حذف رنگزا در pHهای ۳ و ۴/۵ مورد مطالعه قرار گرفت (شکل ۴). قابل ذکر است که در فرایند  $US/H_2O_2$  راندمان حذف رنگزا در pH اسیدی (۳) بالاتر از pH برابر با ۴/۵، بدست آمد. به‌عنوان مثال در غلظت رنگزای  $30 \text{ mg/L}$  راندمان تجزیه رنگزا پس از ۶۰ min تابش امواج فراصوت در حضور  $H_2O_2$  در pH برابر با ۳ و ۴/۵ به ترتیب ۴۸/۵٪ و ۳۵/۵٪ است. برخلاف فرایند  $US/H_2O_2$  نتایج در رابطه به فرایند  $UV/H_2O_2$  نشان‌دهنده این مطلب است که در pH طبیعی حاصل از رنگزا (۴/۵)، راندمان حذف بسیار نزدیک به pH برابر با ۳ است. به همین دلیل در فرایند  $UV/H_2O_2$  و به منظور صرفه‌جویی در مصرف مواد شیمیایی برای اسیدی کردن محیط واکنش، pH طبیعی حاصل از رنگزا (۴/۵) به عنوان pH بهینه انتخاب گردید (شکل ۴).



شکل ۴: راندمان حذف رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ با استفاده از فرایندهای  $US/H_2O_2$  و  $UV/H_2O_2$  (غلظت رنگزا  $30 \text{ mg/L}$  و  $H_2O_2 = 17 \text{ mmol/L}$ )

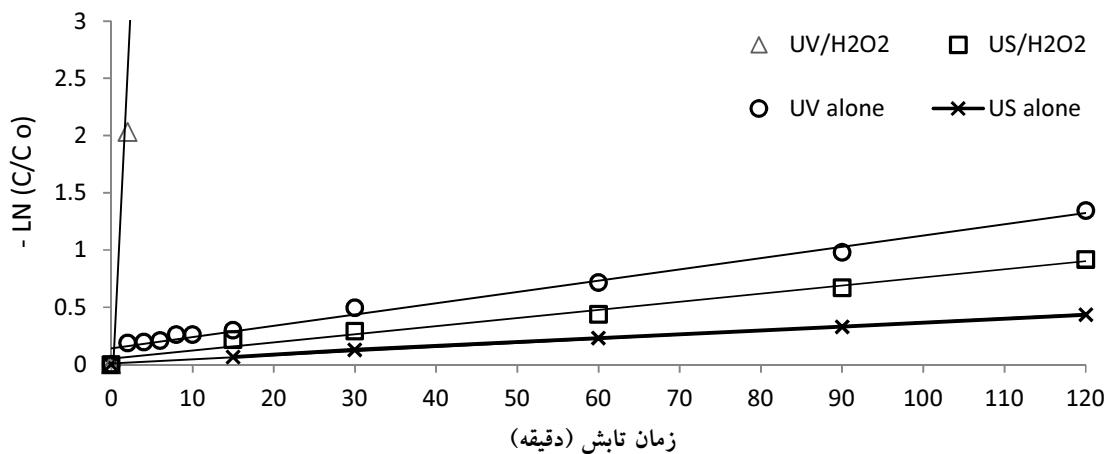
**بررسی تأثیر غلظت اولیه رنگزا:** به منظور بررسی تأثیر غلظت‌های مختلف از رنگزا بر سرعت واکنش تجزیه، غلظت‌های ۱۰ تا ۱۰۰ از رنگزا انتخاب گردید و در شرایط بهینه بدست آمده در مراحل قبلی مورد آزمایش قرار گرفت.

میزان ثابت سرعت واکنش (بر حسب  $\text{min}^{-1}$ ) است. با رسم  $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right)$  در برابر زمان،  $k'$  میزان ثابت سرعت واکنش (بر حسب  $\text{min}^{-1}$ ) حاصل می‌شود. همان‌طور که در شکل (۶) مشاهده می‌شود با در نظر گرفتن واکنش درجه اول در مقادیرهای بهینه بدست آمده، سرعت فرایندهای سونوشیمیایی ( $US/H_2O_2$ )، فتوشیمیایی ( $UV/H_2O_2$ )، سونولیز ( $US$ ) و فتولیز ( $UV$ ) مورد بررسی قرار گرفته است. همچنین در جدول (۲) میزان ثابت سرعت واکنش و (میزان نیمه عمر) مربوط به این فرایندها نشان داده شده است.

**مطالعه کینتیکی:** کاهش در میزان غلظت رنگ‌زا تابعی از زمان تابش امواج UV و US است که بر اساس مطالعات انجام شده در این پژوهش اطلاعات بدست آمده با واکنش درجه اول هماهنگی داشته و مدل سینتیکی پیشنهادی در فرایندهای سونوشیمی و فتوشیمی درجه اول در نظر گرفته شده است:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k't \quad (3)$$

که در آن  $C_0$  غلظت اولیه رنگ‌زا (بر حسب  $\text{mg/L}$ )،  $C$  غلظت باقیمانده رنگ‌زا (بر حسب  $\text{mg/L}$ ) پس از گذشت زمان  $t$  و  $k'$



شکل ۶: مقایسه سرعت واکنش فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته انتخابی (غلظت رنگ‌زا  $30 \text{ mg/L}$ ،  $H_2O_2 = 17 \text{ mmol/L}$  و  $\text{pH} = 4/5$ )

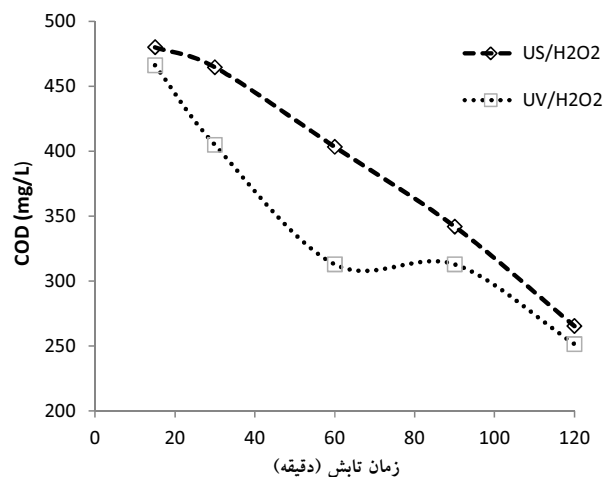
جدول ۲: ضرایب ثابت کینتیکی حذف رنگ‌زای کاتیونی بنفش ۱۶ در فرایندهای UV،  $US/H_2O_2$ ،  $UV/H_2O_2$  و US

$R^2$	$t_{1/2}$ (min)	$k'$ ( $\text{min}^{-1}$ )	انواع فرایند
۰/۹۹۷۸	>۱۲۰	۰/۰۰۳۶	US
۰/۹۸۳۴	۹۰	۰/۰۰۷۱	$US/H_2O_2$
۰/۹۸۱۸	۶۰	۰/۰۰۹۸	UV
۰/۹۹	<۲	۱/۴۵۳۴	$UV/H_2O_2$

فرایند US به تنهایی است. بررسی تاثیر افزودن مداخله گر نمک سولفات سدیم: بطور معمول نمک‌های معدنی در پساب صنایع نساجی یافت می‌شوند. به منظور بررسی احتمال تاثیر نمک سولفات سدیم

داده‌های حاصل از آزمایشات در شکل (۶) نشان‌دهنده این مطلب است که در فرایند فتوشیمیایی ( $UV/H_2O_2$ )، سرعت واکنش تجزیه رنگ‌زا ( $k'$ ) برابر فرایند UV به تنهایی،  $205$  برابر فرایند سونوشیمیایی ( $US/H_2O_2$ ) و  $404$  برابر

است، ولی میزان حذف COD حاصل از رنگ در این زمان تابش (15 min) در فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 13% و برای فرایند US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% بدست آمد.



شکل ۸: مقایسه راندمان حذف COD با استفاده از فرایندهای

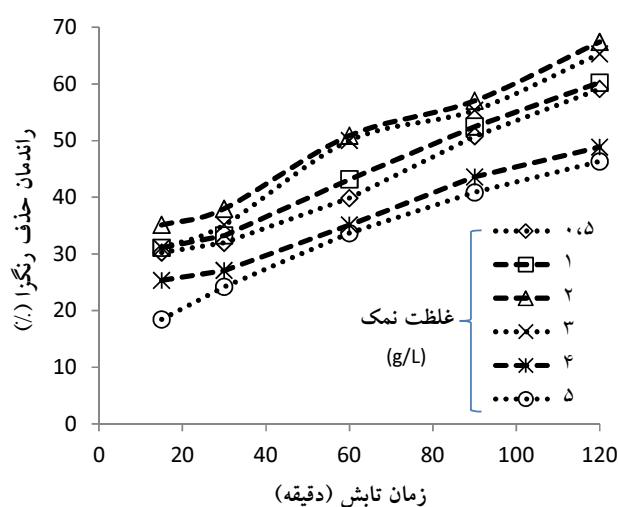
UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

(غلظت رنگزا ۳۰ mg/L، H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = ۱۷ mmol/L و Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = ۲ g/L)

### بحث

در این مطالعه مشخص شد که به دلیل مقاومت رنگزا در برابر تابش نور تاثیر تابش امواج UV به تنهایی کمتر از فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> است. ترکیب امواج UV با پراکسید هیدروژن باعث تولید سریع تر رادیکالهای هیدروکسیل شده و باعث افزایش در سرعت واکنش تجزیه رنگزا می گردد (۱۲). سایر مطالعات نیز نتایج مشابهی بدست آورده اند. به عنوان مثال Aleboyeh و همکاران در سال ۲۰۰۳ با ترکیب تابش UV و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در مقایسه با تابش امواج UV به تنهایی نشان دادند که سرعت واکنش حذف رنگزای اسیدی نارنجی ۸ و متیل نارنجی، به میزان ۱۷۲ و ۱۳۷ برابر در حضور پراکسید هیدروژن افزایش یافته است (۲۵). تابش امواج فراصوت به تنهایی قادر به تولید مقدار کمی از رادیکالهای هیدروکسیل است (۱۴). رنگزای بازیک بنفش ۱۶ مانند سایر ترکیباتی که حلالیت زیادی در آب دارند، در داخل مایع و در حد فاصل حبابهای تولید شده با مایع (جایی که تجزیه حرارتی بیشتر بوده و غلظت رادیکالهای هیدروکسیل نیز بیشتر است)، واکنش می دهد.

بر راندمان فرایندهای فتوشیمیایی و سونوشیمیایی، غلظت های مختلفی از این نمک (۰/۵ تا ۵ g/L) در شرایط بهینه حاصل شده به محلول افزوده و تاثیر آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله نشان داد که در فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، افزودن نمک سولفات سدیم تاثیر بر سرعت تجزیه رنگزا ندارد. این در حالی است که در فرایند US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، افزودن نمک سولفات سدیم تا مقدار مشخصی (۲ g/L) باعث افزایش سرعت واکنش گردید. شکل ۷ نشان دهنده اثرات افزودن نمک سولفات سدیم بر راندمان حذف رنگزا در فرایند سونوشیمیایی (US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) است.



شکل ۷: تاثیر غلظت های مختلف نمک سولفات سدیم بر روی راندمان

حذف رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ در فرایند US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

(غلظت رنگزا ۳۰ mg/L، H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = ۱۷ mmol/L و pH=۳)

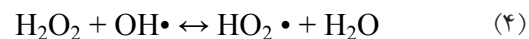
بررسی میزان تجزیه رنگزا و معدنی سازی: آزمایش COD به منظور اندازه گیری غلظت ترکیباتی است که در محیط اسیدی توسط اکسیدان دی کرومات (Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>) قابل اکسید شدن هستند. همان طور که در شکل ۸ نشان داده شده است، راندمان حذف COD تولیدی توسط رنگزا با استفاده از فرایندهای UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> حدود ۵۵٪ است، که نشان دهنده ۵۵٪ معدنی سازی مولکول های رنگزا است.

به عبارت دیگر، اگرچه راندمان حذف رنگزا (رنگزدایی) در زمان تابش ۱۵ min در فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به ترتیب برابر با حدود ۱۰۰٪ و ۲۰٪ گزارش شده



در غلظت‌های بالاتر از رنگ‌زا افزایش یافته است (۱۸ و ۱۹). در غلظت‌های پایین‌تر از رنگ‌زا، بخش قابل توجهی از رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی مجدداً با پراکسید هیدروژن موجود در محیط فاضلاب ترکیب و در نتیجه میزان رادیکال‌های هیدروکسیل کاهش می‌یابد و بدنبال آن راندمان حذف نیز کاهش یافته است، همچنین در غلظت‌های پایین رنگ‌زا تجزیه فقط در محیط آبی که غلظت کمتری از رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی از حباب به آن منتقل می‌شود (حدود ۱۰٪) رخ می‌دهد به همین دلیل راندمان حذف در غلظت‌های کمتر از رنگ‌زا کاهش یافته است (۱۹ و ۲۰). به‌طور کلی همان‌طور که در شکل ۶ قابل مشاهده است، سیستم  $UV/H_2O_2$  به منظور تجزیه کامل رنگ‌زا نیاز به زمان تابش بسیار کمتری نسبت به فرایندهای  $UV$  به تنهایی،  $US/H_2O_2$  و  $US$  به تنهایی دارد و از این نظر این فرایند نسبت به سایر فرایندهای در نظر گرفته شده دارای توجیه اقتصادی بیشتری نیز است. نتایج حاصل از آزمایشات با سایر مطالعات نیز هماهنگی دارد (۱۵، ۲۰ و ۲۱). همان‌طور که در شکل ۷ قابل مشاهده است، با افزودن نمک سولفات سدیم تا غلظت  $2 \text{ g/L}$ ، سرعت واکنش تجزیه رنگ‌زای بازیگ بنفش ۱۶ افزایش می‌یابد. افزایش نمک سولفات سدیم باعث افزایش یافتن خاصیت آب‌دوستی رنگ‌زا شده و مولکول‌های رنگ‌زا را به سمت ناحیه دوم تجزیه (حداصل حباب با مایع) می‌راند و همچنین باعث افزایش کشش سطحی و قدرت یونی در فاز محلول شده و فشار بخار را کاهش می‌دهد (۲۲). همه فاکتورهای ذکر شده موجب افزایش انفجار حباب‌های تولیدی توسط امواج فراصوت می‌گردد و به دنبال آن رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید شده و راندمان تجزیه رنگ‌زا افزایش خواهد یافت. در غلظت‌های بالاتر از نمک سولفات سدیم در تولید حباب توسط امواج فراصوت اختلال بوجود آمده و به دنبال آن راندمان تجزیه رنگ‌زا کاهش خواهد یافت (۲۳). در رابطه با بررسی میزان تجزیه و معدنی‌سازی رنگ‌زا نتایج نشان‌دهنده این مطلب است که حدود ۴۵٪ از  $COD$  حاصل از رنگ‌زا پس از  $120 \text{ min}$  زمان تابش امواج  $UV$  و  $US$  باقیمانده است و معدنی‌سازی پس از زمان  $120 \text{ min}$  به طور کامل انجام نشده و محصولات واسطی از رنگ‌زا تولید شده است که بوجود آورنده  $COD$  هستند (۴، ۱۶، ۲۴ و ۲۵).

بنابراین تجزیه رنگ‌زا توسط رادیکال‌های هیدروکسیلی که در محیط مایع هستند، رخ می‌دهد، بنابراین فرایند  $US$  به تنهایی به منظور تجزیه موثر رنگ‌زا، به زمان تابش زیادی نیاز دارد (۱۵). امواج  $UV$  پتانسیل بیشتری در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل دارند. همچنین امواج  $UV$  شامل گونه‌های فعالی از رادیکال‌ها و الکترون‌ها هستند که در امواج فراصوت این گونه‌های فعال از رادیکال‌های موجود نیستند (۲). در رابطه با تاثیر پراکسید هیدروژن در ترکیب با فرایندهای فتولیز ( $UV$ ) و سونولیز ( $US$ )، قابل ذکر است که  $H_2O_2$  در غلظت‌های بالاتر از  $17 \text{ mmol/L}$  به عنوان یک مداخله‌گر عمل کرده و با رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط مایع وارد واکنش شده و از حمله آنها به مولکول‌های رنگ‌زا جلوگیری می‌کند، در نتیجه میزان  $17 \text{ mmol/L}$  از پراکسید هیدروژن به عنوان غلظت بهینه که در آن بیشترین میزان سرعت واکنش حاصل شده است، در نظر گرفته شده است (۲).



به دلیل افزایش یافتن خاصیت آب‌دوستی ترکیبات واسط در  $pH$  اسیدی، راندمان حذف رنگ‌زا در این  $pH$  بالاتر است. علاوه بر آن در  $pH$  اسیدی رادیکال‌های هیدروکسیل به عنوان یک اکسیدان غالب عمل می‌کنند و خاصیت اکسیدکنندگی بیشتری خواهند داشت که باعث افزایش در راندمان حذف رنگ‌زا گردیده است (۱۶).

در فرایند  $UV/H_2O_2$  با افزایش غلظت رنگ‌زا سرعت واکنش تجزیه کاهش یافت، که این کاهش در سرعت تخریب رنگ‌زا مربوط به کاهش جذب نور  $UV$  و در نتیجه کاهش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل است (۱۷). در فرایند  $US/H_2O_2$  یکی از دلایل افزایش راندمان حذف در غلظت‌های بالاتر رنگ‌زا مربوط به افزایش رقابت بین محصولات واسط تولیدی از رنگ‌زا و رنگ‌زا بر سر دریافت رادیکال‌های هیدروکسیل است، علاوه بر آن، در فرایند  $US$  با افزایش غلظت رنگ‌زا واکنش در حد فاصل حباب‌های تولیدی و محیط مایع (که درصد بیشتری از رادیکال‌های هیدروکسیل در این ناحیه وجود دارند) رخ می‌دهد، به همین علت راندمان حذف رنگ‌زا

## نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که فرایندهای سونولیز (US) و فتولیز (UV) راندمان قابل توجهی در حذف رنگزا در زمان‌های تابش کمتر از ۱۲۰ min ندارند. فرایند  $UV/H_2O_2$  روش مناسبی به منظور حذف و تجزیه رنگزای بازیگ بنفش است، به طوری که پس از زمان تابش حدود ۸ min در شرایط بهینه شامل غلظت ۱۷ mmol/L از پراکسید هیدروژن قادر به تجزیه رنگزای بازیگ بنفش ۱۶ به مقدار ۹۹/۹٪ است. راندمان حذف رنگزا با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا مقدار ۱۷ mmol/L افزایش و پس از آن به دلیل خاصیت جمع‌کنندگی رادیکال‌های هیدروکسیل توسط پراکسید هیدروژن، راندمان حذف رنگزا کاهش می‌یابد. نتایج نشان دادند که افزودن نمک سولفات سدیم در فرایند فتوشیمیایی ( $UV/H_2O_2$ ) تأثیری نداشته و این در حالی است که در فرایند سونوشیمیایی ( $US/H_2O_2$ )، افزودن نمک سولفات

سدیم تا غلظت ۲ g/L در افزایش راندمان تجزیه رنگزا مثبت بوده است. میزان حذف COD در هر دو فرایند فتوشیمیایی و سونوشیمیایی پس از زمان ۱۲۰ min تابش حدود ۵۵٪ گزارش شده است. همچنین قابل ذکر است که سرعت تجزیه رنگزای کاتیونی بنفش ۱۶ از واکنش‌های درجه اول پیروی می‌کند.

## تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از طرح تحقیقاتی تحت عنوان بررسی مقایسه‌ای کارایی فناوری‌های سونولیز و فتولیز در حذف رنگزای بازیگ بنفش ۱۶ از فاضلاب با استفاده از فرایندهای  $UV/H_2O_2$  و  $US/H_2O_2$  مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران در سال ۱۳۸۹ به کد ۱۰۱۹/پ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی تهران اجرا شده است.

## منابع

- 1-Maleki A, Mahvi AH, Ebrahimi R, Zandsalimi Y. Study of photochemical and sonochemical processes efficiency for degradation of dyes in aqueous solution. Korean Journal of Chemical Engineering. 2010;27(6):1805-10.
- 2-Jain R, Mathur M, Sikarwar S, Mittal A. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. Journal of Environmental Management. 2007;85(4):956-64.
- 3-Lin SH, peng CF. Treatment of textile wastewater by Fenton's reagent. Journal of Environmental Science and Health. 1995;30(1):89-98.
- 4-Merouani S, Hamdaoui O, Saoudi F, Chiha M. Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives. Chemical Engineering Journal. 2010;158(3):550-57.
- 5-Lee MH, Kim SB, Son SM, Cheon JK. A study on the application of UV curing ink with sulfonate type acid amplifier. Korean Journal of Chemical Engineering. 2006;23(2):309-16.
- 6-Mahvi AH, Maleki A, Alimohamadi M, Ghasri A. Photo-oxidation of phenol in aqueous solution: toxicity of intermediates. Korean Journal of Chemical Engineering. 2007;24(1):79-82.
- 7-Gupta VK, Jain R, Agarwal S, Nayak A, Shrivastava M. Photodegradation of hazardous dye quinoline yellow catalyzed by  $TiO_2$ . Journal of Colloid and Interface Science. 2012;366(1):135-40.
- 8-Mahvi AH, Maleki A, Rezaee R, Safari M. Reduction of humic substances in water by application of ultrasound waves and ultraviolet irradiation. Iranian Journal of Environmental Health Sciences and Engi-

- neering. 2009;6(4):233-40.
- 9-Behnejady MA, Modirshahla N, Shokri M. Photo-destruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: influence of operational parameters. *Chemosphere*. 2004;55(1):129-34.
- 10-Mason TJ. *Sonochemistry*. Michigan: Oxford University Press; 1999.
- 11-APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
- 12-Beltran FJ. Ozone-UV radiation-hydrogen peroxide oxidation technologies. In: Tarr MA, editors. *Chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications*. New York: Marcel Dekker, Inc.; 2003.
- 13-Çatalkaya EÇ, Bali U, Şengül F. Photochemical degradation and mineralization of 4-chlorophenol. *Environmental Science and Pollution Research*. 2003;10(2):113-20.
- 14-Vinodgopal K, Peller J, Makogon O, Kamat PV. Ultrasonic mineralization of a reactive textile azo dye, remazol black B. *Water Research*. 1998;32(12):3646-50.
- 15-Ince NH, Tezcanlı G. Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation. *Dyes and Pigments*. 2001;49(3):145-53.
- 16-Tehrani-Bagha AR, Amini FL. Decolorization of a reactive dye by UV-enhanced ozonation. *Progress in Color, Colorants and Coatings*. 2010;3:1-8.
- 17-Shen Y-S, Wang D-K. Development of photoreactor design equation for then treatment of dye wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Journal of Hazardous Materials*. 2002;89(2-3):267-77.
- 18-Zhang H, Zhang Y, Zhang D. Decolorisation and mineralisation of CI Reactive Black 8 by the fenton and ultrasound/fenton methods. *Coloration Technology*. 2007;123(2):101-105.
- 19-Goel M, Hongqiang H, Mujumdar AS, Ray MB. Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds-a comparative study. *Water Research*. 2004;38(19):4247-61.
- 20-Malik PK, Sanyal SK. Kinetics of decolourisation of azo dyes in wastewater by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Separation and Purification Technology*. 2004;36(3):167-75.
- 21-Shu H-Y, Chang M-C. Decolorization effects of six azo dyes by O<sub>3</sub>, UV/O<sub>3</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Dyes and Pigments*. 2005;65(1):25-31.
- 22-Seymour JD, Gupta RB. Oxidation of aqueous pollutants using ultrasound: salt-induced enhancement. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1997;36(9):3453-57.
- 23-Dükkancı M, Gündüz G. Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2006;13(6):517-22.
- 24-Mahmoodi NM. Photocatalytic ozonation of dyes using copper ferrite nanoparticle prepared by co-precipitation method. *Desalination*. 2011;279(1-3):332-37.
- 25-Aleboye A, Aleboye H, Moussa Y. "Critical" effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange. *Dyes and Pigments*. 2003;57(1):67-75.

# Efficiency Effectiveness of Photochemical and Sonochemical Processes Combined with Hydrogen Peroxide in Degradation of Basic Violet 16 (BV16) from Aqueous Solutions: A Kinetic Study

Kermani Majid<sup>1</sup>, Gholami Mitra<sup>1</sup>, \*Rahmani Zahra<sup>2</sup>., Jonidi Jafari Ahmad<sup>1</sup>,  
Mohammad-Mahmoodi Niaz<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

<sup>3</sup>Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, Tehran, Iran

Received: 12 March 2013 ; Accepted: 11 June 2013

## ABSTRACT

**Background & Objectives:** Cationic dyes such as basic violet have many applications in different industries. The degradation of basic violet by means of UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, US, and US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes was investigated.

**Materials and Methods:** Photolysis process was accomplished in a laboratory-scale batch photoreactor equipped with a 55 W immersed-type low-pressure mercury vapor lamp (UVC) and sonolysis process was investigated in a sonoreactor with high frequency (130 KHZ) Plate Type transducer at 100 W of acoustic power with emphasis on the effect of various parameters and addition of Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> on discoloration and degradation efficiency.

**Results:** Complete decolorization of cationic BV 16 was achieved in 8 minutes using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. In addition, it was found that sonochemical decolorization is a less efficient process, comparing with photochemical process, as the decolorization proceeds to only 65% within 120 min. Low concentration of dye and natural pH resulting from dissolution of salt favors the degradation rate of dye. The results showed that sodium sulfate enhances the rate of sonochemical degradation of dye. In addition, kinetic parameters were obtained by application of first order equations.

**Conclusion:** The results showed that UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes can be effective in the removal of BV16 from aqueous solutions. Considering dye removal efficiency and availability, photochemical process combined with hydrogen peroxide can be recommended as a fast effective method for removal of dyes from aqueous solutions.

**Key words:** Advanced Oxidation Processes; Photolysis; Sonolysis; Basic Violet 16; Aqueous Solution.

---

\*Corresponding Author: [rahmani\\_eng64@yahoo.com](mailto:rahmani_eng64@yahoo.com)

Tel: +98 21 86704627, Fax: +98 21 88622707