

Efficiency of Persulfate Activated by UV Irradiation in the Presence of Granular Activated Carbon for Removal of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution

Abdolmotaleb Seidmohammadi¹, Hasan Zoolghadrnasab², Faezeh Nouri³, Darya Yavari³, **Fatemeh Asadi³**

1. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran. ORCID ID: 0000-0001-8197-1324

2. M.S.C., Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran. ORCID ID: 0000-0003-2955-7390

3. B.Sc., Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran. ORCID ID: 0000-0003-2975-3324

4. Ph. D Student, Student Research Committee, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran., (Corresponding Author), Email: f_asadi56@yahoo.com, Tel: 0831-8281992, ORCID ID:0000-0002-8119-2555

ABSTRACT

Background and Aim: Dyes are one of the most important pollutants in textile wastewater (TWW). Use of advanced oxidation processes (AOPs) as an efficient method can be useful for removal of these pollutants from the effluent of textile wastewater. In this study we evaluated the efficiency of the persulfate activation process, using ultraviolet (UV), in the presence of granular activated carbon (GAC) for removal of methylene blue dye (MBD). Also, we studied the effect of operating parameters on the dye removal.

Materials and Methods: This experimental study was performed in a pilot-scale batch photoreactor. The effect of operating parameters including solution pH (between 3 and 9), dosage of granular activated carbon (0.6-5 mg/L), persulfate concentration (0.2-2 mmol/L), initial concentration of methylene blue dye (50-400 mg/L), and contact time (2-30 minutes) were evaluated. The final concentration of methylene blue dye was measured by using DR-6000 device. Mineralization of the process, in optimal conditions, was determined by measuring COD and TOC.

Results: The highest efficiency of the process for removal of methylene blue dye (99% dye removal at an initial concentration of 50mg/L) was observed at pH = 3, granular activated carbon dose of 1 g/L, optimal persulfate concentration of 1 mmol/L, and after a 20-minute contact time. The removal rates of COD and TOC were 71% and 69.9%, respectively, and the decomposition rate of methylene blue dye was based on the first-order reaction ($R^2 = 0.99$).

Conclusion: Considering the results of this study, the combined process had a significant efficiency to remove methylene blue dye and can be used as an efficient method for removal of the dye from the effluent of textile wastewater.

Keywords: Methylene blue dye, Ultraviolet, Persulfate, Activated granular carbon

Received: Jan 7, 2020

Accepted: Oct 3, 2020

How to cite the article: Abdolmotaleb Seidmohammadi, Hasan Zoolghadrnasab, Faezeh Nouri, Darya Yavari, Fatemeh Asadi. Efficiency of persulfate activated by UV irradiation in the presence of granular activated carbon for removal of methylene blue dye from aqueous solution. SJKU. 2020;25(3):52-70.

Copyright © 2018 the Author (s). Published by Kurdistan University of Medical Sciences. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non-Commercial License 4.0 (CCBYNC), where it is permissible to download, share, remix, transform, and buildup the work provided it is properly cited. The work cannot be used commercially without permission from the journal

کارایی فرآیند پرسولفات فعال شده با امواج فرابنفش در حضور کربن فعال گرانوله در حذف رنگ متیلن بلو از محلول‌های آبی

عبدالمطلب صیدمحمدی^۱، حسن ذوالقدرنسب^۲، فائزه نوری^۳، دریا یآوری^۳، فاطمه اسدی^۴

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران. کد ارکید: ۱۳۲۴-۸۱۹۷-۰۰۰۱-۰۰۰۰
۲. کارشناسی ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران. کد ارکید: ۷۳۹۰-۲۹۵۵-۰۰۰۳-۰۰۰۰
۳. کارشناسی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران. کد ارکید: ۳۳۲۴-۲۹۷۵-۰۰۰۳-۰۰۰۰
۴. دانشجوی دکتری تخصصی مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران. (نویسنده مسئول)، پست الکترونیک: F_asadi56@yahoo.com، تلفن: ۸۲۸۱۹۹۲-۰۸۳۱، کد ارکید: ۲۵۵۵-۸۱۱۹-۰۰۰۲-۰۰۰۰

چکیده

زمینه و هدف: رنگ‌ها از مهم‌ترین آلاینده‌های موجود در فاضلاب صنایع نساجی می‌باشند. استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به‌عنوان یک روش کارآمد می‌تواند در حذف این آلاینده‌ها از پساب فاضلاب صنایع نساجی مؤثر باشد. از این رو در این پژوهش عملکرد فرآیند فعال‌سازی پرسولفات با استفاده از امواج فرابنفش در حضور کربن فعال گرانوله جهت حذف رنگ متیلن-بلو و تأثیر پارامترهای بهره‌برداری مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها: این مطالعه تجربی در یک راکتور نوری ناپیوسته در مقیاس پایلوت انجام شد. تأثیر پارامترهای بهره‌برداری از جمله pH محلول در محدوده ۳-۹، دوز کربن فعال گرانوله ۵-۶ mg/L، غلظت پرسولفات ۲-۲۰ mmol/L و غلظت اولیه رنگ متیلن بلو در دامنه ۵۰-۴۰۰ mg/L در زمان تماس ۳۰-۲ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. غلظت نهایی رنگ متیلن بلو با استفاده از دستگاه DR-6000 اندازه‌گیری شد. معدنی‌سازی فرآیند در شرایط بهینه با اندازه‌گیری COD، TOC تعیین شد.

یافته‌ها: بیشترین کارایی فرآیند در حذف رنگ متیلن بلو در pH=۳، دوز کربن فعال گرانوله ۱ g/L، غلظت بهینه پرسولفات ۱ mmol/L و در زمان تماس ۲۰ دقیقه بود که در این حالت ۹۹ درصد رنگ در غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر حذف شد. میزان حذف COD و TOC به ترتیب برابر با ۷۱٪ و ۶۹/۹٪ بود. سرعت تجزیه رنگ متیلن بلو مطابق با واکنش درجه اول بود ($R^2 = ۰/۹۹$).

نتیجه‌گیری: بر اساس نتایج حاصل از این پژوهش فرآیند تلفیقی مورد نظر کارایی قابل توجهی در حذف رنگ متیلن بلو داشته و می‌تواند به‌عنوان یک روش کارآمد در حذف رنگ از پساب فاضلاب صنایع نساجی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: رنگ متیلن بلو، امواج فرابنفش، پرسولفات، کربن فعال گرانوله

وصول مقاله: ۹۸/۱۰/۱۷ اصلاحیه نهایی: ۹۹/۳/۱۲ پذیرش: ۹۹/۷/۱۲

مقدمه

امروزه با توسعه صنعت و پیشرفت تکنولوژی مبتنی بر دانش و تجربه و ابداع فرآورده‌های جدید مصرف رنگ‌های مختلف سنتتیک در صنایع متعددی نظیر تولید مواد آرایشی، چرم، کاغذ و صنایع نساجی افزایش یافته است. افزایش مصرف رنگ‌ها در فرآیندهای صنعتی منجر به تولید حجم قابل توجهی از پساب‌های رنگی حاوی مواد آلی و غیر آلی شده است که تصفیه مؤثر و کارآمد آن‌ها جزو الزامات زیست‌محیطی است (۱). حضور این ترکیبات در فاضلاب‌های صنعتی به دلیل سمیت زیاد بر روی موجودات آبی، اختلال در کارایی سیستم‌های متداول تصفیه فاضلاب و زیباشناختی محیط مورد توجه جدی محققین قرار گرفته است (۱). از نظر بهداشتی برخی از رنگ‌ها دارای خاصیت سرطان‌زایی و جهش‌زایی بوده و می‌توانند موجبات ایجاد آلرژی و افزایش مشکلات پوستی شوند (۲). رنگ‌ها و پیگمان‌های راکتو که در صنایع نساجی به کار می‌روند به همراه پساب‌های حاوی سموم کشاورزی، بزرگ‌ترین گروه آلاینده‌های محیطی را تشکیل می‌دهند. آزاد شدن این مواد در طبیعت تهدید جدی برای اکوسیستم‌های آبی به شمار می‌آید. متیلن‌بلو با فرمول مولکولی $C_{16}H_{18}N_3SCl$ ، جرم مولی $319/85 \text{ g/mol}$ و دمای ذوب $110-100^\circ\text{C}$ جزء ترکیبات آروماتیک هتروسیکلیک است که در برابر مواد شیمیایی، گرما، نور و حتی تجزیه بیولوژیکی مقاوم است، در دمای اتاق پودری به رنگ سبز تیره، بی‌بو و جامد است که زمانی که در آب حل می‌شود یک محلول آبی‌رنگ به دست می‌آید. شکل آب‌دار آن دارای ۳ مولکول آب به ازای هر واحد متیلن‌بلو است (۳). رنگ متیلن‌بلو یکی از رنگ‌های با مصرف زیاد در صنعت نساجی بوده و تماس بیش‌ازحد با این رنگ، موجب افزایش ضربان قلب، استفراغ، شوک، سیانوز، زردی، نکروز بافت در انسان می‌شود (۴). برای حذف رنگ‌ها روش‌های زیادی به کاررفته است که از جمله می‌توان به روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی اشاره نمود. به دلیل قابلیت تجزیه بیولوژیکی

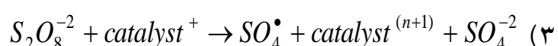
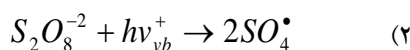
کم‌رنگ‌های مصنوعی، سیستم‌های متداول تصفیه بیولوژیکی فاضلاب به دلیل نیاز به زمان طولانی دارای کارایی مناسبی جهت حذف رنگ نمی‌باشند (۵). از روش‌های متداول فیزیکی و شیمیایی حذف رنگ مانند انعقاد و لخته‌سازی، شناورسازی، فیلتراسیون غشایی، تجزیه الکتروشیمیایی، ازن‌زنی، امواج ماوراء صوت و جذب سطحی به صورت مجزا یا توأم با فرآیندهای بیولوژیکی فاضلاب استفاده می‌شود (۶)؛ که هر کدام دارای مزایا و معایبی هستند. یکی از فرآیندهای مؤثر در حذف ترکیبات و مواد آلی سمی و غیرقابل تجزیه بیولوژیکی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) است که به دلیل سهولت کاربرد، اقتصادی بودن، کارایی بالا و عدم تولید مقادیر زیاد لجن به عنوان یک فناوری کارآمد در زمینه‌های مختلف علوم محیط‌زیست مورد توجه قرار گرفته است. حذف آلاینده‌ها در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل ($\cdot OH$) و سولفات (SO_4^{\cdot}) با قدرت اکسیداسیون بالا بوده که بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کند (۷). این رادیکال‌های ناپایدار به شدت فعال بوده و از طریق واکنش‌های شیمیایی در محل تولید می‌شوند. رادیکال‌های آزاد اکسیدکننده قوی بوده و به سرعت به مولکول‌های ماده آلی حمله کرده و یک اتم هیدروژن از ساختار ماده آلی جدا می‌کنند (۸). در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته نوع و غلظت ماده اکسیدکننده یکی از فاکتورهای مؤثر در حذف ترکیبات آلی است. پرسولفات یکی از عوامل اکسیداسیون دو الکترونی است که در حضور فعال‌کننده‌ها به رادیکال سولفات با قدرت اکسیداسیون و احیای بالا در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌شود. رادیکال پرسولفات تولیدشده یکی از تأثیرگذارترین عوامل اکسیدکننده است که توانایی تجزیه انواع رنگ را دارد. علاوه بر آن این رادیکال قادر است به صورت غیرمستقیم با آب و یون‌های هیدروکسیل وارد واکنش شده و رادیکال هیدروکسیل تولید

جاذب خوبی برای حذف آلاینده‌ها از آب و فاضلاب است؛ ولی نقش آن به‌عنوان کاتالیست به‌خوبی شناخته‌شده نیست، بر اساس برخی مطالعات، کربن فعال آلاینده‌ها را در سطح خود به دام انداخته و جذب فیزیکی می‌کند و به‌عنوان بستری برای جمع‌آوری آلاینده‌ها است، سپس توسط عامل اکسیدکننده، آلاینده‌های آب و فاضلاب به تدریج اکسید می‌شوند و کربن فعال دوباره احیاء شده و وارد چرخه واکنش می‌گردد (۱۲). در فرآیندهای فتوکاتالیستی، ناهمگن مواد واکنش در یک فاز نمی‌باشند و به‌راحتی در محیط واکنش حل نمی‌شوند، برای جلوگیری از کاهش بازده کلی واکنش به دلیل کاهش سطح فعال از یک کاتالیست استفاده می‌شود. ترکیب پرسولفات با ظرفیت اکسیداسیون بالا با کربن فعال گرانوله با ظرفیت جذب بالا در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، اثر سینرژیستی است که نتیجه آن تولید یون‌های هیدروکسیل بیشتر و تجزیه و معدنی سازی بهتر مواد آلی و نیز کاهش مصرف پرسولفات است (۱۳). مکانیسم حذف رنگ بر اساس مطالعات در واکنش‌های فتوکاتالیستی طی چند مرحله صورت می‌پذیرد (۱۳):

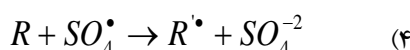
(۱) جذب نور توسط کاتالیست طی رابطه ۱:



(۲) سپس تولید رادیکال‌های سولفات تحت تأثیر عوامل فعال‌کننده مانند اشعه UV به‌صورت روابط ۲ و ۳ خواهد بود:

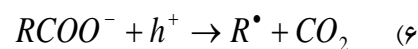
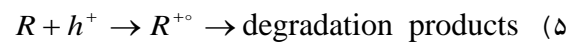


(۳) اکسیداسیون ماده آلی توسط رادیکال پرسولفات طی روابط ۴، ۵ و ۶:



نماید که خود عامل مهم در تجزیه رنگ‌ها به شمار می‌رود (۸). رادیکال سولفات که از نمک‌های سدیم، آمونیوم و پتاسیم تشکیل تهیه می‌شوند (۸) به دلیل داشتن ویژگی‌هایی همچون پتانسیل اکسیداسیون بالا ($E^0 = 2.01 \text{ V}$)، واکنش‌پذیری غیرانتخابی، پایداری در دمای اتاق، حلالیت بالا و ارزان بودن به‌عنوان یک اکسیدکننده قوی برای حذف آلاینده‌ها مطرح شده است (۹). از آنجایی که واکنش‌های پرسولفات در دمای اتاق معمولاً به‌کندی انجام می‌شوند، لذا لازم است که فعال گردد (۹). پرسولفات به‌طور مؤثری به‌وسیله حرارت، نور UV، فلزات واسطه (Me^{n+}) و فلزات صفر ظرفیتی فعال می‌گردد. به‌محض فعال‌سازی پرسولفات، باندهای O-O در ساختار پرسولفات شکسته می‌شوند و رادیکال‌های سولفات (SO_4^{\bullet}) با قدرت اکسیدکنندگی برابر با $E^0 = 2.67 \text{ V}$ تولید می‌شود (۱۰). در مطالعات متعددی از آنیون پرسولفات و رادیکال‌های آن برای حذف رنگ و ترکیبات رنگی استفاده شده است که نتایج آن‌ها نیز رضایت‌بخش بوده است (۱۱). اکسیداسیون کاتالیزور نوری تکنیک پیشرفته‌ای است که با استفاده از آن آلاینده‌های آلی به‌طور کامل تجزیه‌شده و از بین می‌روند. در این روش از یک منبع نوری (معمولاً نور فرابنفش UV) استفاده می‌شود. از طرفی تنها تعدادی از مواد شیمیایی آلی می‌توانند در اثر جذب مستقیم پرتو UV تجزیه گردند درحالی‌که برخی از ترکیبات آلی خطرناک سخت تجزیه‌پذیر می‌باشند و در کاربرد تنها پرتوهای UV حذف کارآمدی ندارند. روش‌های ترکیبی پرتو UV با اکسیدکننده‌ها باعث افزایش سرعت و اثربخشی در تجزیه ترکیبات آلی می‌گردد (۱۱). کربن فعال به علت مساحت سطح ویژه بالا، ساختارهای کوچک و لایه‌بندی، انعطاف‌پذیری و خاصیت ارتجاعی بالا به‌عنوان کاتالیزور برای حذف انواع مختلف آلاینده‌ها و افزایش عملکرد فتوکاتالیستی موردبررسی قرار گرفته است (۷). کربن فعال

داخل یک محفظه استیلی و حجم ۲ لیتر بود. محل انجام واکنش بر روی نمونه‌های آب، فضای بین لامپ UVC و پوشش استیلی بود (شکل ۱).



استفاده از فرآیند تلفیقی یکی به دلیل سادگی، افزایش کارایی حذف مواد آلی، عدم تولید مقادیر زیاد لجن و دیگری به دلیل کاهش هزینه‌های مرتبط بسیار مفید است (۱۳). لذا با توجه به موارد ذکر شده و در نظر گرفتن محدودیت‌های روش‌های حذف متداول رنگ و محاسن روش‌های اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از پرسولفات و اشعه UV، شامل کوتاه بودن زمان انجام واکنش و نیز عدم تولید محصولات نهایی خطرناک، هدف از انجام این تحقیق، تعیین میزان حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از پرسولفات فعال شده با امواج فرابنفش در حضور کربن فعال گرانوله در محلول‌های آبی انجام گرفت.

مواد و روش‌ها

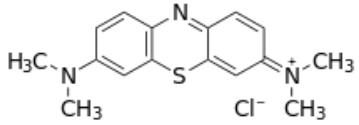
مواد شیمیایی:

این پژوهش یک مطالعه تجربی-کاربردی است که در مقیاس آزمایشگاهی در یک فتوراکتور با جریان منقطع در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. صورت پذیرفت. مواد مورداستفاده در این مطالعه شامل رنگ متیلن بلو تهیه شده از شرکت الوان ثابت واقع در استان همدان، پرسولفات، هیدروکسید سدیم و اسیدسولفوریک یک نرمال از شرکت Merck خریداری شد. جدول ۱ و ۲ بیانگر مشخصات فیزیکی و شیمیایی رنگ متیلن بلو و کربن فعال گرانوله است. دستگاه اسپکتروفتومتر Hatch Co. مدل pH, DR 6000 متر مورداستفاده مدل Orion A ۲۵۰ شرکت Hatch مورداستفاده قرار گرفت.

فوتوراکتور:

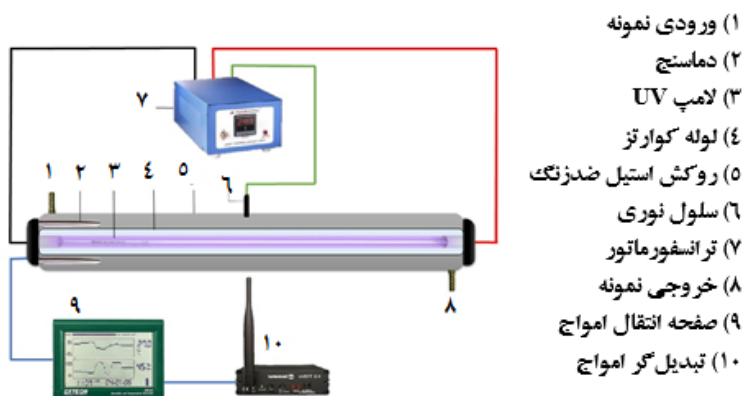
منبع تابش اشعه از یک لامپ جیوه‌ای کم فشار UVC با پوشش کوارتز با توان ۵۵ W و شدت $۱۵۶ \mu\text{W}/\text{cm}^2$ در

جدول ۱. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی رنگ متیلن بلو خریداری شده

نام رنگ	متیلن بلو
فرمول شیمیایی	$C_{16}H_{18}N_3SCl$
ساختار مولکولی	
وزن مولکولی	۳۱/۸۵ g/M
λ_{Max}	۶۶۸ nm

جدول ۲. خصوصیات فیزیکی و شیمیایی کربن فعال گرانوله خریداری شده

نام رنگ	کربن فعال گرانوله
فرمول شیمیایی	C
وزن مولکولی	۱۲/۰۱ g/M
مش	۲/۵ mm



شکل ۱. شماتیک راکتور مورد استفاده در این پژوهش

۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر نمونه‌ها با مقادیر بهینه غلظت کربن فعال گرانوله، پرسولفات و pH طی زمان ۳۰ دقیقه تحت تأثیر امواج فرابنفش قرار گرفت.

آنالیز نمونه‌ها و معدنی سازی:

به منظور تعیین کارایی فرآیند مذکور در فرآیند معدنی سازی بعد از به دست آمدن شرایط بهینه، نمونه‌ها با غلظت ثابت رنگ متیلن بلو برابر با ۲۰۰ mg/L طی مدت ۳۰ دقیقه در معرض امواج فرابنفش، کربن فعال گرانوله و پرسولفات قرار داده شد و بر اساس دستورالعمل‌های مندرج در کتاب استاندارد متد (۱۴) در طول موج ۶۵۰ نانومتر مقدار کاهش COD بررسی شد. به منظور اندازه‌گیری COD، محلول‌های هضم و معرف اسید طبق دستورالعمل ارائه شده در کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش آب و فاضلاب تهیه شد. سپس با حل کردن مقدار مشخص (KHP) Potassium Hydrogen Phthalate خشک شده در دمای ۱۱۰°C، در آب مقطر، سری نمونه‌ها با غلظت‌های مشخص COD ساخته شد. نمونه‌ها جهت هضم در دستگاه COD REACTOR HATCH به مدت ۲/۵ ساعت قرار گرفت، توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (DR 6000) در طول موج ۶۲۰ nm قرائت گردید. نمودار کالیبراسیون آن با رگرسیون ۰/۹۹۹ رسم و فرمول نمودار خطی به دست آمد. همچنین تعیین باقیمانده غلظت TOC با استفاده از دستگاه TOC آنالیزر مدل elementary ساخت کشور آلمان انجام گرفت. جهت اندازه‌گیری غلظت باقیمانده رنگ متیلن بلو از دستگاه اسپکتروفتومتری DR 6000 شرکت HATCH استفاده شد. با استفاده از اسکن طول موج، طول موج ۶۶۳ نانومتر که در آن بیشترین میزان جذب مشاهده شد انتخاب گردید. پس از رسم منحنی استاندارد و قرائت غلظت باقیمانده رنگ متیلن بلو راندمان حذف رنگ متیلن بلو با استفاده از معادله ۱ تعیین شد:

$$(\%) = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

در پایان هر آزمایش نمونه‌ها برای رسوب کاتالیزور در دستگاه ساترئیفوژ با دور ۴۰۰۰ rpm قرار گرفت. همچنین به منظور اندازه‌گیری میزان کارایی فرآیند در معدنی‌سازی، مقدار کاهش COD و TOC در شرایط بهینه اندازه‌گیری شد (۱۳).

روش انجام فرآیند و متغیرها:

در تمامی مراحل انجام آزمایش‌های از محلول ذخیره g/L ۱، رنگ متیلن بلو در آب استفاده شد. نمونه برداری در طی زمان‌های مشخص و در فاصله زمانی ۵ تا ۳۰ دقیقه انجام گرفت. نمونه‌های مورد نیاز در این تحقیق به صورت سنتتیک بود. حجم نمونه استفاده شده در هر مرحله آزمایش ۵۰ سی سی بود. نظر به اینکه جهت انجام این مطالعه هریک از متغیرها در دامنه مورد نظر در ۵ سطح و ۶ زمان مورد آنالیز قرار گرفت، بر این اساس با احتساب میانگین ۲ بار تکرار، با روش فاکتوریل ۱۸۰ نمونه، برای تعیین اثر اشعه فرابنفش، گرانول کربن فعال و پرسولفات به تنهایی و باهم ۳۶ نمونه با احتساب ۲ بار تکرار مجموعاً، تعداد کل آزمایش‌های برابر ۱۹۶ نمونه بود. به منظور بررسی تأثیر pH بر فرآیند، pH های ۳، ۵، ۷ و ۹ انتخاب شد. نمونه‌ها با غلظت ثابت L/gm ۲۰۰، رنگ متیلن بلو و ۲ L/g کربن فعال گرانوله، mmol/L ۰/۵، پرسولفات طی زمان ۳۰ دقیقه داخل دستگاه VU قرار گرفت. در تمامی مراحل آزمایش از اسیدسولفوریک و سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال جهت تنظیم pH نمونه‌ها استفاده شد (۱۴). جهت تعیین تأثیر غلظت‌های مختلف پرسولفات (mmol/L ۰/۲، ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲)، نمونه‌ها با غلظت ثابت ۲۰۰ mg/L رنگ متیلن بلو، ۲ g/L کربن فعال گرانوله و pH بهینه حاصل از مرحله قبل طی زمان ۳۰ دقیقه درون راکتور امواج فرابنفش قرار گرفت. برای تعیین تأثیر غلظت‌های مختلف کاتالیزور کربن فعال گرانوله (g/L ۰/۵، ۱، ۲، ۴ و ۶)، نمونه‌ها با غلظت ثابت ۲۰۰ mg/L رنگ متیلن بلو، پرسولفات و pH بهینه حاصل از مراحل قبل طی زمان ۳۰ دقیقه تحت تأثیر امواج فرابنفش قرار گرفت. برای تعیین تأثیر غلظت‌های مختلف رنگ متیلن بلو در مقادیر ۵۰،

می‌گردد (۱۵). در این مطالعه برای مطالعه سینتیک واکنش از ۳ مدل سینتیک درجه صفر، درجه یک و درجه دو استفاده شد.

یافته‌ها

تأثیر تغییرات pH در کارایی فرآیند UV/GAC/S₂O₈: سرعت واکنش‌های شیمیایی به pH محیط بستگی داشته و pH محلول به‌طور مستقیم و غیرمستقیم بر اکسیداسیون مواد شیمیایی تأثیرگذار است (۱۶). در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تغییرات pH از طریق تولید رادیکال‌های متنوع بر میزان اکسیداسیون مواد آلی تأثیرگذار است. نتایج تأثیر تغییرات pH محیط در دامنه ۹-۳ در شکل ۲ نشان داده شده است.

در این رابطه %، درصد حذف رنگ، C_0 غلظت اولیه رنگ و C_t غلظت باقیمانده رنگ در زمان‌های مختلف بود (۱۵).

تعیین سینتیک واکنش تجزیه رنگ متیلن‌بلو در فرآیند UV/GAC/S₂O₈ در این پژوهش سینتیک واکنش به‌منظور تهیه اطلاعاتی در خصوص عوامل مؤثر بر سرعت واکنش و مکانیسم تبادل واکنشگرها به محصولات با استفاده از سه مدل از واکنش‌های درجه صفر، یک و دو به‌صورت زیر محاسبه گردید (۱۵). سرعت واکنش در سینتیک درجه صفر، مستقل از غلظت ماده اولیه است و طبق رابطه زیر تعیین می‌گردد:

$$Rc = \frac{dc}{dt} = K \quad (2)$$

سرعت واکنش درجه یک، مستقیماً متناسب با غلظت ماده اولیه است.

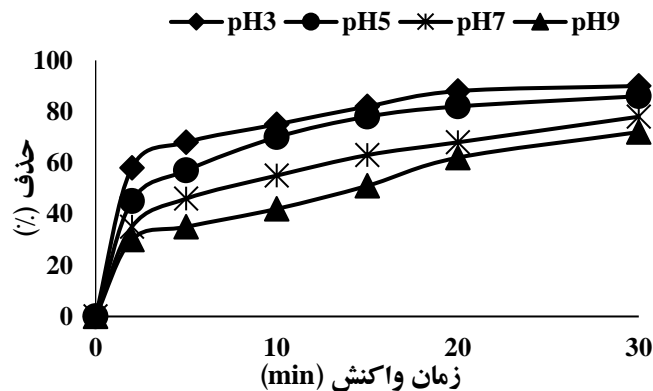
$$Rc = \frac{dc}{dt} = KC_t \quad (3)$$

سرعت واکنش در سینتیک درجه ۲، متناسب با توان دوم ماده اولیه پیش می‌رود.

$$Rc = \frac{dc}{dt} = KC_t^2 \quad (4)$$

در این معادلات:

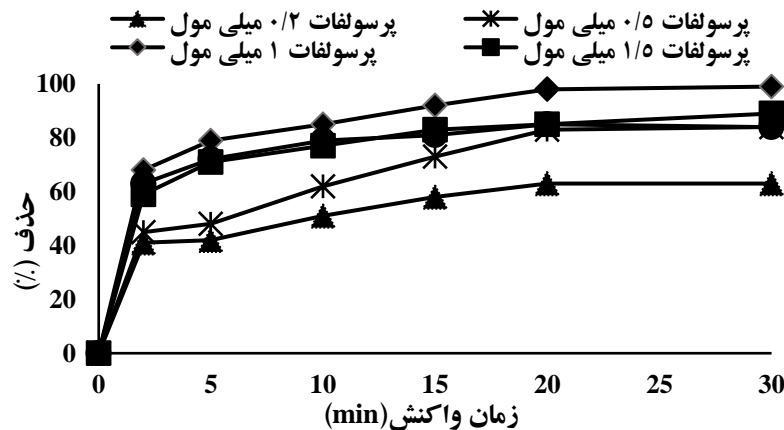
Rc: سرعت واکنش، C_0 : غلظت اولیه، C_t : غلظت در زمان t، K: ثابت سرعت واکنش است. در واکنش درجه صفر، معادله خطی به‌وسیله ترسیم مقادیر غلظت C_t در زمان t به دست می‌آید. در واکنش درجه یک، از ترسیم $-\ln C_t/C_0$ در زمان t معادله خطی و در واکنش مرتبه دوم از مقادیر $1/C_t$ در زمان t معادله خطی حاصل می‌شود. پس از ترسیم شکل‌های مرتبه‌های مختلف، شیب منحنی شکل یا مقدار ثابت سرعت واکنش (K) قابل محاسبه است. ابعاد ضریب سرعت به مرتبه واکنش بستگی دارد. سرعت واکنش دارای آحاد غلظت، t^{-1} (زمان) است. در واکنش درجه صفر ثابت سرعت واکنش برحسب mg/L.min و در واکنش‌های درجه ۱ و ۲ به ترتیب برحسب L/min و L/mg.min بیان



شکل ۲. تأثیر تغییرات pH محیط در میزان حذف رنگ متیلن بلو (غلظت رنگ متیلن بلو ۲۰۰ mg/L، پرسولفات ۱/۵ mmol/L، کربن فعال گرانوله ۲ g/L)

تأثیر تغییرات غلظت پرسولفات در کارایی فرآیند UV/GAC/S₂O₈ نتایج تأثیر غلظت‌های متفاوت پرسولفات در دامنه ۰/۲ تا ۲ میلی مول بر لیتر در pH = ۳ و مقادیر ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر رنگ و ۲ گرم در لیتر کربن فعال در شکل ۳ نشان داده شده است.

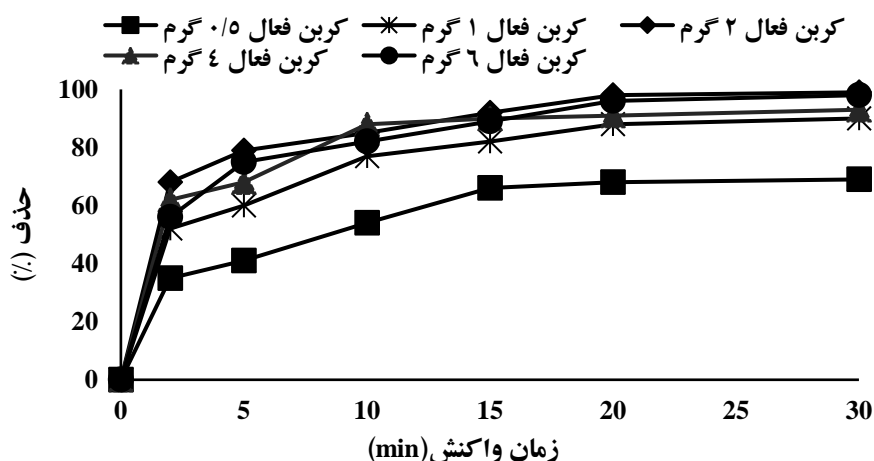
بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۲ در شرایط اسیدی و در pH برابر با ۳ بیشترین حذف رنگ متیلن بلو مشاهده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۲ با افزایش pH محیط راندمان حذف کاهش یافته و در pH ۷ و ۹ به ترتیب به ۷۸ و ۷۲ درصد رسیده است.



شکل ۳. تأثیر تغییرات غلظت پرسولفات محیط در میزان حذف رنگ متیلن بلو (غلظت رنگ متیلن بلو ۲۰۰ mg/L، pH=۳، کربن فعال گرانوله ۲ mg/L)

گرانوله از ۰/۵ g/L تا ۲، میزان حذف رنگ در محلول از ۳۵ تا ۹۹٪ افزایش یافت (شکل ۴).

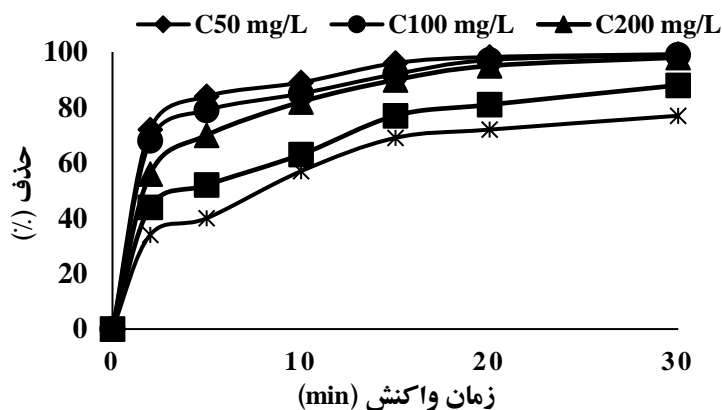
تأثیر تغییرات غلظت کربن فعال گرانوله در کارایی فرآیند UV/GAC/S₂O₈ بررسی تأثیر میزان دزازه کاتالیزور مورد استفاده در حذف آلاینده نشان داد که با افزایش کربن فعال



شکل ۴. تأثیر تغییرات غلظت کربن فعال گرانوله در میزان حذف رنگ متیلن بلو (غلظت رنگ متیلن بلو ۲۰۰ mg/L، pH=۳، پرسولفات ۱ mmol/L)

ارائه شده در شکل ۵، میزان حذف رنگ در فرآیند تلفیقی مورد نظر به غلظت اولیه رنگ متیلن بلو بستگی دارد به- نحوی که با افزایش غلظت اولیه رنگ راندمان حذف کاهش یافته است. بیشترین کارایی حذف فرآیند به میزان ۹۹ درصد در زمان ۲۰ دقیقه در غلظت اولیه رنگ برابر با ۵۰ میلی گرم بر لیتر حاصل شده است که با افزایش غلظت اولیه رنگ به ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر در زمان ۳۰ دقیقه راندمان حذف به ۷۴ درصد کاهش یافته است.

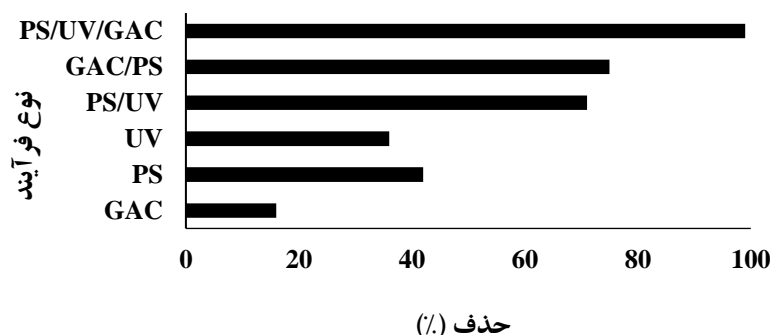
تأثیر تغییرات غلظت اولیه رنگ متیلن بلو در کارایی فرآیند UV/GAC/S₂O₈ فاضلاب صنایع نساجی حاوی غلظت‌های متفاوتی از رنگ است از این رو بررسی کارایی حذف مقادیر متفاوت رنگ در فرآیند حائز اهمیت است. نتایج تأثیر غلظت‌های اولیه رنگ متیلن بلو در دامنه ۵۰ تا ۴۰۰ میلی گرم بر لیتر در زمان‌های مختلف بهره‌برداری و شرایط بهینه بهره‌برداری (pH=۳، پرسولفات ۱ میلی مولار بر لیتر و کربن فعال ۲ گرم بر لیتر) در شکل ۵ نشان داده شده است. بر اساس نتایج



شکل ۵. تأثیر تغییرات غلظت اولیه رنگ متیلن بلو در میزان حذف آن (غلظت کربن فعال ۲ g/L، pH=۳، پرسولفات ۱ mmol/L)

تأثیر هم‌افزایی مکانیسم‌ها
به‌منظور تعیین میزان تأثیر هر یک از پارامترهای مؤثر در حذف رنگ در غلظت تأثیر فرآیندهای مختلف از جمله کربن فعال، پرسولفات و اشعه فرابنفش به‌صورت مجزا و فرآیندهای تلفیقی امواج فرابنفش/پرسولفات و پرسولفات/کربن فعال در شرایط بهینه بهره‌برداری و غلظت اولیه رنگ متیلن بلو اولیه برابر با ۲۰۰ mg/L مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج در شکل ۶ نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۶، کاربرد مجزای GAC، امواج UV و S_2O_8 به ترتیب ۱۶، ۳۶ و ۴۲ درصد از رنگ متیلن بلو را در طی زمان ۳۰ دقیقه در شرایط بهینه بهره‌برداری حذف نموده‌اند. این در حالی است که فرآیند توأم امواج فرابنفش/پرسولفات و پرسولفات/کربن فعال به ترتیب ۷۲ و ۷۵ درصد رنگ را حذف نموده است که بیانگر تأثیر مثبت فرآیندهای تلفیقی در مقایسه با فرآیندهای مجزا بوده است. مقایسه این نتایج با فرآیند توأم UV/GAC/ S_2O_8 بیانگر تأثیر بیشتر فرآیند توأم نسبت به فرآیندهای مورد مطالعه به تنهایی بود، به نحوی که بر اساس میزان حذف رنگ آن‌ها را به صورت زیر طبقه‌بندی نمود:

$$GAC < UV < S_2O_8 < UV / S_2O_8 < GAC / S_2O_8 < UV / GAC / S_2O_8$$



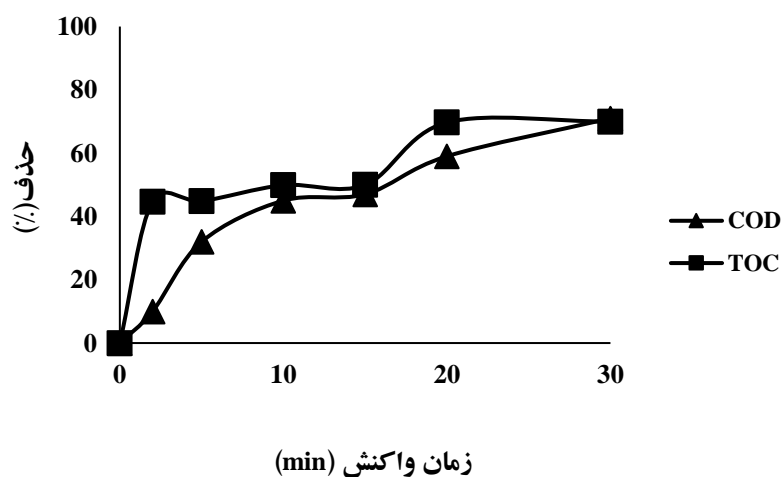
شکل ۶. مقایسه حذف رنگ متیلن بلو در شرایط بهینه توسط فرآیندهای مختلف

راندمان حذف رنگ در غلظت موردنظر بالغ بر ۹۸ درصد بوده است. آنالیزهای انجام شده در خصوص تغییرات غلظت TOC نیز بیانگر کاهش غلظت کل کربن آلی به میزان ۶۹/۹٪ درصد بود (شکل ۷). جدول ۳ مقایسه میزان حذف رنگ متیلن بلو مطالعات فتوکاتالیستی را با مطالعه حاضر ارائه می دهد.

تأثیر فرآیند UV/GAC/S₂O₈ در فرآیند معدنی سازی: بر اساس نتایج میزان تجزیه رنگ متیلن بلو بر اساس آزمایش COD که در شکل ۷ نشان داده شده است، فرآیند تلفیقی مورد مطالعه بعد از گذشت زمان ۳۰ دقیقه از انجام فرآیند و در غلظت اولیه رنگ ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر ۷۱ درصد کاهش COD را سبب شده است درحالی که

جدول ۳. مقایسه میزان حذف رنگ متیلن بلو توسط فرآیند فتوکاتالیست با مطالعه حاضر

نویسنده	سال	فرآیند	درصد معدنی سازی	سینتیک واکنش	راندمان حذف رنگ متیلن بلو (%)
Xiheng zhang (۱۷)	۲۰۱۶	UV/پرسولفات	۹۲/۴	-	۹۵
Guntae Son (۱۸)	۲۰۱۶	پلازما - پرسولفات	۵۸/۱	درجه اول	۱۰۰
Antoine Ghauch (۱۹)	۲۰۱۲	پرسولفات فعال شده با حرارت	-	درجه اول	۹۸
Mohamed (۲۰)	۲۰۰۶	پرسولفات / TiO ₂ / UV	۹۸	درجه اول	۹۸
Chang-Mao Hung (۲۱)	۲۰۱۶	پرسولفات / FeO	-	درجه اول	۸۵
مطالعه حاضر	۱۳۹۹	پرسولفات / UV/GAC	۶۴/۷۵	درجه اول	۹۹



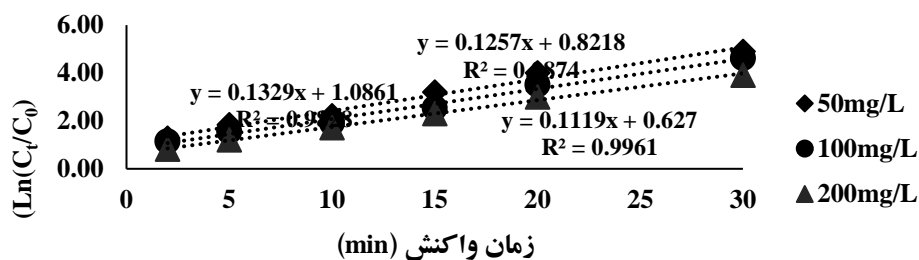
شکل ۷. کارایی UV/GAC/S₂O₈ در کاهش COD و TOC (غلظت کربن فعال ۲ g/L، غلظت رنگ متیلن بلو ۲۰۰ mg/L، pH=۳، پرسولفات ۱ mmol/L)

همبستگی مطابقت بیشتری با واکنش درجه اول دارد (به دلیل مقادیر بالاتر R^2)، نسبت به دو مدل دیگر نزدیک تر است.

تعیین سینتیک واکنش تجزیه رنگ متیلن بلو در فرآیند UV/GAC/S₂O₈ بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۴ و شکل ۸، ضریب تجزیه (R^2)، ۰/۹۹ است که فرآیند بر اساس ضریب

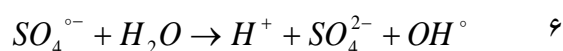
جدول ۴. ضرایب سینتیکی مربوط به حذف رنگ متیلن بلو

مرتبۀ غلظت اولیه رنگ (mg/L)	ضریب تعیین (R^2)			ثابت سرعت (K)		
	۵۰	۱۰۰	۲۰۰	۵۰	۱۰۰	۲۰۰
صفر	۰/۷۷۵۲	۰/۸۵۵۷	۰/۸۳۱۸	-۰/۴۴۶۷	-۱/۰۵۹۳	-۲/۸۵۵۸
اول	۰/۹۸۲۸	۰/۹۸۷۴	۰/۹۹۶۱	۰/۱۳۲۹	۰/۱۲۵۷	۰/۱۱۱۹
دوم	۰/۸۸۴۲	۰/۸۲۷۶	۰/۸۷۵۸	۰/۰۹۰۱	۰/۰۳۳	۰/۰۰۸۲



شکل ۸. سینتیک واکنش درجه اول حذف رنگ متیلن بلو در شرایط بهینه

می شود که خود عاملی دیگر برای افزایش حذف رنگ در محیط اسیدی به شمار می رود (روابط ۵ و ۶) (۱۳).



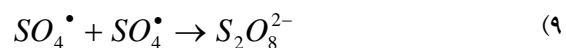
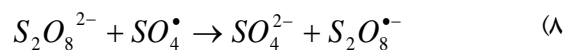
از طرفی علت کاهش راندمان حذف رنگ را در شرایط قلیایی می توان این گونه بیان نمود که در شرایط قلیایی، رادیکال های سولفات به صورت رابطه ۷ با آنیون های هیدروکسیل برای تولید رادیکال های هیدروکسیل واکنش می دهد که پتانسیل رادیکال های سولفات برای اکسایش کاهش می یابد (۱۳).

بحث

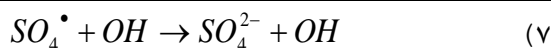
به منظور تعیین بهترین محدوده کارایی سیستم ها، غلظت های مختلف پرسولفات، غلظت های اولیه رنگ، غلظت های مختلف کربن فعال گرانوله و محدوده های مختلف pH در زمان های مختلف تابش اشعه UV مورد مطالعه قرار گرفت. علت کارایی فرآیند در محیط اسیدی را می توان این گونه تفسیر نمود که در شرایط اسیدی تولید رادیکال سولفات که دارای بیشترین پتانسیل اکسیداسیون و احیا نیز است در حداکثر مقدار خود بوده و به همان نسبت قدرت تخریبی رنگ توسط آن افزایش می یابد. همچنین در این شرایط هیدرولیز پرسولفات منجر به تولید پراکسید هیدروژن

افزایش pH با کاهش توانایی حذف توسط فوتوکاتالیست همراه خواهد بود (۲۴). همچنین طی مطالعه Portjanskaja و همکاران (۲۰۰۷) در فرآیندهای فتواکسیداسیون ترکیبات آلی بهترین کارایی حذف در pH های اسیدی اتفاق افتاده است (۲۵).

بر اساس نتایج این مرحله از انجام آزمایش‌های با افزایش غلظت پرسولفات تا ۱ mmol/L، کارایی فرآیند در حذف رنگ متیلن‌بلو افزایش یافته است. بر این اساس در زمان ۳۰ دقیقه، با افزایش غلظت پرسولفات از ۰/۲ به ۱ mmol/L، راندمان حذف از ۴۱ به ۹۹٪ افزایش یافته است؛ که از دلایل آن این است که با افزایش غلظت GAC، رادیکال پرسولفات بیشتری تولید شده که باعث انجام واکنش با آلاینده مورد نظر و تجزیه آلاینده به دی‌اکسیدکربن، آب و مواد معدنی می‌گردد (۲۵). همچنین نتایج بیانگر آن بود که با افزایش غلظت پرسولفات به ۲ mmol/L، تأثیر منفی در حذف رنگ متیلن‌بلو داشته و میزان حذف آن به ۸۴٪ کاهش یافت. علت این امر آن است که بر اساس روابط (۸ و ۹) با افزایش غلظت ماده اکسیدکننده به بیش از مقدار بهینه از یک سو رادیکال سولفات به رادیکال پرسولفات تبدیل می‌شود که دارای پتانسیل اکسیداسیون احیا کمتری نسبت به رادیکال سولفات است و از سوی دیگر رادیکال سولفات به‌عنوان رادیکال اسکاونجر عمل کرده و به عاملی برای تبدیل رادیکال سولفات به پرسولفات عمل می‌کند (۲۵).



نتایج مطالعه قانعیان و همکاران (۱۳۸۹) در خصوص حذف رنگ توسط پرسولفات پتاسیم و نور خورشید نتایج بیانگر آن بوده است که غلظت پرسولفات مورد استفاده ۲ تا ۵ میلی‌مولار بوده و با افزایش غلظت راندمان افزایش داشت. با توجه به این که اثر غلظت‌های ۲ تا ۵ میلی‌مولار اختلاف چندانی نداشت برای بررسی از غلظت ۲ میلی‌مولار استفاده شده است (۲۶). همچنین این نتایج با یافته‌های پژوهش اسرافیلی و همکاران (۱۳۹۵) که از فرآیند



نتایج سایر مطالعات در این زمینه نیز بیانگر تأثیرگذاری حذف آلاینده‌ها با استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته با توجه به pH محیط است. در مطالعه رحمانی و همکاران (۱۳۹۶) بالاترین مقدار حذف رنگ متیلن‌بلو معادل ۷۲ درصد توسط فرآیند فتوفتون در pH اسیدی حاصل شده بود (۱۶). نتایج مطالعه انجام شده توسط Villanueva SF و همکاران (۲۰۰۷) (۲۲) نیز بیانگر آن بود که در فرآیندهای UV-C/K₂S₂O₈ بیشترین کارایی حذف در محیط اسیدی بوده و با افزایش pH محیط راندمان حذف کاهش یافته است که با نتایج این مطالعه همخوانی دارد. Shiyong و همکاران (۲۰۰۹) نیز در مطالعه تخریب اکسایشی محلول تترامیل‌آمینوهیدروکسید با استفاده از فرآیند UV/پرسولفات نشان دادند که بازده حذف در pH اسیدی بیشتر است (۹). در مطالعه‌ای که Zhu و همکاران (۲۰۱۲) روی رنگ متیل نارنجی انجام دادند به این نتیجه رسیدند که بالاترین درجه از رنگ‌زدایی که منجر به حذف ۹۷ درصد رنگ شد در pH برابر با ۲ مشاهده شد که به جاذب الکترواستاتیک بین سطح مثبت کاتالیست و آنیون متیل نارنجی نسبت داده می‌شود (۲۳). ملکی و همکاران (۱۳۹۰) مطالعه‌ای در خصوص رنگ‌زدایی مستقیم از رنگ blue 71 توسط فرآیند فوتوکاتالیستی انجام دادند، بر اساس نتایج دلیل کارایی بالاتر فرآیند در شرایط pH اسیدی را به این صورت بیان نموده‌اند که در یک محیط اسیدی یون‌های H⁺ روی سطح TiO₂ جذب می‌شوند. در این صورت الکترون‌های تولید شده می‌توانند به وسیله یون‌های H⁺ جذب شده و با تشکیل رادیکال هیدروکسیل رنگ موجود را حذف می‌نمایند. در صورتی که با افزایش pH تعداد سایت‌های با بار منفی افزایش می‌یابد و از آنجایی که تعداد سایت‌های با بار منفی روی سطح فوتوکاتالیست نمی‌توانند در حذف رنگ مؤثر باشند لذا

اکسیداسیون پیشرفته بر پایه سولفات جهت حذف دی‌اتیل فتالات از محلول‌های آبی استفاده کرده بودند، مطابقت دارد (۲۷). همچنین نتایج به دست آمده با مطالعه‌ی Lin و همکارانش (۲۰۱۳) بر روی حذف بیس‌فنل A با فرآیند پرسولفات فعال شده به روش الکتریکی انجام داده‌اند همخوانی دارد در این مطالعه با افزایش غلظت پرسولفات از ۱ به ۱۰ میلی‌مولار راندمان حذف بیس‌فنل از ۵/۵۷ درصد به ۹۹/۲ درصد رسیده است ولی با افزایش غلظت پرسولفات از ۱۰ به ۲۰ میلی‌مولار راندمان ثابت مانده است (۲۸).

افزایش درصد حذف متیلن‌بلو با افزایش دز کاتالیزور، به دلیل افزایش مساحت سطح فعال و مؤثر در فرآیند حذف و در نتیجه امکان برخورد بیشتر کاتالیزگر با رنگ است. افزایش دوز کاتالیست سبب افزایش تعداد فوتون‌های جذبی شده و در نتیجه سبب افزایش تعداد مولکول‌های آلی جذب شده خواهد شد (۲۸).

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۴ هرچند با افزایش میزان دزاژ کربن فعال گرانول از ۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر افزایش یافته است؛ اما با افزایش دزاژ در مقادیر بیش از ۲ گرم در لیتر کارایی فرآیند در حذف رنگ روند تقریباً ثابتی را داشته است. با افزایش دزاژ کربن فعال گرانوله به دلیل غیراشباع ماندن بعضی از سایت‌های فعال آن، میزان حذف آلاینده کاهش می‌یابد. علت کاهش راندمان در دوزهای بیشتر از ۲ گرم بر لیتر را می‌توان به افزایش کدورت محلول و لذا کاهش میزان نفوذ و پراکندگی نور UV از سطح کاتالیزگر منتسب نمود. به این ترتیب حجم فعال شده نوری کاهش یافته و در نتیجه مقدار کمی از کربن فعال گرانوله فعال خواهد شد. دلیل دیگر را می‌توان به کلوخه شدن و ته‌نشینی در غلظت‌های بالای کاتالیزگر نسبت داد مطالعه‌ای که توسط مسعودنژاد و همکاران (۱۳۹۹) در خصوص حذف رنگ متیلن‌بلو توسط برگ ZIF-8 صورت گرفت نتایج حاکی از آن است میزان حذف رنگ با افزایش دوز جاذب تابش از ۹۰٪ افزایش یافته که علت آن را افزایش نیروی گردان

غلظت بیان نموده است و پس از ۱۵۰ دقیقه واکنش به مرز تعادل رسیده است و راندمان حذف ثابت مانده است (۶). با توجه به این که در مقدار کربن فعال برابر ۲ گرم بیشترین میزان حذف اتفاق افتاد؛ بنابراین دوز کربن فعال برابر ۲g/L به عنوان دوز بهینه در نظر گرفته شد.

از دیگر دلایل کاهش حذف رنگ در مقادیر بالای کربن فعال را می‌توان به اشباع شدن سایت‌های فعال کاتالیزور و کاهش ظرفیت آن در طول فرآیند ناشی از افزایش دزاژ کربن فعال در حجم و غلظت ثابت محلول باعث نسبت داد. نتایج مطالعات قانعیان و همکاران (۱۳۸۹) (۲۶) و رضایی کلاتری و همکاران (۱۳۹۳) (۲۹) یافته‌های این مطالعه را تأیید نموده‌اند. نتایج مطالعه‌ی Muthirulan و همکاران (۲۰۱۳) نیز بر تأثیر نقش غلظت کربن خالص در حذف رنگ آلیزارین سیانین سبز از محلول‌های تأکید نموده است (۳۰).

طبق شکل ۶ هرچند رنگ مورد مطالعه در حضور پرسولفات به صورت منفرد و در غیاب نور UV حدود ۴۲٪ حذف شده است؛ اما بررسی راندمان فرآیند نشان می‌دهد که این میزان حذف در مدت زمان واکنش یکسان، نسبت به شرایطی که از پرسولفات در حضور تحریک کننده نوری راندمان حذف رنگ کم‌تر است؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که تجزیه فتوکاتالیستی رنگ متیلن‌بلو در نتیجه حضور توأم پرسولفات و نور UV، در مقایسه با کاربرد مجزای این دو عامل بهبود یافته است. علت این امر را به این دلیل است که امواج UV به دلیل توانایی در تولید مستقیم رادیکال پرسولفات در محلول و به تبع آن اکسیداسیون و تغییر ساختار رنگ، می‌تواند اثر فرآیند هم‌زمان پرسولفات و کربن فعال گرانوله را افزایش دهد. با وجود محاسن و معایبی که امواج UV در بحث تصفیه آلاینده‌ها در منابع آبی دارند، نتایج پژوهش‌ها در چند سال اخیر نشان داده است که کاربرد امواج فرابنفش به تنهایی به دلیل کارایی کم و نیاز به زمان و انرژی زیاد محدود است و قابلیت استفاده در مقیاس‌های بزرگ را ندارد (۳۱). برای غلبه بر این مشکل، امواج UV به صورت

همچنین این نتایج با یافته‌های گزارش شده توسط Villanueva و همکاران (۲۰۰۷) مطابقت دارد. این محققین حذف رنگ اسیدی نارنجی ۷ را در حضور نور، دی‌اکسیدتیتانیوم و پرسولفات بررسی کرده و گزارش نمودند که حدود ۶۶٪ از رنگ در حضور پرسولفات و در محیط فاقد نور پس از ۲ ساعت زمان واکنش حذف می‌گردد (۲۲). این نتایج ضرورت وجود یک عامل برانگیخته کننده را برای فرآیندهای فتوشیمیایی به اثبات می‌رساند. به طوری که Kuo و Ho (۲۰۰۱) نیز حضور عوامل تحریک کننده نوری را ضروری دانسته‌اند. این محققین در سال ۲۰۰۱ گزارش نمودند که علی‌رغم این که رنگ متیلن بلو بعضی از محدوده‌های نور مرئی را جذب می‌کند؛ اما تجزیه این آلاینده در شرایط استفاده هم‌زمان از فتوکاتالیست و پرتو ماورای بنفش نسبت به کاربرد منفرد پرتو بهتر انجام می‌گیرد (۳۳). در مطالعه عسگری و همکاران (۱۳۹۶) در خصوص حذف رنگ فاضلاب صنایع نساجی توسط فرآیند فتوکاتالیستی دی‌اکسیدتیتانیوم در حضور اشعه فرابنفش، میزان کاهش COD را ۶۴/۷۵٪ گزارش نمودند که دلیل مؤثر بودن فرآیند را در کاهش COD حضور عوامل اکسیدکننده به صورت هم‌زمان و اثر تشدیدکنندگی آن‌ها از طریق تولید رادیکال هیدروکسیل است از طرفی تابش لامپ UV موجب تولید و تحریک فوتون‌ها به سطح انرژی بالاتر و فعال‌سازی کاتالیزگر و در نتیجه تجزیه ماده آلی می‌گردد (۳۴). همچنین صیدمحمدی و همکاران (۱۳۹۵) به نتایج مشابهی برای حذف مترونی‌دازول دست یافتند (۳۵).

جهت دستیابی به اطلاعاتی در مورد عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک ضروری است. در این مطالعه نمودار در مقابل زمان واکنش رسم گردید که به صورت خط راست به دست آمد که شیب نمودار، ثابت سرعت واکنش (k) را نشان می‌دهد. بر این اساس ضریب همبستگی تجزیه رنگ متیلن بلو توسط فرآیند UV/GAC/S₂O₈، مطابقت بیشتری با واکنش درجه اول

ترکیبی با فرآیندهای دیگر نظیر UV/H₂O₂، UV/S₂O₈ و یا UV/O₃ ترکیب با فرآیندهای الکتروشیمیایی مانند UV/الکتروفنتون، ترکیب با فرآیندهای نوری و فتوکاتالیستی انجام می‌شود که منجر به افزایش کارایی و کاهش مصرف انرژی می‌شود؛ بنابراین دلیل مؤثرتر بودن این فرآیند نسبت به روش‌های دیگر حضور چند عامل اکسیدکننده به طور هم‌زمان و اثر تشدیدکنندگی آن‌ها از طریق تولید رادیکال‌های پرسولفات است. تابش لامپ UV موجب تولید و تحریک فوتون‌ها به سطح انرژی بالاتر و فعال‌سازی کاتالیزگر و در نتیجه تجزیه مواد آلی می‌شود (۳۱)؛ بنابراین، نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان‌دهنده نقش بسیار مهم امواج فرابنفش در فعال‌سازی کاتالیزگر کربن فعال گرانوله در تجزیه فتوکاتالیستی رنگ بود. هیچ‌یک از این روش‌ها به تنهایی نمی‌توانند عامل اصلی تجزیه کننده رنگ و مواد آلی باشند؛ بنابراین روش ترکیبی با کارایی ۹۸ درصد برای حذف رنگ و ۷۱ درصد برای کاهش COD مناسب‌ترین گزینه گزارش گردید. همچنین مشاهده شد که مقدار ثابت کربن فعال گرانوله به تنهایی در حذف رنگ کارآمد نیست و این مقدار اندک حذف شده به دلیل جذب سطحی رنگ بر سطح کاتالیست است که با افزایش زمان تماس، مقدار حذف آلاینده، به دلیل جذب سطحی افزایش یافته است. نتایج مشابهی نیز توسط محمودی و همکاران (۱۳۸۸) گزارش شده است، به طوری که محققان مذکور طی انجام آزمایش‌هایی بر روی تصفیه فاضلاب نساجی به این نتیجه رسیدند که اشعه فرابنفش به تنهایی نمی‌تواند عامل اصلی تجزیه کننده یعنی رادیکال‌های پرسولفات را به مقدار کافی تولید کند و اشعه ماوراءبنفش به طور مجزا باعث حذف مقدار کمی از ماده آلی می‌گردد که با مطالعه حاضر همخوانی دارد (۳۲). نتایج مطالعه حاضر با مطالعه رحمانی همکاران (۱۳۹۶) در خصوص حذف رنگ اسیدبلو توسط فرآیند سونوشیمیایی و پراکسید هیدروژن و پرسولفات فعال شده با آهن فرو مطابقت دارد (۱۶).

دارد. در این راستا Amalraj و Pius (۲۰۱۴) در پژوهشی نتایج مشابهی در مورد تجزیه فتوکاتالیتیکی رنگ‌های آلیزارین با استفاده از TiO_2 به دست آوردند (۳۶). در پژوهش دیگری نتایج حذف رنگ به وسیله روش فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات ZnO نشان‌دهنده پیروی فرآیند از مدل سینتیکی مرتبه اول بوده است (۳۷). به منظور بررسی کارایی فرآیند در مقیاس محیطی علاوه بر حذف آلاینده مدنظر، کاهش بار آلودگی آلی نیز مهم است. آزمایش‌های مختلفی در این راستا وجود دارد که تعیین‌کننده میزان معدنی سازی فرآیند هستند. از آزمایش‌های سریع، ارزان و نسبتاً دقیق در این زمینه اندازه‌گیری COD است. کاهش COD بیانگر آن است که طی فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی مورد مطالعه رنگ به طور کامل به مواد معدنی تبدیل نشده و ترکیبات واسط دیگری تولید شده‌اند که مصرف‌کننده اکسیژن هستند و موجبات افزایش میزان COD در محلول شده‌اند (۳۸).

نتیجه‌گیری

این پژوهش به منظور بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی در حذف رنگ متیلن‌بلو انجام شد. نتایج نشان داد افزایش pH سبب کاهش کارایی فرآیند می‌شود، به طوری که بیشترین راندمان حذف رنگ متیلن‌بلو در $\text{pH} = 3$ به دست آمد. غلظت بهینه آنیون پرسولفات مورد استفاده ۱ میلی‌مول برلیتر بود و با افزایش آن راندمان حذف کاهش یافت. نقش کربن فعال گرانوله به عنوان کاتالیزور حائز اهمیت بوده و موجب افزایش سرعت فعال‌سازی پرسولفات شده و در نتیجه در افزایش کارایی فرآیند در مقایسه با شرایطی که از آن

منابع

استفاده نشده است (سیستم توأم امواج فرابنفش / پرسولفات) تأثیرگذار است. تجزیه رنگ متیلن‌بلو در فرآیند اکسیداسیون مورد نظر از واکنش درجه اول تبعیت نموده و میزان ثابت سرعت واکنش در شرایط بهینه بهره‌برداری ۱۳/۲۹ است. میزان کارایی فرآیند در کاهش COD و TOC به ترتیب ۷۱ و ۶۹/۹ درصد بود. در نهایت نتایج کلی این مطالعه نشان می‌دهد که فرآیند اکسیداسیون پیشرفته ($\text{UV/GAC/S}_2\text{O}_8$) به دلیل ایجاد هم‌افزایی در حذف رنگ متیلن‌بلو نسبت به هر فرآیند به‌تنهایی، فرآیند مناسبی است و به دلیل غیر سمی بودن، ارزانی و در دسترس بودن و به‌عنوان یک روش دوستدار محیط‌زیست می‌تواند برای حذف رنگ از پساب صنایع مختلف تولیدکننده رنگ مورد استفاده قرار گیرد. همچنین با توجه به نتایج مطلوب فرآیند فتوکاتالیستی $\text{UV/GAC/S}_2\text{O}_8$ در حذف رنگ متیلن‌بلو، می‌توان اظهار داشت که کارایی فرآیند مورد نظر در حذف سایر رنگ‌ها مورد بررسی قرار گیرد تا با تعیین دامنه عملکرد این فرآیند، قابلیت استفاده از آن برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی رنگ‌های مختلف تعیین گردد.

تشکر و قدردانی

این مقاله منتج از طرح شماره ۹۸۰۸۲۸۶۳۳۶ کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی همدان است. نویسندگان بر خود لازم می‌دانند از مسئولین محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان و کارشناسان محترم آزمایشگاه دانشکده بهداشت همدان کمال قدردانی و سپاس را نمایند.

- 1.Asadi F, Dargahi A, Almasi A, Moghfofe E. Red Reactive 2 Dye Removal from Aqueous Solutions by Pumice as a Low-Cost and Available Adsorbent. Arch Hyg Sci. 2016;5(3):145-152.
- 2.Jäger I, Hafner C, Schneider K. Mutagenicity of different textile dye products in Salmonella typhimurium and mouse lymphoma cells. Mutat Res. 2004;561(1):35-44.
- 3.Haghighat GA, Sadeghi S, Saghii MH, Ghadiri SK, Anastopoulos I, Giannakoudakis DA, Colmenares JC, Shams M. Zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) of various morphologies

against eriochrome black-T (EBT): optimizing the key physicochemical features by process modeling. *Colloids Surf A*. 2020;606:125391.

4. Ahmadi E, Gholami M, Farzadkia M, Nabizadeh R, Esrafil A, Azari A. Evaluation of Diethyl phthalate and Diallyl phthalate biodegradation mechanisms in the treatment of synthetic wastewater. *J Health in the Field*. 2017;2(1). [In persian]

5. Wu J, Zhang H, Qiu J. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process. *J Hazard Mater*. 2012;215:138-45.

6. Massoudinejad M, Mohammadi A, Sadeghi S, Ghaderpoori M, Sahebi S, Alinejad A. Arsenic adsorption over dodecahedra ZIF-8 from solution aqueous: modelling, isotherms, kinetics and thermodynamics. *Int J Environ Anal Chem*. 2020:1-7.

7. Al-Momani F, Touraud E, Degorce-Dumas J, Roussy J, Thomas O. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. *J Photoch Photobio A*. 2002;153(1-3):191-7.

8. Hossieni S, Sadeghi S, Saghi MH, Ghadiri SK. Evaluation of photocatalytic process using GO/ZnO nanocomposites under LED irradiation for removal of Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) from aqueous solutions. *SJKU*. 2019;24(4). [In persian]

9. Shiyong Y, Ping W, Xin Y, Guang W, Zhang W, Liang S. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation. *J Environ Sci*. 2009;21(9):1175-1180.

10. Zhang M, Chen X, Zhou H, Murugananthan M, Zhang Y. Degradation of p-nitrophenol by heat and metal ions co-activated persulfate. *Chem Eng Sci*. 2015;264:39-47.

11. Alinejad A, Sadeghi S, Ghaderpoori M, Sahebi S, Ghaderpoury A, Mohammadi AA, Saghi MH, Gholampour Y, Khani Jeihooni A. High adsorption of methylene blue from aqueous solutions using leaf-shaped ZIF-8. *Int J Environ Anal Chem*. 2019; 19:1-4.

12. Lei L, Gu L, Zhang X, Su Y. Catalytic oxidation of highly concentrated real industrial wastewater by integrated ozone and activated carbon. *Appl Catal A-Gen*. 2007;327(2):287-94.

13. Liu F, Yi P, Wang X, Gao H, Zhang H. Degradation of Acid Orange 7 by an ultrasound/ZnO-GAC/persulfate process. *Sep Purif Technol*. 2018;194:181-7.

14. Awwa A. Wef. Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater, 21st ed, American Public Health Association 2005;23.

15. Seidmohammadi A, Bahrami M, Omari S, Asadi F. Removal of Cephalexin From Aqueous Solutions Using Magnesium Oxide/Granular Activated Carbon Hybrid Photocatalytic Process. *Avicenna J Environ Health Eng*. 2019;6(1):24-32.

16. Rahmani A, Asgari G, Leili M, Aazami Gilan R. Degradation of Methylene Blue Dye Using Fenton/PhotoFenton-Peracetic Acid (UV/Fe³⁺-CH₃COOH- H₂O₂) Processes from Aqueous Solutions. *JMUMS*. 2017;27(153):95-111. [In persian]

17. Zhang X, Zhang L, Hou L, Dong L, editors. Persulfate-enhanced Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. 2016 5th International Conference on Sustainable Energy and Environment Engineering (ICSEEE 2016); 2016: Atlantis Press.

18. Son G, Lee H. Methylene blue removal by submerged plasma irradiation system in the presence of persulfate. *Environ Sci Pollut Res*. 2016;23(15):15651-6.

19. Ghauch A, Tuqan AM, Kibbi N, Geryes S. Methylene blue discoloration by heated persulfate in aqueous solution. *Chem Eng J*. 2012;213:259-71.

20. Mohamed MM, Al-Esaimi MM. Characterization, adsorption and photocatalytic activity of vanadium-doped TiO₂ and sulfated TiO₂ (rutile) catalysts: degradation of methylene blue dye. *J Mol Catal*. 2006;255(1-2):53-61.

21. Hung CM, Chen CW, Liu YY, Dong CD. Decolorization of methylene blue by persulfate activated with FeO magnetic particles. *Water Environ Res.* 2016;88(8):675-86.
22. Villanueva S, Martínez S. TiO₂-assisted degradation of acid orange 7 textile dye under solar light. *Sol Energy Mater Sol Cells.* 2007;91:1492-5.
23. Zhu H, Jiang R, Fu Y, Guan Y, Yao J, Xiao L, et al. Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation. *Desalination.* 2012;286:41-8.
24. Maleki A, Mahvi AH, Shahmoradi B. Hydroxyl radical-based processes for decolourization of direct blue 71: A comparative study. *Asian J Chem.* 2011;23(10):411. [In persian]
25. Portjanskaja E, Preis S. Aqueous photocatalytic oxidation of lignin: the influence of mineral admixtures. *Int J Photoenergy.* 2007;2007.
26. Ghaneian M, Ehrampoush M, Ghanizadeh G, Dehvary M, Abootoraby M, Jasemizad T. Application of solar irradiation/K₂S₂O₈ photochemical oxidation process for the Removal of reactive blue 19 dye from aqueous solutions. *IJHE.* 2010;3(2):165-176.
27. Esrafil A, Rezaei Kalantary R, Azari A, Ahmadi E, Gholami M. Removal of diethyl phthalate from aqueous solution using persulfate-based (UV/Na₂S₂O₈/Fe²⁺) advanced oxidation process. *JMUMS.* 2016;25(132):122-135. [In persian]
28. Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe³⁺/peroxydisulfate process. *Sep Purif Technol.* 2013;117:18-23.
29. Rezaei Kalantary R, Jonidi Jafari A, Kakavandi B, Nasser S, Ameri A, Azari A. Adsorption and magnetic separation of lead from synthetic wastewater using carbon/iron oxide nanoparticles composite. *JMUMS.* 2014;24(113):172-183. [In persian]
30. Muthirulan P, Meenakshisundaram M, Kannan N. Beneficial role of ZnO photocatalyst supported with porous activated carbon for the mineralization of alizarin cyanin green dye in aqueous solution. *J Adv Res.* 2013;4(6):479-84.
31. Kordkandi SA, Forouzesh M. Application of full factorial design for methylene blue dye removal using heat-activated persulfate oxidation. *J Taiwan Inst Chem Eng.* 2014;45(5):2597-604.
32. Mahmoodi NM, Arami M. Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nanophotocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. B, Biol.* 2009;94(1):20-4.
33. Kuo W, Ho P. Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water. *Chemosphere.* 2001;45(1):77-83.
34. Asgari G, Seidmohammadi A, Bagheri M, Chavoshi S. Evaluating the efficiency of dye removal from textile industry wastewater using the titanium dioxide photocatalytic process under UV-LED light irradiation: A case study, Hamadan Nakh Rang Factory. *Avicenna J Clin Med.* 2017;24(2):143-51.
35. Seidmohammadi A, Asgari G, Torabi L. Removal of metronidazole using ozone activated persulfate from aqua solutions in presence of ultrasound. *JMUMS.* 2016;26(143):160-73. [In persian]
36. Amalraj A, Pius A. Photocatalytic degradation of alizarin red S and bismarck brown R using TiO₂ photocatalyst. *J Chem Appl Biochem.* 2014;1(1):1-7.
37. Behnajady M, Modirshahla N, Hamzavi R. Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *J Hazard Mater.* 2006;133(1-3):226-32.
38. Gu L, Wang J, Zou Z, Han X. Graphitic-C₃N₄-hybridized TiO₂ nanosheets with reactive {0 0 1} facets to enhance the UV-and visible-light photocatalytic activity. *J Hazard Mater.* 2014;268:216-23.