



Original Paper

## Mineralization of 198 Reactive Red Dyes by the Hybrid Advanced Oxidation Process UV/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> from Colored Wastewater Using Central Composite Design

Hasan Safari<sup>1</sup> , Morteza Kashefi ALasl (Ph.D)<sup>\*2</sup> , Mojgan Zaeimdar (Ph.D)<sup>3</sup>

Yousef Dadban Shahamat (Ph.D)<sup>4</sup> , Reza Marandi (Ph.D)<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ph.D Candidate in Environmental Pollution, Faculty of Marin Science and Technology, North Tehran Branch, Islamic Azad University Tehran, Iran. <sup>2</sup> Associate Professor, Department of Environment, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. <sup>3</sup> Assistant Professor, Department of Environment, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. <sup>4</sup> Associate Professor, Environmental Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran.

### Abstract

**Background and Objective:** The presence of many synthetic dyes in aqueous solutions can cause carcinogenesis and mutagenicity and affect human health. Reactive Red 198 is one of the types of azo dyes with complex structure, toxic, carcinogenicity, mutagenicity properties, and tolerable in the environment, which is discharged to the environment through the sewage of textile industries. This study was performed to determine the mineralization of 198 reactive red dyes by the hybrid advanced oxidation process UV/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> from colored wastewater using central composite design.

**Methods:** In this descriptive-analytical study several factors affecting on dye mineralization process including the presence of ozone gas and ultraviolet rays (UV) as well as the initial dye concentration, Ultrasound (US), contact time, pH, and hydrogen peroxide were investigated. Experimental design and optimization were performed by design of experiment software using central composite design and its optimal conditions were determined.

**Results:** The maximum dye degradation efficiency of 100% was performed under optimal conditions including initial dye concentration of 200 mg/L, reaction time of 34 minutes, hydrogen peroxide concentration of 27 mg/L and pH=9 in the presence of ozone gas flow, ultraviolet rays and ultrasonic waves. Also, the influence of factors on dye removal including ozone, UV, initial dye concentration, US, contact time, pH, and peroxide were 58.8%, 19.3%, 2.3%, 1.5%, 1.1%, 0.6 % and 0.2 % ,respectively.

**Conclusion:** UV/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> hybrid process with advantages such as performance and high speed can be recommended for wastewater treatment in various industries.

**Keywords:** Textile Industries, Water Decolorization, Reactive Red 198 dye

\*Corresponding Author: Morteza Kashefi ALasl (Ph.D), E-mail: kashafi-mo@srbiau.ac.ir

Received 10 Mar 2021

Revised 8 Sep 2021

Accepted 16 Oct 2021

Published online 12 Mar 2022

Cite this article as: Safari H, Kashefi ALasl M, Zaeimdar M, Dadban Shahamat Y, Marandi R. [Mineralization of 198 Reactive Red Dyes by the Hybrid Advanced Oxidation Process UV/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> from Colored Wastewater Using Central Composite Design]. J Gorgan Univ Med Sci. 2022; 23(4): 71-80. [Article in Persian]





## تحقیقی

# معدنی سازی رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط فرآیند اکسیداسیون تلفیقی پیشرفته از فاضلاب‌های رنگی به روش طراحی مکعب مرکزی

حسن صفری<sup>۱</sup>، دکتر مرتضی کاشفی الاصل<sup>۲\*</sup>، دکتر مژگان زعیب دار<sup>۳</sup>، دکتر یوسف دادبان شهامت<sup>۴</sup>، دکتر رضا مرندی<sup>۲</sup>  
<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری آلودگی محیط زیست، دانشکده علوم و فنون دریایی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران. <sup>۲</sup> دانشیار گروه محیط زیست، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران. <sup>۳</sup> دانشیار، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران.

## چکیده

زمینه و هدف: حضور بسیاری از رنگ‌های سنتتیک در محلول‌های آبی می‌تواند باعث سرطان‌زایی و جهش‌زایی شده و بر سلامت انسان تاثیر گذارد. راکتیو قرمز ۱۹۸ یکی از انواع رنگ‌های آزو با ساختار پیچیده، خصوصیات سمی، سرطان‌زایی، جهش‌زایی و پایدار در محیط زیست است که از طریق فاضلاب صنایع نساجی به محیط زیست تخلیه می‌شود. در این مطالعه میزان تجزیه و معدنی‌سازی رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ توسط فرایند هیبریدی UV/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> (تابش فرابنفش، اولتراسونیک، پراکسید هیدروژن و ازن) به صورت مجزا و تلفیقی بررسی گردید.

روش بررسی: در این مطالعه توصیفی - تحلیلی متغیرهای مورد مطالعه بر فرایند معدنی‌سازی رنگ شامل حضور گاز ازن و پرتوهای ماورای بنفش و نیز غلظت اولیه رنگ، اولتراسونیک، زمان تماس، pH و پراکسید هیدروژن بررسی شدند. طراحی، آنالیز و بهینه‌سازی آزمایشات توسط نرم‌افزار طراحی آزمایشات با مدل مکعب مرکزی انجام و شرایط بهینه آن مشخص گردید.

یافته‌ها: حداکثر راندمان حذف رنگ تحت شرایط بهینه شامل غلظت اولیه رنگ ۲۰۰ mg/L، زمان واکنش ۳۴ دقیقه، غلظت پراکسید هیدروژن ۲۷ mg/L و pH=۹ در شرایط حضور جریان گاز ازن، پرتوهای ماورابنفش و امواج اولتراسونیک به میزان ۱۰۰ درصد حاصل شد. همچنین درصد عوامل اثرگذار بر حذف رنگ شامل گاز ازن، UV، غلظت اولیه رنگ، US، زمان تماس، pH و پراکسید به ترتیب ۵۸/۸ درصد، ۱۹/۳ درصد، ۲/۳ درصد، ۱/۵ درصد، ۱/۱ درصد، ۰/۶ درصد و ۰/۲ درصد به دست آمدند.

نتیجه‌گیری: فرایند هیبریدی UV/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> با داشتن مزایایی از قبیل عملکرد و سرعت بالا برای تصفیه فاضلاب‌های سخت تجزیه‌پذیر و رنگی توصیه می‌شود.

واژه‌های کلیدی: صنایع نساجی، رنگ زدایی آب، رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸

\* نویسنده مسؤل: دکتر مرتضی کاشفی الاصل، پست الکترونیکی kashfi-mo@srbiau.ac.ir

نشانی: تهران، بزرگراه شهید بابایی (غرب به شرق)، خروجی حکیمیه، خیابان شهید صدوقی، بلوار شهید عباسپور، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، گروه محیط زیست  
تلفن ۷۷۰۰۹۸۰۱ الی ۷۷۰۰۹۸۳۸-۰۲۱-۷۷۰۰۹۸۴۸ شماره

وصول ۱۳۹۹/۱۲/۲۰ اصلاح نهایی ۱۴۰۰/۶/۱۷ پذیرش ۱۴۰۰/۷/۲۴ انتشار ۱۴۰۰/۱۲/۲۱

## مقدمه

تخلیه فاضلاب‌های نساجی به محیط زیست و اکوسیستم های آبی، منجر به کاهش کیفیت آب، جلوگیری از نفوذ نور به داخل اعماق آب، مختل شدن فرایند فتوسنتز، تداخل در اکولوژی آب‌های پذیرنده و از بین رفتن گیاهان می‌شود که صدمات جبران‌ناپذیری را به محیط زیست وارد می‌کند که تصفیه موثر و کارآمد آنها جزو الزامات زیست محیطی است. رنگ‌های راکتیو سولفوناته به دلیل قیمت پایین، حلالیت‌پذیری و پایداری بالا در بسیاری از صنایع نساجی استفاده می‌شوند. این رنگ‌ها ترکیباتی مقاوم به تجزیه توسط فرایندهای بیولوژیکی بوده و تحت شرایط هوای تجزیه

فاضلاب‌های رنگی مهم‌ترین معضل کارخانجات صنعت نساجی به‌شمار می‌روند. بسیاری از رنگ‌ها دارای ترکیباتی با ساختار پیچیده و خصوصیات سمی، سرطان‌زایی، جهش‌زایی، عدم قابلیت تجزیه بیولوژیک و پایدار در محیط زیست هستند که در بسیاری از صنایع از قبیل نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرند.<sup>۱</sup> سالانه بیش از ۷۰۰۰۰ تن رنگ در سراسر جهان تولید می‌شود که بخشی از آنها از طریق پساب‌های صنعتی دفع می‌شوند. حدود ۵۰ درصد رنگ‌های راکتیو مورد استفاده از طریق پساب خروجی به محیط تخلیه می‌شود.<sup>۲،۳</sup>

پراکسید هیدروژن ( $H_2O_2$ )، اشعه UV، امواج اولتراسونیک و کاتالیزور در فرایند آغاز تجزیه ازن بسیار موثر بوده و موجب بهبود و ارتقاء تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. همچنین موجب کاهش زمان ماند و در نتیجه کاهش مصرف انرژی می‌گردد.<sup>۱۴</sup> فرایندهایی نظیر فتولیز (UV) و امواج اولتراسونیک (US) به عنوان یک تکنولوژی سبز برای حذف آلاینده‌ها در آب و فاضلاب به کار رفته‌اند. در فرایند فتولیز، اشعه ماوراء بنفش طی عمل اکسیداسیون ترکیبات آلی نقش کاتالیستی دارد. یعنی با جذب انرژی اشعه به وسیله ترکیبات آلی، تغییری در اتصال با ترکیبات شیمیایی به وجود می‌آید که منجر به آمادگی آنها برای اکسیداسیون شیمیایی می‌گردد. کاربرد اشعه UV به تنهایی برای تجزیه ترکیبات سخت تجزیه پذیر کافی نیست. تاثیر امواج UV در عمق‌های زیرین محلول به شدت کاهش می‌یابد و هزینه عملیاتی را بالا می‌برد.<sup>۱۵</sup> در فرایند تجزیه توسط امواج اولتراسونیک، حفره‌زایی آکوستیک با ایجاد تغییرات شیمیایی و فیزیکی در محلول باعث کاهش آلاینده‌ها می‌شود. مکانیسم امواج اولتراسونیک در تجزیه ترکیبات آلی از طریق تولید رادیکال هیدروکسیل، تجزیه حرارتی و اثر نیروی برشی هیدرومکانیکی است. فرایند حفره زایی اولتراسونیک، به عنوان یک AOP، بدون ایجاد آلودگی ثانویه است؛ اما در تجزیه ترکیبات مقاوم به تنهایی کارآمد نیست. بنابراین استفاده از ترکیب اولتراسوند با سایر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مانند ازن زنی یکی از راه‌حل‌هایی است که مدنظر قرار گرفته است و میزان تجزیه و حذف را افزایش می‌دهند.<sup>۱۵</sup> در این مطالعه میزان تجزیه و معدنی‌سازی رنگ راکتو قرمز ۱۹۸ توسط فرایند هیبریدی  $UV/US/H_2O_2/O_3$  (تابش فرابنفش، اولتراسونیک، پراکسید هیدروژن و ازن) به صورت مجزا و تلفیقی بررسی گردید.

### روش بررسی

این مطالعه توصیفی - تحلیلی در مقیاس پایلوت در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی گلستان طی سال ۱۳۹۹ انجام شد.

این مطالعه مورد تایید (شماره ۱۵۷۵۰۵۸۷۹۶۱۰۱۶) دانشکده علوم و فنون دریایی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران قرار گرفت.

**مواد شیمیایی و دستگاه‌ها:** یدید پتاسیم، پراکسید هیدروژن، بافر دی هیدروژن سدیم فسفات، اسید سولفوریک، هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک با خلوص ۹۹/۸ درصد از شرکت مرک آلمان تهیه شد. راکتو قرمز ۱۹۸ با خلوص ۹۹ درصد از شرکت الوان (ایرن) تهیه و بدون هیچگونه ناخالصی استفاده گردید. همه محلول‌های سنتتیک مورد استفاده با آب دوبار تقطیر تهیه شدند. pH محلول توسط محلول‌های ۰/۱ نرمال اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید تنظیم شدند.

نمی‌شوند.<sup>۱۶</sup> از این رو رنگ راکتو قرمز ۱۹۸ (Reactive Red 198: RR198) که از نوع رنگ‌های آزو بوده و در ترکیب خود دارای دو گروه رایج منوکلرو تری آزین و سولفون است؛ به عنوان آلاینده انتخاب شد.

روش‌های حذف رنگ را می‌توان به سه دسته فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی تقسیم‌بندی کرد. از جمله مطالعات انجام شده برای حذف رنگ‌های راکتو، روش‌های بیولوژیکی حذف رنگ‌های نساجی، جذب سطحی رنگ توسط جاذب‌های مختلف مانند کیتوزان اصلاح شده با خاکستر فعال و مواد کربنی مزوپور،<sup>۱۷</sup> حذف رنگ توسط فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مانند تجزیه رنگ توسط فرایند تلفیقی  $UV/COP/TiO_2$ ،<sup>۱۸</sup> تجزیه سونوکاتالیستی،<sup>۱۹</sup> ازناسیون کاتالیزوری با نانوذرات تثبیت شده ZnO در حضور امواج ماورابنفش،<sup>۲</sup> اکسیداسیون فتوشیمیایی نانوذرات تثبیت شده ZnO در حضور امواج التراسونیک، فرایند تلفیقی  $UV/US/TiO_2$ ،<sup>۱۰</sup> فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته میکروالکترولیز<sup>۲</sup> است. به کارگیری هریک از روش‌ها به نوع تصفیه مورد نیاز، کیفیت آب‌های پذیرنده، استفاده مجدد، استانداردها و قوانین ملی و سایر پارامترها بستگی دارد. روش‌های بیولوژیکی قادر به حذف موثر مواد رنگزا از پساب‌های دارای رنگ نیستند. معمولاً روش‌های فیزیکی به عنوان پیش‌تصفیه روش‌های شیمیایی و بیولوژیکی مورد استفاده قرار می‌گیرند که قادر به تجزیه آلاینده‌ها نیستند و صرفاً باعث انتقال آلاینده‌ها از یک فاز به دیگر می‌شوند و باعث آلودگی ثانویه می‌شوند که مجدداً نیاز به تصفیه دارند. تصفیه پیشرفته در مواقعی استفاده می‌شود که هدف از تصفیه استفاده مجدد از پساب باشد. در نتیجه استفاده از تکنولوژی‌های نوین تصفیه، به تثبیت یا تبدیل مولکول‌های مقاوم به ترکیباتی که سازگار با محیط زیست مانند دی‌اکسید کربن و آب کمک می‌کند. در میان این روش‌ها، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Processes: AOPs) برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی حاوی ترکیبات آلی مقاوم مانند آفت‌کش‌ها، سورفاکتانت‌ها، ترکیبات رنگزا و ترکیبات دارویی مورد استفاده قرار گرفته است.<sup>۱۱</sup> فرایند ازن زنی ( $O_3$ ) یکی از فرایندهای پرکاربرد اکسیداسیون پیشرفته است که از دو طریق تجزیه مستقیم و غیرمستقیم منجر به تجزیه مواد آلی می‌شوند. در تجزیه مستقیم، مولکول‌های ازن مستقیماً به مولکول‌های آلاینده حمله نموده و به صورت انتخابی آنها را تجزیه می‌نمایند. در روش غیرمستقیم، رادیکال‌های آزاد ناشی از تخریب مولکول‌های ازن نقش اصلی تجزیه را بر عهده دارند. پتانسیل اکسیداسیون ازن و رادیکال هیدروکسیل به ترتیب ۱/۰۷ ولت و ۲/۳۳ ولت است. بنابراین رادیکال‌های هیدروکسیل نقش موثرتری در فرایند اکسیداسیون ایفا می‌کنند.<sup>۱۲</sup> حضور یک عامل اکسید کننده نظیر

رگرسیون خطی، ضریب quadratic و ضریب برهمکنش اثرات هستند.  $X_i$  و  $X_{ij}$  متغیرهای مستقل و پارامترهای تاثیرگذار بر راندمان حذف و معدنی سازی رنگ هستند.<sup>۱۶</sup>

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j$$

نتایج این مدل تاثیر پارامترهای تاثیرگذار بر راندمان حذف رنگ در قالب فاکتورهای اصلی و دوتایی و برهمکنش آنها را نشان داد. با این روش طراحی آزمایش تعداد ۲۴۰ نمونه براساس متغیرها تعریف گردید. دامنه متغیرهای عددی و اسمی در جدول های ۱ و ۲ آمده است.

متغیر عددی	کد	محدوده
غلظت اولیه رنگ (mg/L) <td>A <td>۱۰۰ - ۵۰۰</td> </td>	A <td>۱۰۰ - ۵۰۰</td>	۱۰۰ - ۵۰۰
زمان تماس (دقیقه) <td>B <td>۱۲/۵ - ۸۲/۵</td> </td>	B <td>۱۲/۵ - ۸۲/۵</td>	۱۲/۵ - ۸۲/۵
pH <td>C <td>۳ - ۱۱</td> </td>	C <td>۳ - ۱۱</td>	۳ - ۱۱
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mg/L) <td>D <td>۱۰ - ۵۰</td> </td>	D <td>۱۰ - ۵۰</td>	۱۰ - ۵۰

متغیر اسمی	کد	محدوده
US <td>E <td>بلی / خیر</td> </td>	E <td>بلی / خیر</td>	بلی / خیر
UV <td>F <td>بلی / خیر</td> </td>	F <td>بلی / خیر</td>	بلی / خیر
O <sub>3</sub> <td>G <td>بلی / خیر</td> </td>	G <td>بلی / خیر</td>	بلی / خیر

**انجام آزمایشات و آنالیز:** در این مطالعه میزان تجزیه و معدنی سازی رنگ راکتو قرمز ۱۹۸ توسط فرآیند هیبریدی UV/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> به صورت مجزا و تلفیقی بررسی گردید. بدین صورت که غلظت ۱۰۰۰ mg/L راکتو قرمز ۱۹۸ به عنوان محلول استوک ساخته شد و سایر نمونه ها از محلول استوک تهیه شدند. سپس ۵۰۰ میلی لیتر از محلول مورد نظر برداشته شد و داخل راکتور ازن زنی ریخته شد و همچنین تحت تابش UV و امواج اولتراسونیک قرار به صورت مجزا و تلفیقی گرفت و کارایی سیستم در میزان رنگ بررسی گردید. بعد از انجام واکنش و مدت زمان مشخص، حجم معینی از محلول داخل راکتور برداشته و توسط فیلتر سرنگی پلی تترا فلئورواتیلن (PTFE) (Polytetrafluoroethylene) ۰/۴۵ میکرون فیلتر شد و غلظت باقیمانده رنگ توسط دستگاه اسپکتروفتومتر سنجیده شد. آزمایشات بر اساس روش های مندرج در کتاب استانداردهای آب و فاضلاب ویرایش بیستم انجام شد.

مفروضات استفاده از مدل های رگرسیونی شامل نرمالیتی باقیمانده ها، ثبات واریانس، نبود داده های پرت و تاثیرگذار و هم خطی نبودن متغیرهای مستقل با نمودارها و آزمون های آماری مورد بررسی و تایید قرار گرفت. همبستگی هر متغیر با درصد حذف TOC با مقدار F و P تعیین شده است. مقدار بالای F و مقدار P کمتر از ۰/۰۵ بیانگر معنی دار بودن مدل رگرسیونی در سطح اطمینان ۹۵ درصد بودند. هرچه مقدار P افزایش پیدا کند؛ اعتبار عبارتهای

از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS مدل specgene ساخت کشور ژاپن در طول موج ۵۱۸ نانومتر برای اندازه گیری غلظت اولیه و نهایی راکتو رد ۹۸ استفاده گردید. از کپسول اکسیژن خلوص بالا (۹۹/۹ درصد) و یک دستگاه ازن ژنراتور مدل ODS-120 (ساخت ایران، تبریز) و با ظرفیت اسمی ۶ گرم در ساعت تولید برای تولید ازن که توسط سنگ بستر سرامیکی ازن به راکتور تزریق می گردید؛ استفاده شد. برای تعیین ظرفیت ازن زنی دستگاه ازن ژنراتور و همچنین مقدار ازن وارد شده به راکتور، گاز ازن تولید شده توسط ازن ژنراتور با استفاده از کتاب استاندارد متد اندازه گیری گردید. میزان ازن ورودی به راکتور با تغییر میزان جریان اکسیژن و بر اساس روش یدید پتاسیم به میزان ثابت ۳۳ mg/(L.min) تنظیم شد. لامپ UV مورد استفاده از نوع UV-C پلی کروماتیک ۱۲۵ وات تهیه شد. حمام اولتراسونیک (Bandelin، آلمان) با فرکانس ثابت ۲۲ KHz و توان ۱۶۰ وات به عنوان منبع امواج اولتراسونیک استفاده شد.

برای تعیین محتوای مواد آلی پساب سنتتیک از آزمایش TOC (Total Organic Carbon) استفاده گردید و برای نمونه ها به حجم ۱۰ میلی لیتر برداشت شده با تزریق ۰/۱ میلی لیتر اسید کلریدریک ۱ نرمال، مقدار NPOC تحت دمای ۸۰۰ درجه سانتی گراد کوره توسط دستگاه TOC Meter مدل Jena-C3100 ساخت کشور آلمان سنجش گردید. از pH متر مدل Hanna برای تنظیم pH استفاده شد. **راه اندازی راکتور:** راکتور مورد استفاده در این تحقیق از جنس پلکسی و مقاوم به ماده شیمیایی و به صورت استوانه با قطر ۱۰ سانتی متر و به ارتفاع ۵۰ سانتی متر ساخته شد. از آنجایی که سیستم راکتور به صورت Semi Batch طراحی شده بود؛ گاز ازن از پایین و به صورت پیوسته وارد راکتور با جریان منقطع گردید. برای جلوگیری از آلودگی ثانویه گاز ازن در هوای محیط، جریان گاز ازن پس از تماس با محلول از بالای راکتور خارج و پس از تخریب توسط دو گازشوی حاوی یدید پتاسیم (۲ درصد) خارج گردید. در بررسی اثر تابش UV و امواج اولتراسونیک بر میزان حذف و معدنی سازی رنگ، لامپ UV-C به صورت غوطه ور درون محلول و راکتور داخل حمام اولتراسونیک قرار گرفت.

**طراحی آزمایشات و مدل سازی:** بررسی میزان تاثیرگذاری و بهینه سازی متغیرها با استفاده از روش آماری و نرم افزار Expert design-11 انجام شد. میزان تجزیه رنگ RR198 با استفاده از روش سطح- پاسخ (Response Surface Methodology: RSM) و طرح مرکب مرکزی (Central Composite Design: CCD) بررسی گردید. در معادله ۱ فرمول مدل چندوجهی درجه دوم (quadratic) که برای پیش بینی نقاط بهینه به کار می رود؛ تعریف شد.<sup>۱۶</sup> در آن Y متغیر وابسته و پاسخ (راندمان حذف و معدنی سازی رنگ) است. همچنین  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$ ,  $\beta_{ij}$  به ترتیب عدد ثابت، ضریب

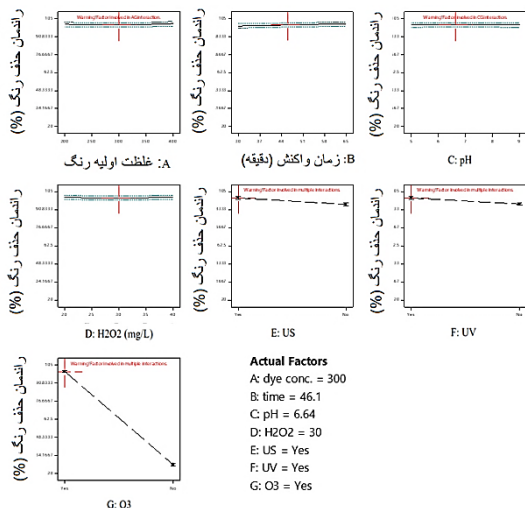
امواج US تعیین شدند که در این شرایط راندمان حذف رنگ و TOC به ترتیب ۱۰۰ درصد و ۴۰/۵ درصد تخمین زده شدند.

برای تعیین تاثیر غلظت اولیه رنگ بر فرایند تجزیه، کلیه آزمایشات اکسیداسیون در ۵ محدوده غلظت ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰، ۴۰۰ و ۵۰۰ میلی گرم در لیتر رنگ RR198 انجام شد. میزان راندمان و سرعت تجزیه با کاهش مقدار غلظت اولیه رنگ در فرایند از ناسیون افزایش یافت.

زمان ماند در کلیه آزمایشات در محدوده ۱۲/۵، ۳۰، ۴۷/۵، ۶۵ و ۸۲/۵ دقیقه تعریف گردید و روند راندمان حذف و معدنی سازی رنگ سنجش شد. زمان واکنش بر راندمان حذف رنگ معنی دار بود و با افزایش زمان واکنش راندمان افزایش یافت ( $P < 0.05$ ). افزایش زمان فرآیند حذف رنگ در بیشتر از ۳۰ دقیقه تاثیر چندانی بر راندمان حذف رنگ نداشت و ضریب تاثیر زمان واکنش به عنوان پنجمین فاکتور تاثیرگذار به ترتیب ازن، US، پرتوهای UV، غلظت اولیه رنگ معادل ۰/۳۵ بودند. تعیین کارایی شرایط مختلف اکسیداسیون تلفیقی در حذف و معدنی سازی رنگ، میزان حذف و معدنی سازی RR198 تحت شرایط مختلف بهره برداری بررسی شدند (جدول ۵).

در این تحقیق پنج سطح مختلف غلظت‌های پراکسید هیدروژن ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر بررسی گردید و تاثیر آن در روند راندمان حذف و معدنی سازی رنگ تعیین شد. عامل بهره برداری غلظت پراکسید هیدروژن بر راندمان معدنی سازی رنگ معنی دار نبود و با افزایش آن راندمان افزایش نیافت. همچنین مطابق شکل یک اثر پارامتر اصلی  $H_2O_2$  نزدیک صفر درصد تعیین شد.

تاثیر امواج اولتراسونیک (US) بر راندمان معدنی سازی رنگ معنی دار بود. ( $P < 0.05$ ) و با حضور امواج اولتراسونیک راندمان افزایش یافت. حداکثر بازدهی حذف و معدنی سازی رنگ RR198 در فرایند  $UV/O_3/US/H_2O_2$  با غلظت اولیه ۲۰۰ mg/L پس از زمان ۶۰ دقیقه معادل ۱۰۰ درصد و ۵۸/۶۶ درصد سنجش گردید.



شکل ۱: اثر فاکتورهای اصلی بر راندمان حذف رنگ در فرایند  $UV/O_3/US/H_2O_2$

مدل کمتر می‌شود. ارزیابی مدل انتخاب شده برای معدنی سازی رنگ، اهمیت و نتایج هر پارامتر و اثر متقابل آنها با استفاده از مربعات توسط ANOVA آنالیز شدند.

### یافته‌ها

نتایج حاصل از بررسی مدل‌های خطی (Linear)، دو فاکتور (2FI)، درجه دوم و مکعبی (Cubic) به منظور انتخاب بهترین مدل برای پیش‌بینی نتایج آزمایشات برای معدنی سازی رنگ در فرایند تلفیقی  $UV/US/O_3/H_2O_2$  به روش CCD در جدول ۳ و نتایج ارزیابی مدل انتخاب شده برای معدنی سازی رنگ در جدول ۴ نشان داده شده است. پارامترهای A-dye conc، B-time، E-US، F-UV و  $G-O_3$  و نیز برهم کنش‌های AG و FG دارای بیشترین اهمیت بود و عوامل  $D-H_2O_2$  و درجه دوم D2 کم اهمیت بودند.

اثر فاکتورهای اصلی بهره‌برداری بر راندمان حذف رنگ و TOC در فرایند  $UV/O_3/US/H_2O_2$  در شکل‌های ۱ و ۲ آمده است. نتایج آنالیز حذف و معدنی سازی رنگ، عوامل مختلف بهره‌برداری شامل ازن، پرتو UV، غلظت اولیه رنگ، US، زمان و pH بر راندمان حذف رنگ معنی دار بودند ( $P < 0.001$ ). اثر متغیرهای مستقل در مدل حذف رنگ RR198 در شکل یک آمده است. بیشترین راندمان حذف رنگ در حضور گاز ازن اتفاق افتاد. اثر هم‌افزایی امواج اولتراسونیک و اشعه ماوراء بنفش در این مدل ۱۰ درصد بود. افزایش زمان فرآیند حذف رنگ در بیشتر از ۳۰ دقیقه تاثیر چندانی بر راندمان حذف رنگ نداشت. افزایش مقدار پراکسید هیدروژن نیز بیش از ۲۰ میلی گرم بر لیتر در افزایش راندمان بی‌تاثیر بود. بیشترین تاثیر پارامترهای اصلی به ترتیب مربوط به ازن، US، پرتوهای UV، غلظت اولیه رنگ، زمان واکنش، pH، US و در نهایت  $H_2O_2$  بود که مقدار ضریب تاثیر آنها در حذف رنگ به ترتیب برابر ۰/۹۷، ۰/۳۵، ۰/۰۳، ۰/۰۳، ۰/۰۲ و نزدیک صفر درصد حاصل شد.

در حذف TOC، درجه اهمیت پارامترهای موثر بر فرایند به ترتیب درجه اثر شامل ازن، پرتو UV، غلظت اولیه رنگ، US، زمان و pH بودند که درصد تاثیر هر کدام به ترتیب ۵۸/۸، ۱۹/۳، ۲/۳، ۱/۵، ۱/۱ و ۰/۶ درصد به دست آمدند که البته تاثیر همه پارامترها به استثناء غلظت اولیه رنگ مستقیم بود. برای بهینه‌یابی پارامترهای بهره‌برداری در حذف و معدنی سازی رنگ با استفاده از روش سطح - پاسخ از مدل مکعب مرکزی استفاده شد.

با توجه به مطلوبیت بالای مدل برای پارامترها مطلوبیت برای حذف رنگ ۱ و برای معدنی سازی ۰/۷۴ به دست آمدند (شکل ۳).

شرایط بهینه برای حذف رنگ، غلظت اولیه رنگ، زمان واکنش و  $H_2O_2$  و pH به ترتیب ۲۰۰ میلی گرم در لیتر، ۳۴ دقیقه، ۲۷ میلی گرم در لیتر و در شرایط حضور جریان گاز ازن، پرتوهای UV و

جدول ۲: مدل پیشنهادی برای حذف TOC و پارامترهای آماری هر مدل

منبع	رگرسیون پیش بینی شده	رگرسیون تطابق یافته	فقدان تناسب
مدل طراحی	۰/۸۷۶۱	۰/۹۴۰۸	<۰/۰۰۰۱
خطی Linear	۰/۷۴۹۸	۰/۷۵۹۸	<۰/۰۰۰۱
2FI تداخلی	۰/۸۰۳۲	۰/۸۲۹۲	<۰/۰۰۰۱
Quadratic * درجه دوم	۰/۸۳۸۱	۰/۸۶۵۵	<۰/۰۰۰۱
Cubic مکعبی یا درجه سوم	۰/۸۴۳۳	۰/۹۱۱۴	<۰/۰۰۰۱

\* پیشنهاد شده

جدول ۴: نتایج آنالیز ANOVA

مینا	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	ضریب تاثیر	P-value
Model	۳۳۶۳۸/۹۹	۳۲	۱۰۵۱/۲۲	۴۹۱/۰۵	۰/۳	<۰/۰۰۰۱ *
A-dye conc.	۷۸۵/۴۸	۱	۷۸۵/۴۸	۳۶/۶۵	۲/۳	<۰/۰۰۰۱ *
B-time	۳۷۹/۸۶	۱	۳۷۹/۸۶	۱۷/۷۲	۱/۱	<۰/۰۰۰۱ *
C-pH	۱۹۲/۷۴	۱	۱۹۲/۷۴	۸/۹۹	۰/۶	۰/۰۰۳ *
D-H2O2	۷۸/۰۵	۱	۷۸/۰۵	۳/۶۴	۰/۲	۰/۰۵۷۷
E-US	۵۳۳/۱۵	۱	۵۳۳/۱۵	۲۴/۸۸	۱/۵	<۰/۰۰۰۱ *
F-UV	۶۷۱۸/۷۹	۱	۶۷۱۸/۷۹	۳۱۳/۴۸	۱۹/۳	<۰/۰۰۰۱ *
G-O3	۲۰۵۰۷/۹۵	۱	۲۰۵۰۷/۹۵	۹۵۶/۸۴	۵۸/۸	<۰/۰۰۰۱ *
AB	۷۲/۲۲	۱	۷۲/۲۲	۳/۳۷	۰/۲	۰/۰۷۶۸
AC	۹/۳۶	۱	۹/۳۶	۰/۴۳۶۵	۰/۰	۰/۵۰۹۵
AD	۰/۳۴۱۵	۱	۰/۳۴۱۵	۰/۰۱۵۹	۰/۰	۰/۸۹۹۷
AE	۱۱۱/۳	۱	۱۱۱/۳	۵/۱۹	۰/۳	۰/۰۲۳۷
AF	۶۸/۱۵	۱	۶۸/۱۵	۳/۱۸	۰/۲	۰/۰۷۶
AG	۱۰۷۲/۸۴	۱	۱۰۷۲/۸۴	۵۰/۰۶	۳/۱	<۰/۰۰۰۱ *
BC	۱۲۷/۴۱	۱	۱۲۷/۴۱	۵/۹۴	۰/۴	۰/۰۱۵۶ *
BD	۹۱/۶۷	۱	۹۱/۶۷	۴/۲۸	۰/۳	۰/۰۳۹۹ *
BE	۳۳۰/۶۹	۱	۳۳۰/۶۹	۱۵/۴۳	۰/۹	۰/۰۰۰۱ *
BF	۱۲/۳۳	۱	۱۲/۳۳	۰/۵۷۵۴	۰/۰	۰/۴۴۹
BG	۲۴/۰۴	۱	۲۴/۰۴	۱/۱۲	۰/۱	۰/۲۹۰۸
CD	۱۶/۴۷	۱	۱۶/۴۷	۰/۷۶۸۴	۰/۰	۰/۳۸۱۷
CE	۳۹/۵۹	۱	۳۹/۵۹	۱/۸۵	۰/۱	۰/۱۷۵۶
CF	۷۹/۱۵	۱	۷۹/۱۵	۳/۶۹	۰/۲	۰/۰۵۶
CG	۱۹۴/۲۸	۱	۱۹۴/۲۸	۹/۰۶	۰/۶	۰/۰۰۲۹
DE	۳/۱۷	۱	۳/۱۷	۰/۱۴۷۸	۰/۰	۰/۷۰۱
DF	۸۳/۶۳	۱	۸۳/۶۳	۳/۹	۰/۲	۰/۰۴۹۶ *
DG	۵۷/۶۳	۱	۵۷/۶۳	۲/۶۹	۰/۲	۰/۱۰۲۶
EF	۵/۷۸	۱	۵/۷۸	۰/۲۶۹۷	۰/۰	۰/۶۰۴۱
EG	۲۴/۷۸	۱	۲۴/۷۸	۱/۱۶	۰/۱	۰/۲۸۳۵
FG	۷۱۱/۹۷	۱	۷۱۱/۹۷	۳۳/۲۲	۰/۲	<۰/۰۰۰۱ *
A <sup>2</sup>	۶۷۸/۹۸	۱	۶۷۸/۹۸	۳۱/۶۸	۱/۹	<۰/۰۰۰۱ *
B <sup>2</sup>	۲۶۱/۹۴	۱	۲۶۱/۹۴	۱۲/۲۲	۰/۸	۰/۰۰۰۶ *
C <sup>2</sup>	۵۵۱/۱۷	۱	۵۵۱/۱۷	۲۵/۷۲	۱/۶	<۰/۰۰۰۱ *
D <sup>2</sup>	۱۳/۱۱	۱	۱۳/۱۱	۰/۶۱۱۵	۰/۰	۰/۴۳۵۱
Residual	۴۴۳۶/۶۳	۲۰۷	۲۱/۴۳		۱۰۰	
Lack of Fit	۴۴۲۷/۸۹	۱۶۷	۲۶/۵۱	۱۲۱/۲۳		۰/۰۹۰۱
Pure Error	۸/۷۵	۴۰	۰/۲۱۸۷			
Cor Total	۳۸۰۷۵/۶۲	۲۳۹				

میانگین و انحراف معیار  $118/51 \pm 4/63$ ، ضریب تغییرات ۰/۲۵/۱، PRESS  $6165/71$ ، ضریب رگرسیون  $0/8825$ ، رگرسیون تطابق یافته  $0/8655$ ، رگرسیون پیش بینی شده  $0/8381$  و دقت مناسب  $29/1014$  تعیین شدند. \* مقادیر معنی دار: کمتر از  $0/05$

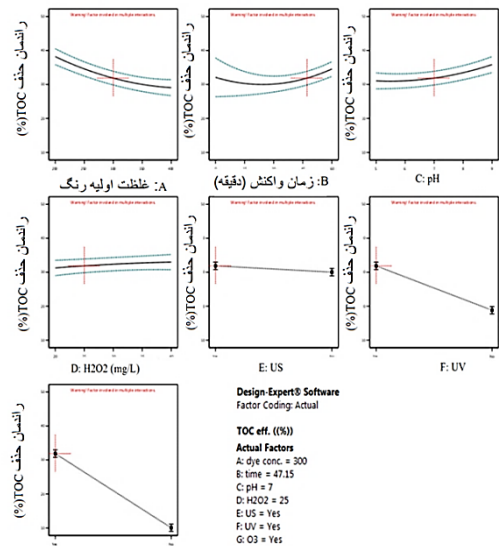
جدول ۵: میزان حذف و معدنی سازی رنگ تحت شرایط مختلف بهره برداری

متغیرها	۱	۲	۳	۴	۵	۶	۷	۸
US	خیر	بله	خیر	بله	خیر	بله	خیر	بله
UV	خیر	خیر	بله	بله	خیر	خیر	بله	بله
O3	بله	بله	بله	بله	خیر	خیر	خیر	خیر
راندمان حذف رنگ	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۱۸/۸۱	۳۱/۲۵	۲۴/۴۹	۴۶/۸۹
راندمان حذف TOC	۵۵/۸۵	۵۸/۳۵	۵۶/۷۸	۵۸/۶۶	۳۱/۶۶	۳۵/۴۴	۲۵/۷۰	۲۸/۸۷

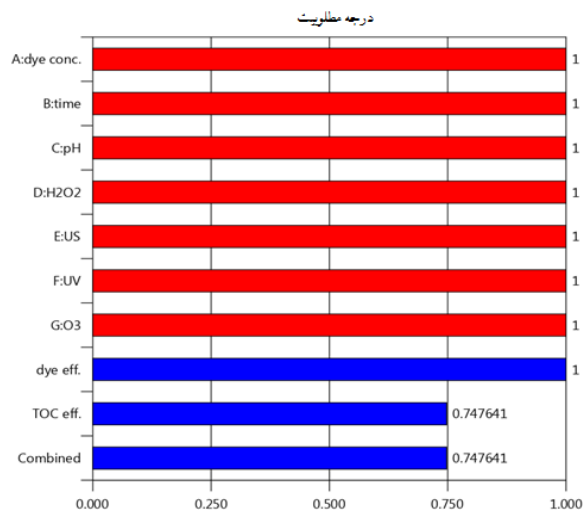
چشمگیری در راندمان حذف رنگ نشان داد. به طوری که حتی در حضور تمام عوامل اکسید کننده، اما بدون حضور ازن راندمان حذف پایین است. حضور گاز ازن به حدی موثر بود که حتی در عدم حضور اشعه UV و US باز هم سیستم کارایی زیادی در تجزیه رنگ داشت؛ اما به طور کلی در مقایسه بهترین عملکرد سیستم‌های مختلف تصفیه فرایند اکسیداسیون، کاربرد همه پارامترها بیشترین راندمان را در حذف رنگ و معدنی سازی آن داشت. علت آن نیز تاثیر سینرژیستی عوامل افزایش دهنده UV، US، و پراکسید هیدروژن در تلفیق با ازناسیون برای تولید رادیکال هیدروکسیل است. در بررسی تاثیر غلظت اولیه رنگ میزان راندمان و سرعت تجزیه با کاهش مقدار غلظت اولیه رنگ در فرایند ازناسیون افزایش یافت. در شرایط ثابت کمترین راندمان حذف رنگ در غلظت‌های بالای آن اتفاق می افتد. نسبت کم گروه‌های عامل اکسیژن دار فعالی که در فرایند  $UV/O_3/US/H_2O_2$  تشکیل می شود؛ به تعداد ملکول‌های رنگ در غلظت بالای آن است. این موضوع توسط سایر مطالعات مشابه نیز اتفاق افتاده است.<sup>۱۷</sup>

در این مطالعه با افزایش pH راندمان معدنی سازی افزایش یافت. به طور کلی pH اولیه محلول یکی از مهم ترین پارامترهای تاثیر گذار در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته برای تجزیه ترکیبات آلی موجود در فاضلاب است. در فرایند ازن زنی در شرایط اسیدی، ازن به صورت مستقیم به بخش خاصی از ترکیبات آلی که دارای حلقه‌های آروماتیک با پیوندهای دوگانه کربن (C=C) است؛ حمله نموده و آنها را به محصولات نهایی مانند آلدیدها و اسید کربوکسیل تبدیل می کنند. همچنین در pH پایین غلظت بالای پروتون (H+) که تمایل زیادی به ترکیب با آنیون‌های هیدروکسیل دارد؛ مانع تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل می شود. با افزایش pH و به نبال آن افزایش غلظت OH- به عنوان آغازگر تجزیه ازن، سرعت تجزیه ازن افزایش یافته و این امر منجر به شکل گیری گونه‌های رادیکال حاوی اکسیژن و اکسید کننده‌های ثانویه بسیار قوی و فعال تر از ملکول ازن، نظیر یون‌های سوپراکسید (O<sub>2</sub>-)، رادیکال HO<sub>2</sub> و رادیکال‌های OH می شود.<sup>۱۸</sup> به عبارت دیگر با افزایش pH که از مهم ترین عوامل تجزیه خودبخودی ازن در آب‌ها تولید رادیکال هیدروکسیل (OH) است؛ به عنوان آغازگر و پیش برنده واکنش تجزیه ازن مطرح است. بنابراین با افزایش pH و افزایش یون هیدروکساید، مقدار تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در اثر ازن زنی افزایش یافته و در نتیجه تجزیه ازن نیز افزایش خواهد یافت. این رادیکال‌ها قدرت اکسید کنندگی بالایی داشته و ترکیبات آلی را تجزیه نموده و به ترکیبات معدنی نظیر CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O تبدیل می نماید.<sup>۱۸</sup>

با افزایش زمان واکنش روند افزایشی راندمان حذف با افزایش pH تا حدودی کاهش یافت. شاید به این علت که در محیط اسیدی با



شکل ۲: اثر فاکتورهای اصلی بر راندمان حذف TOC در فرایند UV/O<sub>3</sub>/US/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



شکل ۳: درجه مطلوبیت بهینه یابی پارامترهای بهره برداری در حذف و معدنی سازی رنگ

## بحث

با توجه به نتایج این مطالعه، جمله‌های خطی A-dye conc.، B-time، E-US، F-UV، G-O<sub>3</sub> و جمله‌های برهم کنش AG و FG دارای بیشترین اهمیت و جمله‌های خطی D-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و جمله درجه دوم D<sub>2</sub> اهمیت کم داشتند. میزان شاخص عدم برازش برابر با ۴۴۲۷/۸۹، حاکی از آن بود که نسبت معنی داری بین عدم برازش و مقدار خطای خالص وجود نداشت. براساس نتایج این مطالعه، ضریب R<sup>2</sup> بزرگ تر از ۰/۸۸ به دست آمد که نشان داد مدل از دقت قابل قبولی برخوردار است. همچنین مجذور مربعات پیش بینی شده ۰/۸۶ و مجذور مربعات اصلاح شده ۰/۸۳ به دست آمد که نزدیکی این اعداد به ۱ و اختلاف کم بین این دو به مقدار کمتر از ۰/۰۳ نشان دهنده سازگاری بالای نتایج واقعی آزمایشگاهی با نتایج پیش بینی شده به وسیله مدل است. حضور گاز ازن افزایش

بعضی از تحقیقات مشابه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به نقش مستقیم و موثر حضور و غلظت پراکسید هیدروژن در حذف و معدنی سازی رنگ‌ها به همراه ازناسیون اشاره شده است.<sup>۲۲-۲۰</sup>

در فرایند معدنی سازی رنگ، US به عنوان ششمین پارامتر موثر بر فرایند اکسیداسیون معرفی شد و مقدار تاثیر آن بر راندمان معدنی سازی ۱/۵ درصد محاسبه گردید. به طور کلی در تحقیقات مشابه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به نقش حضور امواج اولتراسونیک در حذف و معدنی سازی رنگ‌ها به همراه ازناسیون اشاره شده است.<sup>۲۳</sup> هنگام استفاده از اولتراسونیک، سونولیز مولکول‌های آب و در صورت وجود مولکول اکسیژن با ایجاد تجزیه حرارتی، باعث ایجاد گونه‌های مختلف واکنشی مانند OH، H و رادیکال‌های هیدروپروکسید (OOH) می‌شوند که قدرت تجزیه کنندگی بالایی دارند. مطالعات متعددی تاثیر امواج اولتراسوند بر تجزیه و تخریب آلاینده‌ها در فاضلاب را نشان می‌دهند.<sup>۲۴،۲۳</sup> با این وجود، امواج اولتراسوند به تنهایی قادر به تامین پتانسیل کافی برای تجزیه و تخریب آلاینده نیستند.

در مطالعه حاضر پرتوهای ماورای بنفش (UV) بر راندمان حذف رنگ موثر و معنی دار بود و با حضور پرتوهای ماورای بنفش، راندمان افزایش یافت. در فرایند معدنی سازی رنگ، UV به عنوان سومین پارامتر موثر بر راندمان معدنی سازی فرایند اکسیداسیون معرفی و مقدار تاثیر آن ۱۹ درصد محاسبه شد. در تحقیقات مشابه نیز به نقش افزایشده و سینترژیستی پرتوهای UV در تلفیق با ازناسیون در حذف و معدنی سازی رنگ‌ها اشاره شده است.<sup>۱</sup>

در بسیاری از مطالعات غلظت بالاتر از حد بهینه ازن به عنوان بدام‌انداز رادیکال‌های هیدروکسیل عمل کرده و سبب کاهش راندمان حذف ماده آلی می‌گردد. هر چند در تحقیقات مشابه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به نقش حضور و افزایش غلظت ازن در حذف و معدنی سازی رنگ‌ها اشاره شده است.<sup>۲</sup> مطابق نتایج مطالعه حاضر گاز ازن بر راندمان حذف رنگ موثر و معنی دار بود با حضور گاز ازن، راندمان افزایش می‌یابد. کاربرد ازن در تصفیه فاضلاب به عنوان یک فرایند تکمیلی و اساساً برای افزایش قابلیت تجزیه پذیری و کاهش سمیت ترکیبات سخت تجزیه پذیر مطرح است. رادیکال‌های آزاد شکل گرفته در طول فرایند تجزیه ازن (OH، HO<sub>2</sub>) از قدرت اکسیداسیون بسیار بالایی برخوردار هستند. از این رو انتظار می‌رود که فرایند ازن زنی قابلیت اکسیداسیون مولکول‌های آلی سخت تجزیه پذیر و تبدیل آن به مولکول‌های کوچک‌تر و قابل تجزیه بیولوژیکی داشته باشد. به علاوه می‌توان با افزودن دیگر اکسیدکننده‌ها (مانند یون هیدروکسید-OH یا پروکسید هیدروژن) نرخ تجزیه ازن و تولید رادیکال‌های آزاد OH را

افزایش زمان واکنش یون های OH در طول فرایند مصرف می‌شوند و با افزایش زمان تماس اسیدیته محلول افزایش می‌یابد؛ بنابراین در زمان‌های تماس بالاتر تاثیر pH اولیه محلول بر راندمان حذف تا حدودی کاهش می‌یابد.

در pH اسیدی ملکول‌های ازن تمایل به ماندن در حالت ملکولی خود دارند و رنگ را به صورت انتخابی و از طریق اکسیداسیون مستقیم انجام می‌دهند. مسیر اکسیداسیون غیرمستقیم در صورت تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل از تجزیه ازن در pH های بالا اتفاق می‌افتد. به طوری که نتایج مدل تاثیر pH بر میزان راندمان حذف رنگ نشان می‌دهد؛ بیشترین راندمان حذف رنگ در فرایند اکسیداسیون تلفیقی در شرایط قلیایی است و روند آن با افزایش pH، افزایشی است که می‌تواند مربوط به اثر pH بر ضریب انتقال ازن از فاز گازی به فاز مایع، افزایش میزان تجزیه ازن و افزایش رادیکال‌های فعال در اثر افزایش میزان آنیون‌های OH باشد که دارای پتانسیل اکسیداسیون (E<sub>o</sub>=۲/۸) بالاتری نسبت به ازن (E<sub>o</sub>=۲/۱) هستند. زیرا همان‌طور که قبلاً به آن اشاره شد؛ رادیکال‌های هیدروکسیل پتانسیل اکسیداسیون بیشتری (۱/۳۴ برابر) نسبت به ازن دارند و سبب حذف موثر رنگ می‌گردند.<sup>۱۸،۱۷</sup> این نتایج و تحلیل در سایر مطالعات حذف رنگ‌های آزو نیز صورت گرفته است. بیشترین راندمان حذف رنگ در فرایند اکسیداسیون تلفیقی، در pH=۹ معادل ۱۰۰ درصد بود. در مطالعه Zhao و همکاران با افزایش pH از ۳ به ۱۱، در فرایند ازن زنی کاتالیزوری با کریستال‌های منگنز، راندمان حذف نیتروبنزن افزایش یافت.<sup>۱۹</sup> از طرفی بعضی مطالعات کاهش معدنی سازی ترکیبات آلی را در ازناسیون کاتالیزوری با کاتالیست‌های Mn-Ce-O با افزایش pH از ۳ به ۱۰ گزارش کرده‌اند.<sup>۲۰</sup> همچنین گزارش شده مناسب‌ترین pH برای رنگ‌زدایی و معدنی سازی یک رنگ آزو در COP با نانوذرات اکسید منیزیوم در شرایط قلیایی و pH بالای ۸ است.<sup>۵</sup>

بنابراین pH محلول بر تجزیه آلاینده در COP موثر بوده و بستگی به هم ساختار و نوع ترکیبات آلاینده و هم ویژگی‌های آلاینده دارد. از این رو انتخاب مناسب‌ترین pH برای COP بر اساس شرایط ویژه هر آزمایش تعیین می‌شود.

پراکسید هیدروژن یک اکسیدکننده ایمن و کارآمد با کاربری آسان است؛ اما از آنجا که پروکسید هیدروژن به تنهایی اکسیدکننده خوبی برای بسیاری از آلاینده‌های آلی نیست؛ بایستی به صورت ترکیبی با موادی مانند نمک‌های فلزی، ازن یا اشعه UV مورد استفاده قرار گیرد تا کارائی تجزیه مواد به سطح مورد نظر افزایش یابد. از طرفی در بسیاری از مطالعات غلظت بالاتر از حد بهینه پراکسید هیدروژن به عنوان بدام‌انداز رادیکال‌های هیدروکسیل عمل کرده و سبب کاهش راندمان حذف ماده آلی می‌گردد. هر چند در

بیشترین میزان تجزیه اورتوتولون به ترتیب در فرایندهای  $O_3$ ،  $UV/O_3$ ،  $O_3/H_2O_2$  و  $UV/O_3/H_2O_2$  به مقدار ۱۰۰ درصد، ۹۷/۵ درصد، ۸۹/۵ درصد و ۸۵/۵ درصد حاصل شد.<sup>۲۶</sup>

در مطالعه زنگنه و همکاران در کرمانشاه فتواکسیداسیون فاضلاب صنعتی آلکیل بنزن خطی (LAB) بررسی شد. تجزیه و تحلیل فرایند با تغییر دو متغیر مستقل عددی شامل pH اولیه ۳ تا ۱۱، غلظت اولیه صفر تا ۲۰ میلی مول  $H_2O_2$  و دو فاکتور طبقه‌ای (تابش  $UV$  و  $O_3$ ) توسط CCD و با استفاده از روش RSM انجام گردید. تحت شرایط بهینه شامل pH ۷، زمان تماس ۱۸۰ دقیقه و غلظت ۱۰۰ میلی مول  $H_2O_2$  به ترتیب ۵۸ درصد، ۵۳ درصد، ۵۱ درصد و ۴۹ درصد از کل COD توسط فرایندهای  $UV/H_2O_2/O_3$ ،  $H_2O_2/O_3$ ،  $UV/O_3$  و  $UV/H_2O_2$  حذف گردید. همچنین افزایش قابل ملاحظه‌ای در نسبت BOD5/COD به میزان ۰/۴۶، ۰/۵۱، ۰/۵۳ و ۰/۵۵ به ترتیب برای فرایندهای ترکیبی  $UV/H_2O_2/O_3$ ،  $UV/O_3$ ،  $H_2O_2/O_3$  و  $UV/H_2O_2/O_3$  به دست آمد.<sup>۱۱</sup>

اصولاً کارایی فرایند ازن زنی در محیط‌های خنثی و اسیدی کم است؛ اما در این مطالعه کاربرد اکسیدکننده‌ها باعث شد که حتی در محیط‌های خنثی و تقریباً اسیدی نیز کارایی فرایند در حذف رنگ زیاد باشد. چون حضور اکسیدکننده‌ها باعث تجزیه مولکول‌های ازن به رادیکال هیدروکسیل می‌شود و زمان واکنش را نیز کاهش می‌دهد. بنابراین تلفیق فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته اگرچه هزینه فرایند را گاهاً افزایش می‌دهد؛ اما می‌تواند ترکیبات سخت تجزیه‌پذیر را با سرعت زیاد تجزیه نماید. عدم باقیمانده لجن سمی هم از مزایای این فرایند است. در نتیجه می‌تواند برای تصفیه فاضلاب صنایع پیشنهاد شود.

### نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که ازن،  $UV$ ،  $US$ ،  $UV$ ، غلظت اولیه رنگ، pH و  $H_2O_2$  به ترتیب موثرترین پارامترهای فرایند اکسیداسیون تلفیقی پیشرفته بودند. کاربرد ازن در ترکیب با سایر اکسیدکننده‌ها به‌طور چشمگیری راندمان حذف رنگ را افزایش داد. به طوری که مقدار راندمان فرآیند  $UV/O_3/US/H_2O_2$  در حذف رنگ RR198 برای غلظت‌های مختلف اولیه رنگ و در زمان ۳۰ دقیقه با pH ۶/۷ به میزان ۱۰۰ درصد حاصل شد. این در حالی است که در فرآیند  $US/H_2O_2$  میزان راندمان حذف رنگ RR198 در غلظت ۲۰۰ تا ۴۰۰ میلی گرم در لیتر در انتهای زمان ۴۷/۵ دقیقه و pH ۷ تنها به میزان ۱۰ درصد بود.

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان‌نامه (شماره ۱۶۲۳۴۸۱۵۶) آقای حسن صفری برای اخذ درجه دکتری در رشته آلودگی محیط زیست از دانشکده علوم و فنون دریایی دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران

بهبود بخشید. مکانیسم تجزیه ازن در فاضلاب به صورت یک فرایند زنجیره‌ای است.

حداکثر بازدهی حذف و معدنی‌سازی رنگ RR198 در فرایند  $UV/O_3/US/H_2O_2$  با غلظت اولیه ۲۰۰ mg/L پس از زمان ۶۰ دقیقه معادل ۱۰۰ و ۵۸/۶۶ درصد سنجش گردید. علت آن نیز عوامل افزاینده پارامترهای بهره‌بردار  $UV$ ،  $US$  و پراکسید هیدروژن در تلفیق با ازناسیون برای تولید رادیکال هیدروکسیل است. همچنین کمترین راندمان مربوط به فرایند استفاده تنها از پراکسید هیدروژن ۴۰ mg/L معادل ۳/۸ و ۶/۲ به ترتیب برای حذف رنگ و TOC گزارش شد.

در مطالعه Kapa و همکاران در لهستان برای حذف سیانید از آب توسط ازن و پروکسید هیدروژن، سیستم در pH قلیایی نتایج قابل قبولی داشت. حذف سیانید با اکسیداسیون غیرمستقیم توسط رادیکال‌های هیدروکسیل از اکسیداسیون مستقیم به‌وسیله ازن موفقیت‌آمیزتر بود. در سیستم  $O_3/H_2O_2$  که اساس آن تولید رادیکال‌های هیدروکسیل است؛ به اکسیداسیون ترکیبات آلی کمک می‌کند.<sup>۱۲</sup>

در مطالعه مصطفایی و همکاران دو روش اکسیداسیون پیشرفته  $O_3/H_2O_2/UV$  و  $O_3/UV$  در تصفیه شیرابه زباله شهری مقایسه شد و روش  $O_3/UV$  نسبت به روش  $H_2O_2/UV$  موثرتر عمل نمود. این برتری در حذف BOD5، COD و حذف رنگ دیده می‌شود. همچنین روش  $O_3/UV$  می‌تواند تجزیه‌پذیری بیولوژیکی شیرابه را افزایش دهد و از اینرو می‌تواند به عنوان پیش تصفیه‌ای برای تصفیه بیولوژیکی شیرابه استفاده شود.<sup>۲۵</sup>

در مطالعه Mehrabani-Zeinabad و همکاران در کانادا، میزان تجزیه سولفولان در آب‌های زیرزمینی آلوده در یک فتوراکتور با گردش مجدد، با استفاده از روش‌های مختلف اکسیداسیون شامل  $UV/O_3$ ،  $O_3/H_2O_2$  و  $UV/H_2O_2$  با در نظر گرفتن شرایط عملیاتی، از جمله سرعت جریان، غلظت اولیه سولفولان و نسبت اکسیدان‌های مختلف بررسی شد. نتایج نشان داد اگرچه میزان حذف سولفولان برای فرایندهای  $UV/H_2O_2$  و  $UV/O_3/H_2O_2$  مشابه است؛ اما میزان حذف TOC به طور قابل توجهی متفاوت بود. آنها ثابت نمودند ترکیبی از اکسیدان‌ها سیستم کارآمدتری را برای معدنی‌سازی ارایه می‌دهد. در آب حاوی ۱۰۰ میلی گرم در لیتر سولفولان طی مدت ۴ ساعت، بیش از ۹۹/۵ درصد معدنی‌سازی توسط فرایند هیبریدی  $UV/O_3/H_2O_2$  رخ داد که به عنوان کارآمدترین فرآیند بود.<sup>۱۷</sup>

در مطالعه شکری و همکاران در اراک کارایی فرایندهای  $O_3$ ،  $UV/O_3$ ،  $O_3/H_2O_2$  و  $UV/O_3/H_2O_2$  در میزان تجزیه اورتوتولون سمی از فاضلاب صنعت پتروشیمی بررسی شد. تحت شرایط قلیایی و در مدت زمان ۴۰ دقیقه با دوز ازن ورودی ۰/۵ لیتر بر دقیقه،

این مطالعه را امکان پذیر نمودند؛ سپاسگزاری می نمایم.

شمال بود. بدین وسیله از مراکز و افرادی که با همکاری خود، انجام

## References

- Mahdizadeh H, Nasiri A, Gharaghani MA, Yazdanpanah G. Hybrid UV/COP advanced oxidation process using ZnO as a catalyst immobilized on a stone surface for degradation of acid red 18 dye. *MethodsX*. 2020 Oct; 7: 101118. DOI: 10.1016/j.mex.2020.101118
- Malakootian M, Smith Jr A, Amiri Gharaghani M, Mahdizadeh H, Nasiri A, Yazdanpanah G. Decoloration of textile Acid Red 18 dye by hybrid UV/COP advanced oxidation process using ZnO as a catalyst immobilized on a stone surface. *Desalination Water Treat*. 2020; 182: 385-94. DOI: 10.5004/dwt.2020.25216
- Arshad R, Bokhari TH, Javed T, Bhatti IA, Rasheed S, Iqbal M, et al. Degradation product distribution of Reactive Red-147 dye treated by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> advanced oxidation process. *J Mater Res Technol*. 2020; 9(3): 3168-78. DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.01.062
- Al Arni S, Ghareba S, Solisio C, Palma MSA, Converti A. Methods of Reactive Red 141 Dye Decolorization, Treatment, and Removal from Industrial Wastewaters: A Critical Review. *Environ Eng Sci*. 2021 Jul; 38(7): 577-91. DOI: 10.1089/ees.2020.0338
- Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. *Chem Eng J*. 2009 Oct; 152(1): 1-7. DOI: 10.1016/j.ccej.2009.03.014
- Kyzas GZ, Bikiaris DN, Mitropoulos AC. Chitosan adsorbents for dye removal: a review. *Polym Int*. 2017 Dec; 66(12): 1800-11. DOI: 10.1002/pi.5467
- Astuti W, Chafidz A, Wahyuni ET, Prasetya A, Bendiyasa IM, Abasaed AE. Methyl violet dye removal using coal fly ash (CFA) as a dual sites adsorbent. *J Environ Chem Eng*. 2019 Oct; 7(5): 103262. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103262
- Kim SJ, Kim SC, Seo SG, Lee DJ, Lee H, Park SH, et al. Photocatalyzed destruction of organic dyes using microwave/UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> oxidation system. *Catalysis Today*. 2011 Apr; 164(1): 384-90. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.10.025
- Mohammed IA, Jawad AH, Abdulhameed AS, Mastuli MS. Physicochemical modification of chitosan with fly ash and tripolyphosphate for removal of reactive red 120 dye: Statistical optimization and mechanism study. *Int J Biol Macromol*. 2020 Oct; 161: 503-13. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.06.069
- Wu CH, Yu CH. Effects of TiO<sub>2</sub> dosage, pH and temperature on decolorization of C.I. Reactive Red 2 in a UV/US/TiO<sub>2</sub> system. *J Hazard Mater*. 2009 Sep 30; 169(1-3): 1179-83. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.04.064
- Zangeneh H, Zinatizadeh AAL, Feizy M. A comparative study on the performance of different advanced oxidation processes (UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) treating linear alkyl benzene (LAB) production plant's wastewater. *J Ind Eng Chem*. 2014 Jul; 20(4): 1453-61. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.07.031
- Kepa U, Stanczyk-Mazanek E, Stepniak L. The use of the advanced oxidation process in the ozone + hydrogen peroxide system for the removal of cyanide from water. *Desalination*. 2008 Mar; 223(1-3): 187-93. DOI: 10.1016/j.desal.2007.01.215
- Mokhtarani N, Yasrobi SY, Ganjidoust H. Optimization of Ozonation Process for a Composting Leachate-Contaminated Soils Treatment Using Response Surface Method. *Ozone: Science & Engineering*. 2015; 37(3): 279-86. DOI: 10.1080/01919512.2014.999909
- Huang Y, Luo M, Xu Z, Zhang D, Li L. Catalytic ozonation of organic contaminants in petrochemical wastewater with iron-nickel foam as catalyst. *SepPurif Technol*. 2019 Mar; 211: 269-78. DOI: 10.1016/j.seppur.2018.09.080
- Fung PC, Sin KM, Tsui SM. Decolorisation and degradation kinetics of reactive dye wastewater by a UV/ultrasonic/peroxide system. *J Soc Dyes Colorist*. 2000 May. 116: 170-73. DOI: 10.1111/j.1478-4408.2000.tb00036.x
- Mahdizadeh H, Malakootian M. Optimization of ciprofloxacin removal from aqueous solutions by a novel semi-fluid Fe/charcoal micro-electrolysis reactor using response surface methodology. *Process Saf Environ Prot*. 2019 Mar; 123: 299-308. DOI: 10.1016/j.psep.2019.01.024
- Mehrabani-Zeinabad M, Yu L, Achari G, Langford CH. Mineralisation of sulfolane by UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in a tubular reactor. *J Environ Eng Sci*. 2016 Jun; 11(2): 44-51. DOI: 10.1680/jenes.16.00014
- Dadban Shahamat Y, Sadeghi M, Shahryari A, Okhovat N, Bahrami Asl F, Baneshi MM. Heterogeneous catalytic ozonation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution by magnetic carbonaceous nanocomposite: catalytic activity and mechanism. *Desalination Water Treat*. 2016; 57(43): 20447-56. DOI: 10.1080/19443994.2015.1115372
- Zhao L, Ma J, Sun ZZ, Zhai X. Catalytic ozonation for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution by ceramic honeycomb-supported manganese. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008 Sep; 83(3): 256-64.
- Tizaoui C, Bouselmi L, Mansouri L, Ghrabi A. Landfill leachate treatment with ozone and ozone/hydrogen peroxide systems. *J Hazard Mater*. 2007 Feb; 140(1-2): 316-24. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.09.023
- Sun J, Yan X, Lv K, Sun S, Deng K, Du D. Photocatalytic degradation pathway for azo dye in TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>3</sub> system: Hydroxyl radical versus hole. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2013 Feb; 367: 31-37. DOI: 10.1016/j.molcata.2012.10.020
- Shu HY, Chang MC. 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 Apr; 65(1): 25-31. DOI: 10.1016/j.dyepig.2004.06.014
- Xiong Z, Cheng X, Sun D. Pretreatment of heterocyclic pesticide wastewater using ultrasonic/ozone combined process. *J Environ Sci*. 2011 May; 23(5): 725-30. DOI: 10.1016/S1001-0742(10)60465-2
- Yazdani M, Najafpoor A, Dehghan A, Alidadi H, Dankoob M, Zangi R, et al. [Performance evaluation of combined Ultrasonic/UV process in Removal of Tetracycline Antibiotic from Aqueous Solutions using Response surface Methodology]. *J Res. Environ Health*. 2017; 3(1): 11-20. DOI: 10.22038/jreh.2017.23423.1148 [Article in Persian]
- Mostafaei GR, Dehghani R, Hasanzadeh M, Mousavi SGA. [A comparison between advanced O<sub>3</sub>/UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV oxidation processes for the treatment of municipal solid waste leachate]. *Feyz*. 2012; 16(1): 71-78. [Article in Persian]
- Shokri A, Mahanpoor K, Soodbar D. Degradation of Ortho-Toluidine in petrochemical wastewater by ozonation, UV/O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Desalination and Water Treatment*. 2016; 57(35): 16473-82. DOI: 10.1080/19443994.2015.1085454