مقاله پژوهشی
مجله دانشگاه علوم پزشکی رفسنجان
دوره ۱۸، شهریور ۱۳۹۸، ۵۲۹-۵۴۴

رنگ‌زدایی فتوکاتالیتیکی رنگ اورانین با استفاده از فرآیندهای UV/S_2O_8 و UV/H_2O_2 از محیط های آبی: یک مطالعه آزمایشگاهی

علیرضا رحمانی[۱]، فاطمه کریمی[۲]، محمد ونائی تبار[۳]، حسن ذوالقدرنسب[۴]، فاطمه احمدی[۵]

دریافت مقاله: ۹۷/۸/۹ ارسال مقاله به نویسنده جهت اصلاح: ۹۷/۱۰/۱۱ دریافت اصلاحیه از نویسنده: ۹۷/۱۱/۲۳ پذیرش مقاله: ۹۷/۱۲/۸

چکیده

زمینه و هدف: از آنجایی‌که ورود پساب کارخانجات نساجی به محیط زیست باعث اختلال شدید در محیط های آبی می‌گردد. لذا هدف از این مطالعه تعیین کارایی فرآیندهای UV/S_2O_8 و UV/H_2O_2 در حذف رنگ اورانین از محیط های آبی بوده است.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه آزمایشگاهی، در یک راکتور منقطع راندمان روش‌های فوتوکاتالیستی UV/S_2O_8 و UV/H_2O_2، به منظور حذف رنگ اورانین از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق از یک لامپ جیوه‌ای کم‌فشار UVC با پوشش کوارتز با توان ۱۵۰ وات در داخل یک محفظهٔ ا ستیلی با درجه انعکاس بالا ا ستفاده شد. متغیرهای pH (۳-۵-۷-۹-۱۱)، غلظت پراک سید هیدروژن (۱۰-۱۵-۲۰-۳۰-۵۰ میلی‌مول بر لیتر) و پرسولفات (۰/۱-۰/۵ -۱-۱/۵ -۲ میلی‌مول بر لیتر)، غلظت اولیه رنگ (۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر) بهینه‌سازی شد.

یافته‌ها: در طی فرآیند UV/S_2O_8 تحت شرایط بهینه pH برابر ۳، غلظت پرسولفات ۲ میلی‌مول بر لیتر و غلظت رنگ اورانین ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در مدت زمان ۵ دقیقه بیش‌ترین راندمان حذف رنگ (۱۰۰ درصد) به‌دست آمد. در حالی‌که در فرآیند UV/H_2O_2 همین میزان حذف رنگ در شرایط بهینه pH برابر ۳، غلظت پراکسید هیدروژن ۲۰ میلی‌مول بر لیتر و غلظت رنگ ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در زمان ۲/۵ دقیقه به‌دست آمد.

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج، روش‌های مورد مطالعه جهت حذف رنگ مذکور موجود در فاضلاب از راندمان ۱۰۰ درصد برخوردار می‌باشند. هم‌چنین متغیرهای غلظت کاتالیست و مدت زمان واکنش نسبت به سایر پارامتر ها نقش مؤثرتری در راندمان حذف دارند.

واژه‌های کلیدی: محلول‌های آبی، اورانین، UV/S_2O_8 ، UV/H_2O_2

۱- استاد، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۲- کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۳- کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۴- کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۵- (نویسنده مسئول) کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، لرستان، ایران
تلفن: ۰۶۶-۳۳۴۰۹۹۷۳، دورنگار: ۰۶۶-۳۳۴۰۸۱۷۶، پست الکترونیکی: f.ahmadi8899@gmail.com

مقدمه

تخلیه فاضلاب‌های صنعتی به محیط‌زیست به دلیل دارا بودن انواع مختلفی از آلاینده‌ها نگرانی‌های زیادی را در مورد آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی و از بین رفتن محیط‌زیست به وجود آورده است [۲-۱]. تخلیه فاضلاب رنگی توسط صنایعی هم‌چون نساجی از جمله این آلاینده‌ای هستند. طبقه‌بندی رنگ‌ها در محلول‌های آبی به صورت زیر می‌باشد: آنیونی (اسید، رنگ‌های مستقیم و رآکتیو)، کاتیونی (رنگ‌های اولیه) و غیر یونی (رنگ‌های پراکنده) [۳]. رنگ‌ها دارای ساختار پیچیده مولکولی، غالباً سمی، سرطان‌زا (تولید گروه‌های آمین در تجزیه بی‌هوازی)، جهش‌زا، غیرقابل‌تجزیه بیولوژیک و پایدار می‌باشند که با ورود به محیط زیست اثرات سوئی در آن ایجاد می‌کنند [۵-۴].

اورانین ($C_{20}H_{10}Na_2O_5$) به عنوان یک ماده رنگی، به‌طور عمده در مواد شوینده، صابون، پارچه‌های پشمی و ابریشمی و لوازم آرایشی و بهداشتی و داروها استفاده می‌شود. هم‌چنین به علت جذب قوی نور و فلورسانس به عنوان معرف رنگ‌آمیزی در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی مورد استفاده قرار می گیرد. علی رغم کاربردهای مختلف، برخی مشکلات جدی که توسط این ماده رنگی به وجود می آورد. شامل: ورم چشم، تشدید حساسیت های پوستی و تحریک چشم. ورود مقدار زیاد آن سبب رنگی شدن آب می‌شود و کیفیت آب را به‌شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد [۷-۶].

روش‌های مختلف تصفیه از جمله روش‌های انعقاد و لخته سازی، اکسیداسیون شیمیایی، تصفیه بیولوژیکی، تکنیک الکتروشیمیایی، تعویض یونی، فرآیندهای جذب سطحی و هم چنین فرآیندهای ترکیبی شامل ازن زنی و کواگولاسیون یا کواگولاسیون و تعویض یونی برای رنگ‌زدایی صنایع نساجی وجود دارند [۸]. فرآیندهای تصفیه متداول فاضلاب روش مؤثری برای حذف آن‌ها به شمار نمی‌آیند و معمولاً مقادیر قابل‌توجهی لجن تولید می‌کنند که مشکلات زیست محیطی دیگری را باعث می‌شوند [۹]. یکی از روش‌های مؤثر برای حذف، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته AOPs می‌باشد [۱۰]. اکسیداسیون پیشرفته عبارت است از اکسیداسیونی که برای تصفیه مؤثر فاضلاب به‌اندازه کافی رادیکال هیدروکسیل تولید کند [۱۱]. رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدشده می‌توانند تقریباً همه‌ی آلاینده‌های آلی را تجزیه و سرانجام به CO_2 و H_2O اکسید کنند. این رادیکال‌های هیدروکسیل در حقیقت با آلاینده‌های آلی واکنش می‌دهند و ترکیباتی مانند آلدهید، الکل، اسیدهای کربوکسیل و سایر واسطه‌ها را تولید می‌کنند [۱۲]. مزیت اصلی روش AOP، جلوگیری از آلودگی محصولات ثانویه در محیط، از بین بردن خطر افزایش دوز عوامل اکسیدکننده و سرعت بالای فرآیند و بهره وری می‌باشد [۱۳].

امروزه استفاده از ترکیبات سولفات به عنوان یک ماده اکسیدکننده رو به گسترش است. پرسولفات یک آنیوین غیر انتخابی، محلول و در دمای اتاق نسبتاً پایدار بوده و قویی‌ترین اکسیدان خانواده پر اکسیژن است. پتانسیل اکسیداسیون-احیاء آن v ۲/۰۱ می‌باشد [۱۴]. صرف‌نظر از این مزایا، مطالعات گسترده در زمینه کاربرد $S_2O_8^{2-}$ نشان داد، در دمای اتاق توانایی $S_2O_8^{2-}$ برای تجزیه مواد آلی کم و با سرعتی آهسته انجام می‌شود، لذا برای تسریع فرآیند اکسیداسیون با $S_2O_8^{2-}$ لازم است، عملیات فعال‌سازی انجام گیرد. فعال‌سازی

$S_2O_8^{2-}$ به عنوان فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با حرارت، نور UV و فلزات واسطه (Me^{2+}) انجام می‌شود، محصول نهایی عملیات فعال‌سازی؛ تولید رادیکال سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۶ ولت است، رابطه ۱ فعال‌سازی حرارتی و شیمیایی $S_2O_8^{2-}$ را نشان می‌دهد [۱۹-۱۵].

رابطه ۱ $S_2O_8^{2-} + \text{heat or UV} \rightarrow SO_4^{\bullet-}$

روش دیگر، روش حذف پساب به کمک فرآیند UV/H_2O_2 می‌باشد که در طول دهه گذشته توسعه بسیار زیادی پیدا کرده است [۲۰]. مزیت این فرآیند نبود مشکلات پس از تصفیه از جمله تشکیل رسوب زیاد و جلوگیری از بازگشت ترکیبات آلوده‌کننده به سیستم می‌باشد. هم‌چنین کاربرد این روش در صنعت، فضای محدودی را اشغال می‌کند و چون در فضای بسته انجام می‌گردد، از انتشار پرتوهای فرابنفش در اتمسفر جلوگیری می‌شود. این موضوع بدن انسان را از آسیب دیدن محافظت می‌کند و معمولا در طول مدتی که مواد رنگ‌زا تصفیه می‌شود، به‌طور هم زمان مواد آلوده موجود در فاضلاب تجزیه و حذف می‌شوند [۲۱].

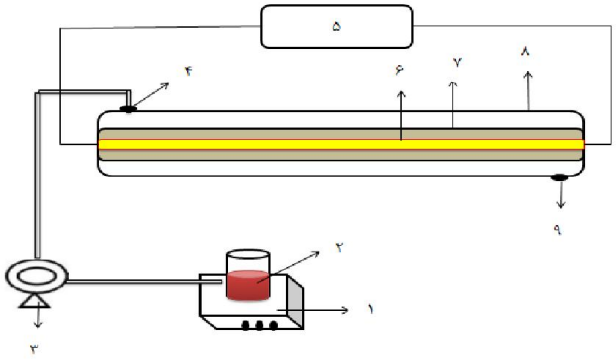
در مطالعات گذشته، مکانیسم های مختلفی برای فرآیند فتواکسیداسیونی UV/H_2O_2 پیشنهاد شده است. مکانیسمی که امروزه مورد قبول می‌باشد و در بیش‌تر منابع نیز گزارش شده است شامل تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل در اثر تابش نور UV به محلول حاوی H_2O_2 می‌باشد. مرحله اصلی و اولیه در فرآیند UV/H_2O_2، تشکیل رادیکال‌های آزد هیدروکسیل در نتیجه تابش نور UV به محلول رنگ حاوی H_2O_2 می‌باشد. رادیکال‌های هیدروکسیل با توانایی اکسیدکنندگی بالا با مولکول‌های رنگ واکنش می‌دهند، در نتیجه باعث تخریب رنگ و حذف آن از محلول می‌شوند. عمدتاً رادیکال هیدروکسیل ترکیبات آلی را از طریق گرفتن هیدروژن به رادیکال‌های آلی تبدیل می‌نماید. این رادیکال‌های آلی در اثر واکنش با اکسیژن تولید رادیکال‌های پراکسیل را می‌نمایند. در نهایت منجر به تبدیل آلاینده آلی به دی اکسید کربن، آب و سایر مواد بی‌ضرر می‌شوند [۲۴-۲۲].

بسیاری از پژوهش‌گران فرآیند اکسایش پیشرفته را برای رنگبری پساب‌های مختلف استفاده کرده‌اند. از آن جمله می‌توان به مطالعه Xu و همکاران با عنوان تخریب رنگ آزو نارنجی G در محلول‌های آبی توسط پرسولفات با یون آهن اشاره کرد. در این مطالعه، Orange G توسط پرسولفات / Fe^{+2} در محلول‌های آبی کاهش پیدا کرد. شرایط بهینه: پرسولفات ۴ میلی‌مول، میزان pH برابر با ۳/۵ بود و میزان ۹۹ درصد از Orange G در غلظت اولیه ۰/۱ میلی‌مول در ۳۰ دقیقه کاهش پیدا کرد [۱۴]. در مطالعه دیگری Leng و همکاران با عنوان تعامل جذب بین چارچوب فلزی آلی کروم-بنزودی کربوکسیلات و رنگ اورانین در محلول‌های آبی انجام دادند. آن‌ها گزارش کردند که جذب از مدل شبه دوم و ایزوترم جذب روش مدل لانگمیر پیروی می‌کند و جاذب آلی می‌تواند به عنوان یک جاذب کارآمد برای حذف رنگ اورانین مورد استفاده قرار گیرد [۶]. لذا با توجه به موارد ذکر شده و در نظر گرفتن محدودیت‌های روش های حذف متداول رنگ و محاسن روش‌های اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از پرسولفات و پراکسیدهیدروژن و اشعه UV، شامل کوتاه بودن زمان انجام واکنش و نیز عدم تولید محصولات نهایی خطرناک، هدف از انجام این تحقیق، بررسی کارآیی تجزیه رنگ اورانین با استفاده از فرآیندهای UV/S_2O_8 و UV/H_2O_2 از محیط‌های

آبی می‌باشد که با توجه بررسی متون انجام شده، تاکنون تحقیقی برای تعیین کارایی این فرآیند در حذف رنگ مورد نظر انجام نشده است.

مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع تجربی می‌باشد که در مقیاس آزمایشگاهی با استفاده از یک فتوراکتور با جریان منقطع در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. در این تحقیق از یک لامپ جیوه ای کم فشار UV-C با پوشش کوارتز با توان ۵۰ هرتز در داخل یک محفظهٔ استیلی با درجه انعکاس بالا استفاده شده و محل انجام واکنش بر روی نمونه‌ها، فضای بین لامپ UVC و پوشش استیلی بود (شکل ۱). فتوراکتور مذکور به یک مخزن به حجم ۱۲۵۰ میلی‌لیتر حاوی ۱۰۰۰ میلی‌لیتر نمونه جهت بارگذاری نمونه و عملیات نمونه‌برداری متصل شد.



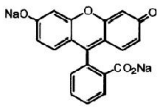
شکل ۱- شماتیک راکتور مورداستفاده

کلیه روش‌های به کار رفته بر پایه روش‌های موجود در کتاب استاندارد متد برای آزمایشات آب و فاضلاب [۲۵] انجام گرفته است. محلول مادر رنگ‌زای اورانین (۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) را با حل کردن ۱ گرم رنگ در آب بدون یون تهیه‌کرده و برای جلوگیری از تغییرات غلظت، محلول استوک در یخچال در دمای ۴ درجه سانتی گراد نگه‌داری شد. غلظت‌های مختلف مورد استفاده در مراحل بعدی آزمایش از محلول استوک تهیه شدند. سنجش غلظت رنگ با استفاده از اسپکتروفتومتر و بعد از تعیین طول موج ماکزیمم ۴۹۰ نانومتر از طریق اسکن و رسم منحنی کالیبراسیون در این طول موج انجام گرفت. پس از تعیین مناسب‌ترین طول موج با استفاده از محلول اصلی، محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از رنگ مورد نظر تهیه و جذب آن‌ها در طول موج بهینه به‌دست‌آمده و با رسم منحنی استاندارد غلظت مجهول رنگ در مراحل انجام آزمایش به دست آمد. به منظور کاهش خطا، کلیه آزمایش‌های این پژوهش در دمای محیط و در سه نوبت تکرار شد و میانگین آن‌ها به عنوان نتیجه نهایی گزارش گردید. در نهایت داده‌های به دست آمده توسط نرم افزار Excel مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت.

در این مطالعه از پرسولفات سدیم، پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد ساخت شرکت مرک آلمان، رنگ اورانین ساخت شرکت الوان ثابت همدان استفاده شد. جهت تنظیم pH از

هیدروکسید سدیم (NaOH) و اسید سولفوریک (H_2SO_4) (Merck) استفاده شد. هم‌چنین pH متر دیجیتالی مدل Sensoal ساخت شرکت (HACH-Germany)، دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 ساخت شرکت (HACH-Germany) بود. مشخصات رنگ مورد استفاده در این مطالعه در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱- مشخصات رنگ اورانین [۶]

نام تجاری رنگ	cid Yellow73
نوع رنگ	زانتن
ساختار مولکولی	
فرمول تجربی	$C_20H_{10}Na_2O_5$
وزن مولکولی	376.27 (گرم بر مول)

بعد از تهیه نمونه‌ها و تنظیم pH، پرسولفات و پراکسید هیدروژن اضافه شد و به‌وسیله میکسر، اختلاط کامل انجام گرفت. بعد از نمونه برداری حذف رنگ توسط دستگاه اسپکتروفتومتر، مورد سنجش قرار گرفت. پارامترهای اصلی تأثیرگذار بر فرآیند پس از انجام مطالعات اولیه شامل pH اولیه محیط در محدوده‌ی ۳ تا ۱۱(۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱)، پرسولفات سدیم با غلظت‌های مختلف ۰/۱ تا ۲ میلی‌مول بر لیتر (۰/۱، ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲)، پراکسید هیدروژن ۱۰ تا ۵۰ میلی‌مول بر لیتر (۱۰، ۲۰، ۳۰،۴۰، ۵۰)، غلظت رنگ به عنوان آلاینده مورد نظر، در محدوده ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر (۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰).

در فرایند UV/H_2O_2 به منظور بهینه نمودن متغیرها براساس بررسی متون، ابتدا pH در محدوده مورد نظر (۳ تا ۱۱) با با ثابت نگه‌داشتن دیگر متغیره غلظت پراکسیدهیدروژن (۲۰ میلی‌مول بر لیتر) و غلظت رنگ (۵۰ میلی‌گرم بر لیتر) بهینه گردید. پس از به دست آوردن pH بهینه، غلظت مناسب پراکسید هیدروژن در محدوده ۱۰ تا ۵۰ میلی‌مول بر لیتر به غلظت رنگ ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر افزوده و مقدار بهینه آن تعیین گردید و در پایان، تأثیر غلظت‌های مختلف رنگ اورانین در شرایط بهینه به‌دست‌آمده از مراحل قبلی بررسی شد. برای این منظور با توجه به بررسی متون محدوده غلظت رنگ اورانین، ۱۰۰-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در نظر گرفته شد. جهت تعیین تأثیر زمان واکنش بر روی راندمان فرآیند UV/H_2O_2 نمونه برداری در تمامی مراحل مطالعه در محدوده زمانی ۶۰-۲/۵ دقیقه صورت گرفت. فرآیند UV/S_2O_8 همانند روش فرایند UV/H_2O_2 انجام گرفت فقط در مرحله بهینه سازی غلظت اکسیدان، پرسولفات سدیم در محدوده غلظت ۲ -۰/۱ میلی‌مول بر لیتر افزوده و مقدار بهینه آن تعیین گردید. در نهایت میزان کارایی فرآیند در حذف آلاینده موردمطالعه با استفاده از رابطه ۲ [۲۶] به دست آمد.

$E= (C_0-C_e/C_0) \times 100$ رابطه ۲

C_0: غلظت اولیه آلاینده (میلی‌مول بر لیتر)

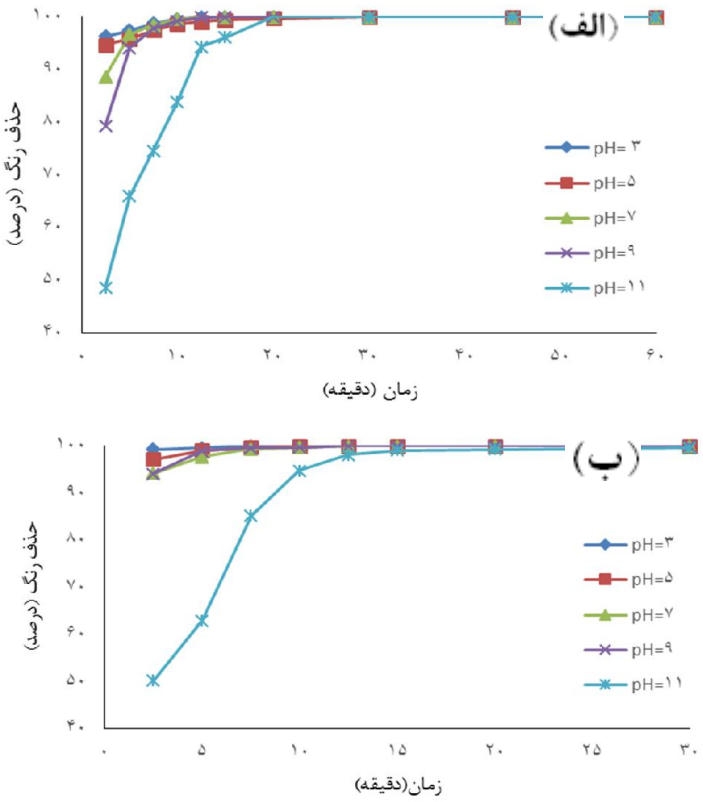
C_e: غلظت باقی‌مانده آلاینده (میلی‌مول بر لیتر)

E : کارایی حذف (درصد)

نتایج

نتایج این مرحله از انجام کار در نمودار ۱ الف و ب نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است بیش‌ترین کارآیی هر دو فرآیند در pH برابر ۳ مشاهده می‌گردد. در این pH راندمان حذف رنگ ۱۰۰ درصد بود ولی با افزایش pH کارآیی فرآیند کاهش داشته، به‌طوری که در فرآیند UV/S_2O_8 در pH برابر ۱۱ راندمان حذف رنگ اورانین ۴۵ درصد و در فرآیند UV/H_2O_2 ، ۵۰ درصد مشاهده شد. pH بهینه در این مرحله برای هر دو فرآیند برابر ۳ انتخاب شد.

لازم به ذکر است که در فرآیند UV/H_2O_2 در پایان ۱۵ دقیقه راندمان ۱۰۰ درصد به دست آمد ولی در فرآیند UV/S_2O_8 در پایان ۲۰ دقیقه راندمان ۱۰۰ درصد حذف رنگ حاصل شد.

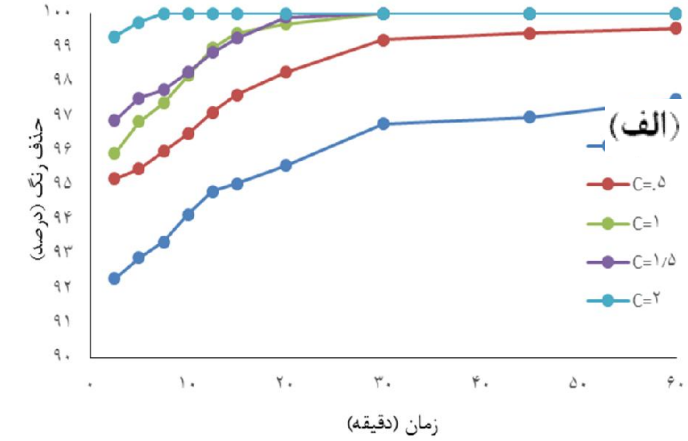


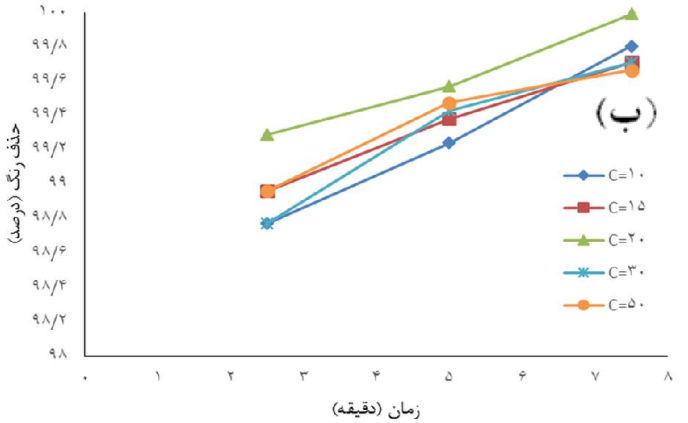
نمودار ۱- الف: تأثیر pHمحیط بر الف: کارایی فرآیند UV/S_2O_8 و ب: کارایی فرآیند UV/H_2O_2 در حذف رنگ اورانین (غلظت اولیه رنگ ۵۰ میلی گرم در لیتر؛ دوز پرسولفات ۱ میلی‌مول بر لیتر؛ دوز پراکسیدهیدروژن ۲۰ میلی‌مول بر لیتر)

همان‌گونه که در نمودار ۲ الف نیز مشهود است، با افزایش غلظت پرسولفات کارآیی فرایند افزایش می‌یابد. بالا رفتن دوز پرسولفات باعث افزایش راندمان شده است. بالاترین کارآیی حذف رنگ اورانین توسط فرایند UV/S_2O_8 هنگامی رخ می دهدکه پرسولفات ۲ میلی‌مول بر لیتر در زمان ۵ دقیقه است که ۱۰۰ درصد از رنگ را حذف نمود.

مطابق نمودار ۲ ب، استفاده از دوز پراکسید هیدروژن بیش از حد بهینه باعث کاهش راندمان شده است. بالاترین کارآیی حذف رنگ اورانین توسط فرآیند UV/H_2O_2 هنگامی رخ می‌دهد که دوز پراکسید هیدروژن ۲۰ میلی‌مول بر لیتر در زمان ۲/۵ دقیقه استفاده شده که ۹۹/۹۹ درصد از رنگ را حذف نمود. با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از ۲۰ میلی‌مول به ۵۰ کارآیی ف

حاصله نشان‌دهنده تأثیرگذار بودن حضور پراکسیدهیدروژن و هم‌چنین تأثیرگذار بودن میزان دز پراکسیدهیدروژن در کارآیی حذف رنگ می‌باشد. در فرآیند UV/S_2O_8 در غلظت ۲ میلی‌مول اکسیدان در پایان ۵ دقیقه راندمان ۱۰۰ به دست آمد ولی در فرآیند UV/H_2O_2 در غلظت ۲۰ میلی‌مول بر لیتر اکسیدان که غلظت بهینه می‌باشد در پایان ۷/۵ دقیقه راندمان



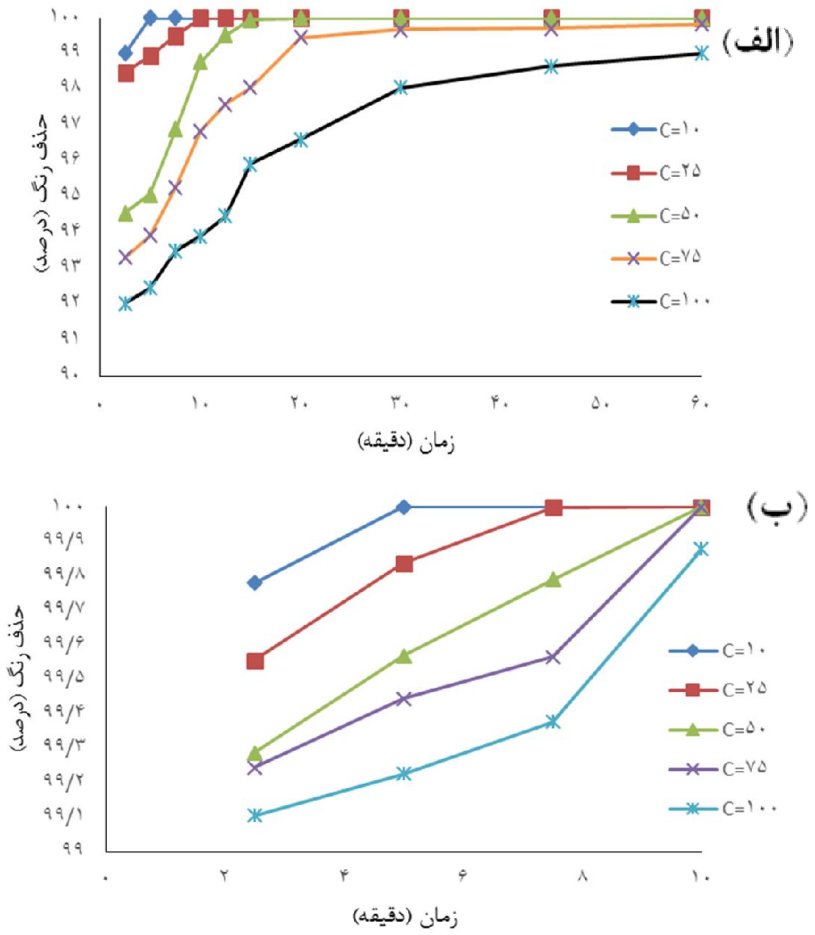


نمودار ۲- الف: تأثیر غلظت پرسولفات بر کارایی فرایند UV/S_2O_8 و ب: تأثیر غلظت پراکسیدهیدروژن بر کارایی فرآیند UV/H_2O_2 در حذف رنگ اورانین (pH بهینه برابر ۳، غلظت اولیه رنگ ۵۰ میلی‌گرم در لیتر)

در نمودار ۳ الف و ب مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت رنگ کارایی فرآیند کاهش می‌یابد به‌طور که راندمان حذف

۱۰۰ درصدی در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ در ۵ دقیقه برای فرایند UV/S_2O_8 و ۵ دقیقه برای فرایند

UV/H_2O_2 در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب کارایی فرآیندهای UV/S_2O_8 و UV/H_2O_2 به ۹۹ درصد در ۱۰ دقیقه و ۹۹ درصد در ۶۰ دقیقه رسیده است.



نمودار ۳- الف: تأثیر غلظت اولیه رنگ اورانین بر کارایی فرایند UV/S_2O_8 و ب: کارایی فرآیند UV/H_2O_2 (pH=3) پرسولفات ۲ میلی‌مول بر لیتر؛ پراکسید هیدروژن ۲۰ میلی‌مول بر لیتر)

بحث

تأثیرگذارترین پارامتر در کارایی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، pH محیط انجام واکنش می‌باشد. این پارامتر از طریق تأثیر بر روی خصوصیات آلاینده و فتوکاتالیست مورداستفاده می‌تواند راندمان فرآیند را تحت تأثیر قرار دهد [۲۹-۲۷]. در فرآیند هم زمان پرسولفات و پرتو ماورابنفش، رادیکال‌های آنیون سولفات و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌شود. این رادیکال‌های تولید شده طبق فرمول‌های زیر با مولکول‌های رنگ واکنش داده و باعث حذف رنگ می‌شود.

رابطه ۳ $S_2O_8^{2-} + hv \rightarrow 2SO_4^{-0}$

رابطه ۴ $SO_4^{-0} + Dye \rightarrow SO_4^{2-} + Products$

رابطه ۵ $SO_4^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + OH^0 + H^+$

رابطه ۶ $OH^0 + Dye \rightarrow CO_2 + H_2O + Products$

در فرایند UV/S_2O_8 رادیکال SO_4^{o-} در pH های بالا مشابه رادیکال OH^o نقش رباینده الکترون را دارد.

رابطه ۷ $SO_4^{o-}+OH \rightarrow HSO_4^- + 0.5O_2$

در شرایط قلیایی، رادیکال SO_4^{o-} به OH^o تبدیل می‌شود، پتانسیل اکسیداسیون-احیاء رادیکال هیدروکسیل با افزایش pH کاهش پیدا می‌کند، کاهش رادیکال هیدروکسیل در محیط منجر به کاهش احتمال اکسیداسیون شده و که باعث کاهش بازدهی حذف می‌شود [۳۰]. در صورتی‌که در pH کم تر از ۷ رادیکال سولفات در محیط واکنش غالب است [۳۱].

رابطه ۸ $SO_4^{o-}+H_2O \rightarrow SO_4^{2-}+OH^o + H^+$

نتایج مطالعات انجام‌شده توسط Khan و همکاران در یک مطالعه مقایسه‌ای با عنوان اکسیداسیون تخریبی آترازین در محلول‌های آبی با فرآیندهای $Fe^{2+}/UV/H_2O_2$ ، $Fe^{2+}/UV/S_2O_8^{2-}$ و $Fe^{2+}/UV/HSO_5^-$؛ بهترین pH در فرآیند $Fe^{2+}/UV/S_2O_8^{2-}$ را ۳ به دست آوردند [۳۲]. هم‌چنین Rezaee طی فرآیند UV-C/K2S2O8 نیز این نتیجه را تأیید کرده‌اند و نشان دادند که کارایی حذف رنگ فوق با کاهش pH افزایش می‌یابد [۲۷].

بنابر نتایج حاصله pH بهینه برابر ۳ انتخاب شد. علت کاهش راندمان فرآیند UV/H_2O_2 با افزایش pH را می‌توان به ناپایداری H_2O_2 در شرایط قلیایی نسبت داد که باعث تجزیه H_2O_2 به آب و اکسیژن شده و غلظت رادیکال هیدروکسیل کاهش می‌یابد که باعث کاهش کارایی فرآیند می‌گردد، علاوه بر آن طبق مطالعات انجام شده بهترین pH در روش UV/H_2O_2 معادل ۳ می‌باشد، چون بیش‌ترین میزان تولید رادیکال هیدروکسیل در این pH مشاهده شده است [۳۳]. دلیل دیگر تجزیه خود به خودی H_2O_2 در محیط قلیایی می‌باشد:

رابطه ۹ $2H_2O_2 \rightarrow 2H_2O + O_2$

همان‌طور که در شکل ۳ نشان داده شده، با افزایش غلظت پرسولفات سدیم راندمان حذف رنگ افزایش می‌یابد. این امر نشان می‌دهد سرعت این واکنش فتوشیمیایی نیز همانند سایر فرایندهای شیمیایی تابعی از غلظت عامل کاتالیستی شرکت‌کننده در واکنش است. یکی از دلایل افزایش کارایی فرآیند در پی افزایش غلظت پرسولفات، افزایش تولید رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل در پی افزایش غلظت پرسولفات می‌باشد [۳۴]. نتایج مطالعه انجام شده توسط Rezaee و همکاران در زمینه حذف رنگ در حضور پرسولفات و UV-C نیز نشان داد که راندمان حذف رنگ به غلظت پرسولفات وابسته بوده که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد [۲۷]. افزایش راندمان حذف آلاینده‌ها با افزایش غلظت پرسولفات پتاسیم در این مطالعات را می‌توان به تولید رادیکال‌های آزاد سولفات بیش‌تر نسبت داد که به عنوان یک عامل اکسیدکننده باعث حذف انواع رنگ‌ها می‌شود.

در روش UV/H_2O_2 نیز با افزایش غلظت کارایی فرآیند افزایش می‌یابد. ولی افزایش غلظت بیش‌تر از حدی باعث کاهش کارایی می‌گردد. در این مطالعه افزایش غلظت بیش‌تر از ۲۰ میلی‌مول بر لیتر کاهش کارایی فرآیند را به دنبال خواهد داشت. علت این اتفاق افزایش غلظت اکسیدان H_2O_2 در برابر غلظت ثابت آلاینده می‌باشد و میزان حضور پراکسید هیدروژن در برابر مواد حد واسط حاصل از تجزیه بیش‌تر

خواهد بود، در نتیجه کارایی افزایش می‌یابد، اما افزایش بیش از حد H_2O_2 باعث کاهش کارایی فرآیند می‌شود، علت این است که H_2O_2 در غلظت‌های بالا علیه رادیکال هیدروکسیل عمل کرده و خود مصرف کننده این رادیکال‌ها خواهد شد، این پدیده در غالب واکنش‌های زیر نشان داده شده است [۳۶-۳۵].

$$H_2O_2 + OH^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$$ رابطه ۱۰

$$HO_2^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O + O_2$$ رابطه ۱۱

علت دیگر این امر تأثیر دوباره رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد [۲۴]. نتایج حاصل با مطالعه‌ای که Moziq و همکاران بر روی رنگ‌زدایی رنگ اسید ۱۸ با استفاده از فتوکاتالیست انجام دادند، مطابقت دارند [۳۷].

با افزایش غلظت آلاینده مورد مطالعه و ثابت ماندن مقدار هیدروژن پراکسید، مقدار حذف رنگ‌زا به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای کاهش می‌یابد. در این حالت با وجود یک‌سان بودن تمام شرایط، مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده برای همه محلول‌ها برابرند؛ بنابراین، در نمونه‌های با غلظت کم از آلاینده، سرعت تجزیه بیش‌تر است [۳۸].

هم‌چنین در فرآیند اکسایش پیشرفته، با افزایش غلظت ماده رنگ‌زا، مواد واسطه متعددی از تجزیه و تخریب ساختار شیمیایی ماده رنگزا ایجاد می‌شوند که می‌تواند در فرآیند اکسایش اختلال ایجاد کنند. به همین دلیل، زمان لازم برای حذف کامل رنگینه از محلول‌های محتوی غلظت‌های اولیه بیش‌تر ماده رنگ‌زا طولانی‌تر می‌شود [۳۹]. علت این‌که در غلظت‌های بالای مواد رنگی کارایی فرآیند کاهش می‌یابد این است که در غلظت‌های بالای رنگ‌زا مکان‌های فعال کاتالیست، به وسیله مولکول‌های رنگزا که بار منفی دارند پوشیده می‌شود. اثر جذب کنندگی تابش فرابنفش به وسیله خود مولکول‌های رنگ‌زا نیز نقش مهمی در کاهش میزان رنگ‌بری دارد. این عوامل، تولید در سطح کاتالیست را کاهش می‌دهند، هم‌چنین ممکن است مواد واسطه تولیدشده نیز برای تجزیه شدن با مولکول‌های رنگ‌زای مادر رادیکال‌های OH رقابت نمایند . نتایج حاصله با نتایج تحقیقی که Mckay بر روی کینیتیک تجزیه رنگ‌ها از صنایع نساجی انجام دادند مطابقت دارد [۴۰].

نتیجه‌گیری

این مطالعه به منظور بررسی کارایی فرآیند اکسیداسیون پیشرفته UV/S_2O_8 و UV/H_2O_2 در حذف رنگ اورانین انجام شد. نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که افزایش pH سبب کاهش کارایی فرآیند می‌گردد. به‌طور که pH بهینه حذف رنگ برابر ۳ تعیین شد، افزایش غلظت H_2O_2 و S_2O_8 در فرآیندهای مذکور، کارایی حذف رنگ را افزایش داد ولی افزایش غلظت H_2O_2 بیش‌تر از ۲۰ میلی‌مول بر لیتر باعث کاهش کارایی فرایند می‌شود، لذا میزان پرسولفات بهینه ۲ میلی‌مول بر لیتر، و ۲۰ میلی‌مول بر لیتر پراکسیدهیدروژن به عنوان بهینه انتخاب شد.

مطابق با نتایج به‌دست آمده در فرآیند UV/S_2O_8 نسبت به فرایند UV/H_2O_2 زمان کم‌تری لازم است طی شود تا حذف کامل صورت بگیرد، لذا در صنایعی که زمان برای آن‌ها مهم می‌باشد پیشنهاد می‌گردد که فرایند UV/S_2O_8 را مورد استفاده قرار دهند.

تشکر و قدردانی

این پژوهش حاصل بخشی از طرح تحقیقاتی دانشجویی مصوب معاونت تحقیقات و فناوری خدمات بهداشتی درمانی همدان با کد ۹۵۰۳۱۱۱۰۱۹، با حمایت مالی آن دانشگاه اجرا شده است.

نویسندگان این مقاله از معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به دلیل حمایت از این پژوهش کمال تشکر را دارد.

References

[1] Mendez-Paz D, Omil F, Lema J. Anaerobic treatment of azo dye Acid Orange 7 under fed-batch and continuous conditions. *Water Res* 2005; 39(5): 771-8.

[2] Zhang H, Duan L, Zhang Y, Wu F. The use of ultrasound to enhance the decolorization of the CI Acid Orange 7 by zero-valent iron. *Int Symp Dye Pig* 2005; 65(1): 39-43.

[3] Miranzadeh.MB, Rezaei Mofrad.MR, Pourgholi.M, Hasan Baki.O.B, Takht Firoozeh.M. Effect of different methods of oxidation on removal of color and COD from textile wastewate. *16th Nat Conf Environ Health Iran Tabtiz Univ Med Sci* 2013. [Farsi]

[4] Ghosh D, Bhattacharyya KG. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl Clay Sci*. 2002; 20(6): 295-300.

[5] Walker G, Weatherley L. Biodegradation and biosorption of acid anthraquinone dye. *Environ Pollut* 2000; 108(2): 219-23.

[6] Leng F, Wang W, Zhao XJ, Hu XL, Li YF. Adsorption interaction between a metal–organic framework of chromium–benzenedicarboxylates and uranine in aqueous solution. *Colloids Surf A* 2014; 441: 164-9 .

[7] Li QX, Alcantara-Licudine JP, Li L-P. Determination of phloxine B and uranine in water by capillary zone electrophoresis. *J Chromatogr Sci* 1997; 35(12): 573-7.

[8] Maleki A, Mahvi AH, Shahmoradi B. Hydroxyl radical-based processes for decolourization of direct blue 71: A comparative study. *Asian J of Chem* 2011; 23(10): 4411. [Farsi]

[9] Rezaie R, Maleki A, Shirzad Siboni M, Rahimi M, Mohammadi M. Comparison of efficiency of photochemical and sonochemical processes combined with hydrogen peroxide in removal of Direct Blue 71 (DB71) from aqueous solution: A kinetic study. *Sci J Kurd Univ Med Sci* 2011; 16(1): 38-47. [Farsi]

[10] Özdemir C, Öden MK, Şahinkaya S, Kalipci E. Color removal from synthetic textile wastewater by sono-fenton process. *Clean–Soil Air Water* 2011; 39(1): 60-7.

[11] Mostafaii GR, Dehghani R, Hasanzadeh M, Mousavi SGA. A comparison between advanced O3/UV and H2O2/UV oxidation processes for the treatment of municipal solid waste leachate. *Feyz J Kashan Univ Med Sci* 2011; 16 (1). [Farsi]

[12] Tabrizi GB, Mehrvar M. Pilot-plant study for the photochemical treatment of aqueous linear alkylbenzene sulfonate. *Sep Purif Technol* 2006; 49(2): 115-21. [Farsi]

[13] Kos L, Perkowski J. Decolouration of real textile wastewater with advanced oxidation processes. *Fibres Text. East Eur* 2003; 11(4): 81-5.

[14] Xu X-R, Li X-Z. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Sep Purif Technol* 2010; 72(1): 105-11

[15] Oh S-Y, Kang S-G, Kim D-W, Chiu PC. Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides. *Chem Eng J* 2011; 172(2): 641-6.

[16] Khataee A. Application of central composite design for the optimization of photo-destruction of a textile dye using UV/S2O82- process. *Pol J Chem Technol* 2009; 11(4): 38-45.

[17] Li S-X, Hu W. Decolourization of acid chrome blue K by persulfate. *Procedia Environ Sci* 2011; 10: 1078-84.

[18] Wang X, Wang L, Li J, Qiu J, Cai C, Zhang H. Degradation of Acid Orange 7 by persulfate activated with zero valent iron in the presence of ultrasonic irradiation. *Sep Purif Technol* 2014; 122: 41-6.

[19] Ghauch A, Ayoub G, Naim S. Degradation of sulfamethoxazole by persulfate assisted micrometric Fe 0 in aqueous solution. *Chem Eng J* 2013; 228: 1168-81.

[20] Daneshvar N, Salari D, Niaei A, Khataee A. Photocatalytic degradation of the herbicide erioglaucine in the presence of nanosized titanium dioxide: comparison and modeling of reaction kinetics. *J Environ Sci Health Part B* 2006; 41(8): 1273-90. [Farsi]

[21] Namboodri C, Walsh W. Decolorizing spent dyebath with hot peroxide. *Am Dyest Rep* 1995; 84(9): 86-95.

[22] Samarghandi M, Nouri J, Mesdaghinia A, Mahvi A, Nasseri S, Vaezi F. Efficiency removal of phenol, lead and cadmium by means of UV/TiO2/H2O2 processes. *Int J Environ Sci Technol* 2007; 4(1):19-25.

[23] Kalra SS, Mohan S, Sinha A, Singh G, editors. Advanced oxidation processes for treatment of textile and dye wastewater: a review. *2nd Int Conf Eni sci Dev* 2011; IACSIT Press Singapore.

[24] Verma M, Ghaly A. Treatment of Remazol Brilliant Blue dye effluent by advanced photo oxidation process in TiO2/UV and H2O2/UV reactors. *Am J Eng Applied Sci* 2008; 1: 230-40.

[25] Apha A. WEF, 2005 .Standard methods for the examination of water and wastewater. 2005; 21: 258-9.

[26] Maleki A, Zandsalimi Y, Shahmoradi B, Rezaie R, Pordel MA. Comparison of the efficiency of photochemical processes combined with UV/H2O2 and UV/TiO2 in removal of Acid Red 18 from aqueous solutions. *Sci J Kurd Univ Med Sci* 2012; 16(4): 101-8. [Farsi]

[27] Rezaee A, Ghaneian M, Khavanin A, Hashemian S, Moussavi G. Photochemical oxidation of reactive blue 19 dye (RB19) in textile wastewater by UV/K2S2O8 process. *Iran J Environ Health Sci Eng* 2008; 5(2): 95-100. [Farsi]

[28] Fang G-D, Dionysiou DD, Wang Y, Al-Abed SR, Zhou D-M. Sulfate radical-based degradation of polychlorinated biphenyls: effects of chloride ion and reaction kinetics. *J Hazard Mater* 2012; 227: 394-401.

[29] Xu X-R, Li X-Z. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion. *Sep Purif Technol* 2010; 72(1): 105-11.

[30] Hou L, Zhang H, Xue X. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. *Sep Purif Technol* 2012; 84: 147-52.

[31] Peyton GR. The free-radical chemistry of persulfate-based total organic carbon analyzers. *Mar Chem* 1993; 41(1): 91-103.

[32] Khan JA, He X, Khan HM, Shah NS, Dionysiou DD. Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by UV/H 2 O 2/Fe 2+, UV//Fe 2+ and UV//Fe 2+ processes: A comparative study. *Chem Eng J* 2013; 218: 376-83.

[33] Pignatello JJ, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Crit Rev Environ Sci Technol* 2006; 36(1): 1-84.

[34] Asgari G, Seidmohammadi A, Chavoshani A. Pentachlorophenol removal from aqueous solutions by microwave/persulfate and microwave/H 2 O 2: a comparative kinetic study. *Iran J Environ Health Sci Eng* 2014; 12(1): 1. [Farsi]

[35] Babuponnusami A, Muthukumar K. Advanced oxidation of phenol: a comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes. *Chem Eng J* 2012; 183: 1-9.

[36] Ting W-P, Lu M-C, Huang Y-H. The reactor design and comparison of Fenton, electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes for mineralization of benzene sulfonic acid (BSA). *J Hazard Mater* 2008; 156(1): 421-7.

[37] Mozia S, Tomaszewska M, Morawski AW. Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18. *Desalination* 2005; 185(1): 449-56.

[38] Daneshvar N, Behnajady M, Asghar YZ. Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H 2 O 2 process: Influence of operational parameters and reaction mechanism. *J hazard Mater* 2007; 139(2): 275-9.

[39] Song S, Xu X, Xu L, He Z, Ying H, Chen J, et al. Mineralization of CI Reactive Yellow 145 in aqueous solution by ultraviolet-enhanced ozonation. *Ind Eng Chem Res* 2008; 47(5): 1386-91.

[40] McKay G, Hadi M, Samadi MT, Rahmani AR, Aminabad MS, Nazemi F. Adsorption of reactive dye from aqueous solutions by compost. *Desalin Water Treat* 2011; 28(1-3): 164-73.

Photocatalytic Decolorization of Uranine Using UV/S_2O_8 and UV/H_2O_2 Processes from Aqueous Solutions: A Laboratory Study

A. Rahmani[1], F. Karimi[2], M. Vanaei tabar[3], H. Zolghadr nasab[4], F. Ahmadi[5]

Received: 31/10/2018 Sent for Revision: 01/01/2019 Received Revised Manuscript: 12/02/2019 Accepted: 27/02/2019

Background and Objectives: The entry of textile mills' wastewater into the environment causes severe disruption to aquatic environments. Thus, the aim of this study was to compare the performance of processes of UV/ S2O8 and UV/H2O2 in removal of Uranine dye from aqueous solutions.

Materials and Methods: In this laboratory study, in a batch reactor, the efficiency of UV/S_2O_8 and UV/H_2O_2 photocatalytic methods in removing the dyes of Uranine from aqueous solutions was investigated. In this study, a UV-C low pressure mercury lamp covered by quartz and 150 W was used inside a steel chamber with a high degree of reflection. The pH variables (3-5-7-9 and 11), the concentration of hydrogen peroxide (10-15-20-30 and 50 Mmol/l), the concentration of persulfate (0.1-0.5-1-1.5 and 2 Mmol/l) and primary dye concentrations (10-25-50-75 and 100 mg/l) were optimized.

Results: The highest removal efficiency (100%) was attained by UV/S_2O_8 process under the optimized conditions as follows: pH 3, persulfate concentration 2 Mmol / L, Uranine concentration 10 mg/L and contact time of 5 min, but, by UV/H_2O_2 process the same amount of dye was removed in the optimal conditions of pH = 3, the hydrogen peroxide concentration 20 Mmol / L, Uranine concentration 10 mg/L and contact time of 2.5 min.

Conclusion: According to the results, the methods used to remove the mentioned paint in the wastewater have a 100% efficiency. Also, the catalyst concentration and reaction time variables have a more effective role in the removal efficiency than the other parameters.

Key words: Aqueous solution, Uranine, UV/S_2O_8, UV/H_2O_2

Funding: This research was funded by Hamedan University of Medical Sciences.

Conflict of interest: None declared

Ethical approval: This project was not registered.

How to cite this article: Rahmani A, Karimi F, Vanaei tabar M, Zolghadr nasab H, Ahmadi F. Photocatalytic Decolorization of Uranine Using UV/S_2O_8 and UV/H_2O_2 Processes from Aqueous Solutions: A Laboratory Study. *J Rafsanjan Univ Med Sci* 2019; 18 (6): 529-44. [Farsi]

1- Professor, Social Determinants of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran, ORCID: 0000-0001-8067-3405
2- MSc in Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran ORCID:0000-0002-5923-0738
3- MSc in Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran ORCID: 0000-0002-0382-4078
4- MSc in Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamedan University of Medical Sciences, Hamedan, Iran ORCID: 0000-0001-7894-1984
5- MSc in Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Lorestan University of Medical Sciences, Khorramabad, Iran ORCID: 0000-0003-4058-9633
(Corresponding Author) Tel: 09169598496, (066) 33409973, Fax: (066) 6633408176, E-mail: f.ahmadi8899@gmail.com