

## بررسی اثر هم‌افزایی پرسولفات و نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی بر تجزیه رنگ اسید بلو ۱۱۳ در حضور تابش امواج اولتراسونیک با فرکانس ۴۰ KHz

عبدالمطلب صیدمحمدی<sup>۱</sup>، قربان عسگری<sup>۲</sup>، سیما ملکی<sup>۳</sup>، سمیه باجلان<sup>۴</sup>، مینا خورشیدی<sup>۵</sup>، امیر شعبانلو\*<sup>۶</sup>

۱. دانشیار، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
۲. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
۳. کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
۴. دانشجوی کارشناس ارشد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.
۵. دانشجوی دکتری، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

### چکیده

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۱/۱۵

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۳/۲۸

**زمینه و هدف:** رنگ‌های آزو به دلیل حضور حلقه‌های آروماتیک در ساختار خود از مشکلات عمده زیست‌محیطی به‌شمار می‌روند. در این مطالعه تجربی اثر هم‌افزایی پرسولفات ( $S_2O_8^{2-}$ ) و نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی (nZVI) بر تجزیه رنگ اسید بلو ۱۱۳ در حضور تابش امواج اولتراسونیک (US) بررسی شد.

**مواد و روش‌ها:** تأثیر پارامترهای مؤثر در فرآیند نظیر: pH اولیه محلول، غلظت پرسولفات، غلظت نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی و غلظت نخستین رنگ با استفاده از محفظه‌ای منقطع مولد اولتراسوند در فرکانس ۴۰ KHz بررسی شد. بعد از بهینه کردن فرآیند، هم‌افزایی تجزیه و کاهش اکسیژن خواهی شیمیایی (COD) مطالعه شد. برای تعیین ویژگی nZVI سنتز شده از تصویر میکروسکوپ عبور الکترونی (TEM) استفاده شد.

**یافته‌ها:** شرایط بهینه برای حذف ۹۹ درصد رنگ در پایان ۳۰ min از فرآیند شامل pH برابر ۳، غلظت  $S_2O_8^{2-}$  و nZVI به ترتیب ۵ mM و ۵۰ mg/L بود. در همین شرایط با افزایش pH به ۱۱ کارایی فرآیند به ۱۷ درصد کاهش یافت. میزان کاهش COD در شرایط بهینه و بعد از ۱۲۰ min برابر ۹۵ درصد بود. هم‌افزایی تجزیه در فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}/Fe^0$  ۵۹ درصد مشاهده شد. تصویر TEM از nZVI سنتز شده ایجاد مقیاس نانو را تأیید کرد.

**نتیجه‌گیری:** فرآیند ترکیبی  $US/S_2O_8^{2-}/Fe^0$  به دلیل هم‌افزایی تجزیه بالا، می‌تواند برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی فرآیندی نویدبخش باشد.

### کلیدواژه‌ها:

اسید بلو ۱۱۳، اولتراسونیک، آهن صفر ظرفیتی، پرسولفات

\* نویسنده: امیر شعبانلو

نشانی: همدان، بلوار شهید فهمیده، دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

تلفن ۰۹۰۱۵۶۶۱۶۱۶ دورنگار:

رایانه: Shabanlo\_a@yahoo.com

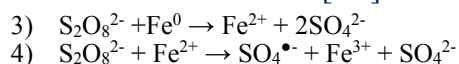
مجله علمی پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی سبزوار، دوره ۲۴، شماره ۶، بهمن و اسفند ۱۳۹۶، ص ۸۱-۹۳

آدرس سایت: <http://jsums.medsab.ac.ir> رایانامه: [journal@medsab.ac.ir](mailto:journal@medsab.ac.ir)

شاپای چاپی: ۱۶۰۶-۷۴۸۷

## ۱. مقدمه

[۱۰]. به دلیل مشکلات مرتبط با کاربرد این فعال کننده در این مطالعه از nZVI استفاده شد که قادر است، به عنوان منبع دائمی  $Fe^{2+}$  عمل کند و آهن را به طور پیوسته به محلول آزاد کند. واکنش  $Fe^0$  با  $S_2O_8^{2-}$  در غالب واکنش های ۳ و ۴ نشان داده شده است [۱۱]:



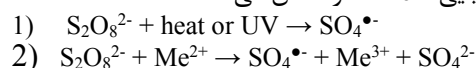
اکسیداسیون پیشرفته با امواج US شامل ایجاد میکرو حباب های بسیار ریزی است که به دنبال پدیده کواتاسیون صوتی<sup>۲</sup> در آب شکل می گیرند، حفره های ایجاد شده در آب نقاطی موضعی به اصطلاح نقاط داغ<sup>۳</sup> با دمای ۵۰۰۰ کلوین و فشاری برابر ۱۰۰۰ اتمسفر است که در نهایت به تشکیل رادیکال های  $OH^{\bullet}$ ،  $OOH^{\bullet}$ ،  $H^{\bullet}$  و  $O^{\bullet}$  در اطراف حباب ها می انجامد [۱۲ و ۱۳]. امواج US در فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$  می تواند تولید رادیکال های  $SO_4^{\bullet-}$  را تسریع کند، وانگ و همکاران از فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}/Fe^0$  برای تجزیه رنگ Acid Orange 7 استفاده کردند، pH بهینه فرآیند در حدود ۵/۸ به دست آمد [۱۴]. با توجه به مزایا و ویژگی های خاص فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در حذف ترکیبات آلی به خصوص ترکیبات رنگی و با توجه به ویژگی های امواج US، هدف از این مطالعه بررسی هم افزایی حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ در فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}/Fe^0$  بود. تأثیر پارامترهای مؤثر در فرآیند نظیر pH اولیه محلول، غلظت nZVI، غلظت  $S_2O_8^{2-}$  (PS) و غلظت اولیه رنگ در فرآیند بررسی شد، همچنین میزان کاهش اکسیژن خواهی شیمیایی<sup>۴</sup> رنگ در شرایط بهینه بررسی شد. از آزمون<sup>۵</sup> TEM به منظور تأیید نانو بودن ذرات  $Fe^0$  استفاده شد.

## ۲- مواد و روش ها

## ۲-۱- مواد و وسایل

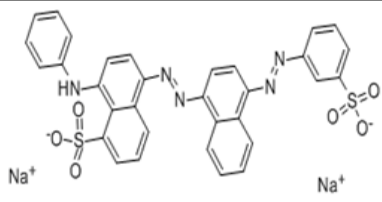
سولفات فروس ۷ آبه، بورو هیدرید سدیم، نشاسته، اتانول، سدیم هیدروکسید، اسید سولفوریک و پتاسیم پرسولفات از شرکت مرک آلمان تهیه شد. رنگ اسید بلو ۱۱۳ از شرکت الوان ثابت همدان تهیه شد، مشخصات کلی رنگ اسید بلو ۱۱۳ در جدول ۱ نشان داده شده است. دستگاه دیجیتالی تولید امواج اولتراسوند مدل LUC-405، اسپکتروفوتومتر DR5000 ساخت هک (HACH) آلمان.

توسعه سریع صنایع نساجی در چند دهه اخیر رنگ های سنتتیک را به یکی از آلاینده های اصلی منابع آب تبدیل کرده است [۱]. این گروه از ترکیبات به طور گسترده ای در صنایعی چون: چرم، آرایشی بهداشتی، چاپ و پرینت، ساخت کاغذ، پلاستیک و رنگدانه استفاده می شود [۲]. برآوردها حاکی از آن است که سالانه در حدود  $7 \times 10^5$  تن رنگ در سرتاسر جهان تولید می شود که در حدود ۱۵ درصد از آن بدون هیچ تصفیه ای وارد محیط زیست می شود [۳]. در این میان اهمیت رنگ های گروه آزو به این دلیل است که ۷۰ درصد از کل رنگ های تولیدی در جهان را شامل می شوند و همچنین وجود گروه آزو (-N=N-) و حلقه های آروماتیک در ساختار آنها سبب شده در محیط به سختی تجزیه شوند [۴ و ۵]. برای حذف ترکیبات آلی مقاوم و سمی در دهه اخیر کاربرد فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته مورد توجه محققان و بهره برداران تصفیه خانه های آب و فاضلاب بوده است [۶].  $S_2O_8^{2-}$  با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۰۱ ولت یکی از ترکیبات مورد استفاده در اکسیداسیون ترکیبات آلی است؛ ارزان بودن، اکسیداسیون غیرانتخابی، پایداری بالای رادیکال تولید شده از آن در شرایط مختلف، حلالیت بالا، داشتن شکل جامد و در نتیجه سهولت در جابجایی و ذخیره سازی از مزایای این ماده است [۷]. نظر از این مزایا مطالعات حاکی از آن است که در دمای اتاق توانایی  $S_2O_8^{2-}$  در تجزیه مواد آلی با سینتیک کند انجام می شود، لذا برای تسریع فرآیند لازم است  $S_2O_8^{2-}$  فعال شود؛ حرارت، نور UV و انتقال الکترون توسط فلزات واسطه ( $Me^{2+}$ ) با موفقیت برای فعال سازی  $S_2O_8^{2-}$  استفاده شده است، محصول نهایی عملیات فعال سازی تولید رادیکال سولفات ( $SO_4^{\bullet-}$ ) با پتانسیل اکسیداسیون ۲/۶ ولت است [۸ و ۹]. واکنش ۱ فعال سازی نوری- حرارتی و واکنش ۲ فعال سازی شیمیایی  $S_2O_8^{2-}$  را نشان می دهد:



در میان فلزات بیشترین کاربرد مربوط به آهن دو ظرفیتی ( $Fe^{2+}$ ) است که البته نیاز به مقادیر زیاد آهن، تولید زیاد لجن، خارج شدن  $Fe^{2+}$  از واکنش با  $S_2O_8^{2-}$  بعد از اکسید شدن به آهن فریک ( $Fe^{3+}$ ) و مصرف رادیکال های  $SO_4^{\bullet-}$  در غلظت های بالا از مشکلات اصلی این فعال ساز است

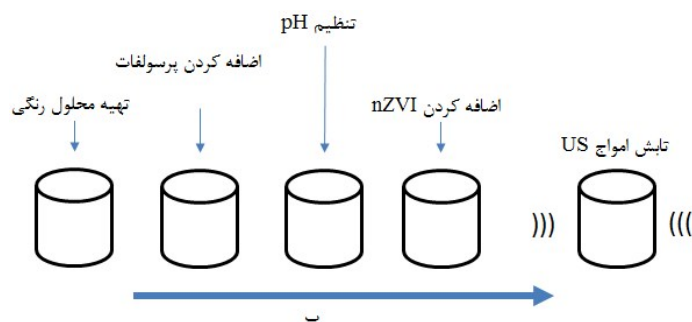
جدول ۱. مشخصات فیزیکی و شیمیایی رنگ اسید بلو ۱۱۳ (۱)

ساختار مولکولی	
ساختار شیمیایی	$C_{32}H_{21}N_5Na_2O_6S_2$
جرم مولکولی	۶۸۱/۶۵ g/mol

## ۲-۲- مشخصات پایلوت و روش کار:

این مطالعه تجربی در زمستان سال ۱۳۹۲ در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد، برای انجام فرآیند نمونه‌های مورد نظر در بشرهای ۱۰۰ mL آماده و استفاده شد. بدین‌منظور نمونه حاوی غلظت‌های مورد نظر از رنگ (۲۵ تا ۴۰۰ mg/L) با استفاده از محلول مادر (۱ gr در ۱۰۰۰ mL آب مقطر) تهیه شد، همچنین غلظت‌های مورد نیاز از  $S_2O_8^{2-}$  (۰/۱ تا ۵۰ mM) به‌صورت جریان منقطع وارد راکتور شد. برای تنظیم pH نمونه‌ها (در محدوده ۳ تا ۱۱) از سود و اسیدسولفوریک ۱ N

استفاده شد. nZVI با غلظت (۱۰ تا ۵۰۰ mg/L) استفاده شد. در نهایت بشرهای حاوی نمونه داخل حمام امواج US با توانایی ایجاد فرکانس و قدرت به ترتیب ۴۰ KHz و ۳۵۰ W مورد تابش قرار گرفت، مدت زمان انجام هر فرآیند ۴۵ min در نظر گرفته و در این بازه زمانی در زمان‌های مشخص ۵۰ mL نمونه برای تجزیه و تحلیل از راکتور برداشته و بعد از تنظیم pH روی ۷ قرائت صورت گرفت. شکل ۱ قسمت الف و ب به ترتیب نمای راکتور در حال کار و روند تهیه و آماده سازی نمونه‌ها را نشان می‌دهد.



شکل ۱- الف. نمای راکتور US هنگام انجام فرآیند ب- روند آماده‌سازی نمونه‌ها تا انجام فرآیند

## ۲-۳- سنتز nZVI و تعیین ویژگی آن:

nZVI به روش احیاء بورو هیدرید سدیم ( $NaBH_4$ ) تولید شد. طبق این روش در حدود ۱۰ gr از سولفات فرو ۷ آبه ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) در ۱۰۰ mL از مخلوط ۳۰ درصد اتانول و ۷۰ درصد آب مقطر حل شد، pH محلول روی ۶/۸ تنظیم شد. در حدود ۱/۸ gr از پودر  $NaBH_4$  به صورت تدریجی به محلول در حال اختلاط اضافه شد. سپس اختلاط به مدت ۲۰ min انجام شد. در نهایت نانو ذرات با سانتریفیوژ ۵۰۰۰ rpm از محلول جدا و چندین بار توسط اتانول و آب مقطر شستشو شد

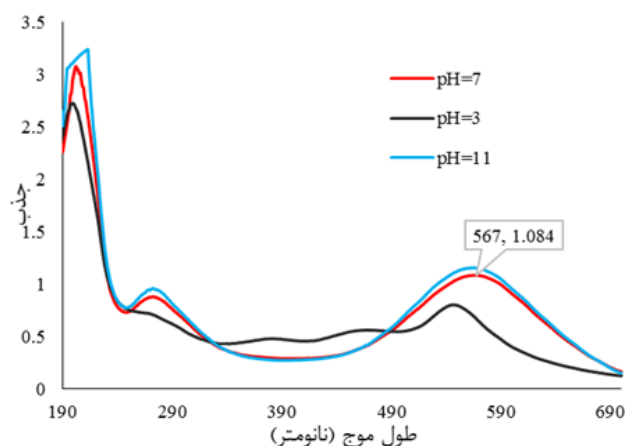
و سپس در دمای محیط خشک شد. nZVI به شدت در حضور اکسیژن به  $Fe^{3+}$  اکسید می‌شود. به همین خاطر سنتز و مصرف باید روزانه باشد یا از ترکیباتی نظیر نشاسته برای پوشش nZVI استفاده کرد. به‌منظور تأیید ساختار نانو nZVI از تجزیه و تحلیل TEM (H-800 Hitachi japan) استفاده شد [۱۵].

## ۲-۴- اندازه‌گیری رنگ اسید بلو ۱۱۳ و COD:

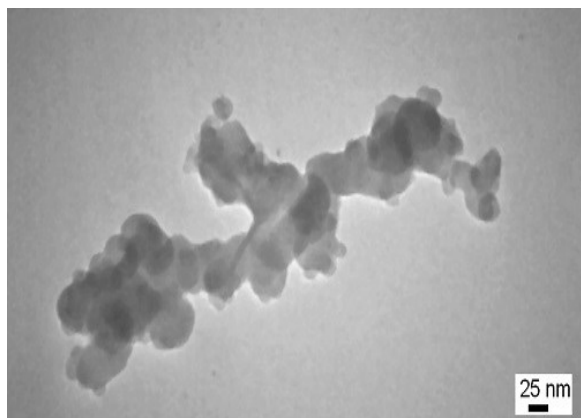
مقادیر جذب رنگ باقی مانده در نمونه‌ها در طول موج ۵۶۷ nm برای انتخاب این طول موج غلظت

شرایط قلیایی می‌شود، لذا برای قرائت تمامی نمونه‌های گرفته شده، pH به روی ۷ تنظیم و سپس جذب آنها قرائت شد. نتایج مربوط به این اسکن در نمودار ۱ نشان داده شده است. برای تبدیل مقادیر جذب به غلظت بر مبنای mg/L؛ منحنی استاندارد غلظت-جذب تهیه شد [۱۶]. COD در شرایط بهینه مطابق دستورالعمل C. 5220 کتاب استاندارد متد در زمان‌های ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ min اندازه‌گیری شد [۱۷].

مشخصی از رنگ در pH برابر ۷ تهیه شد، سپس با استفاده از سل کوارتز و اسپکتروفوتومتر DR5000 در طول موج ۱۹۰ تا ۷۰۰ nm اسکن طول موج صورت گرفت، پیک مورد نظر در طول موج ۵۶۷ nm به دست آمد. برای بررسی تأثیر pH بر این طول موج، همین عملیات برای نمونه‌ای با pH برابر ۳ و ۱۱ صورت گرفت. اسکن طول موج نشان داد تغییر pH باعث جابجایی و کاهش پیک در شرایط اسیدی و افزایش پیک در



نمودار ۱. تأثیر pH محلول بر اسکن طول موج رنگ (اسید بلو ۱۱۳ برابر ۵۰ mg/L)



شکل ۲. تصویر TEM از nZVI

۹۹ درصد در پایان ۴۵ min بود، با افزایش pH نمونه‌های مورد مطالعه کارایی حذف به‌طور چشم‌گیری کاهش پیدا کرد، به طوری که در pH برابر ۱۱ در پایان ۴۵ min تنها ۱۹ درصد از رنگ حذف شد، در تمام نمونه‌های مورد مطالعه کارایی فرآیند بعد از ۳۰ min ثابت شد، لذا pH و زمان بهینه به ترتیب ۳ و ۳۰ min مشخص شد.

### ۳-۵- تعیین هم‌افزایی تجزیه در فرآیند $US/S_2O_8^{2-}/Fe^0$ :

بعد از تعیین شرایط مناسب برای فرآیند، به‌منظور مشخص کردن میزان هم‌افزایی تجزیه، نمونه‌هایی از رنگ با غلظت ۵۰ mg/L تهیه شد، در هر کدام از این نمونه‌ها به مدت ۳۰ min اجزاء شرکت‌کننده در فرآیند به صورت مجزا و ترکیبی که شامل: PS، nZVI، US، PS/nZVI، PS/US، nZVI/US و US/PS/nZVI در شرایط بهینه خود انجام شد. در نهایت میزان هم‌افزایی فرآیند محاسبه شد.

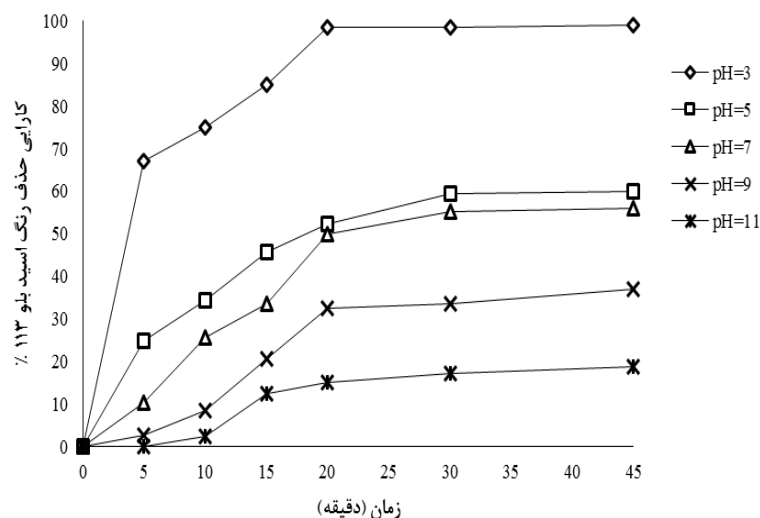
### ۳- یافته‌ها:

#### ۳-۱- نتایج آزمون TEM برای nZVI:

شکل ۲ تصویر nZVI سنتز شده خالص را نشان می‌دهد.

#### ۳-۲- تأثیر تغییرات pH اولیه در کارایی فرآیند $US/S_2O_8^{2-}/Fe^0$ :

نتایج حاصل از تأثیر pH در میزان حذف رنگ در نمودار ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است بیشترین کارایی فرآیند در حذف رنگ مربوط به pH برابر ۳ و به میزان

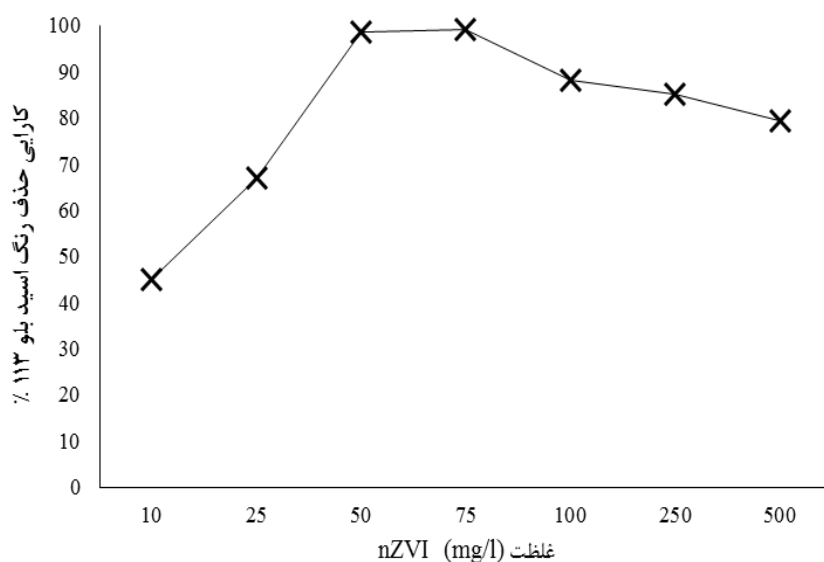


نمودار ۲. تأثیر pH بر کارایی فرآیند (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> برآبر ۵ mM، nZVI برابر ۵۰ mg/L، اسید بلو ۱۱۳ برابر ۵۰ mg/L، امواج US برابر ۴۰ KHz)

۳۰ از فرآیند رساند. با افزایش بیشتر غلظت این ترکیب از ۷۵ mg/L کارایی فرآیند کاهش و به حدود ۸۰ درصد در غلظت ۵۰۰ mg/L رسید. از آنجا که کارایی به دست آمده از غلظت nZVI برابر ۵۰ mg/L تقریباً برابر با کارایی به دست آمده از غلظت ۷۵ mg/L nZVI بود، غلظت ۵۰ mg/L به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.

### ۳-۳ تأثیر تغییرات غلظت nZVI در کارایی فرآیند :US/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>0</sup>

تأثیر تغییرات غلظت nZVI در محدوده ۱۰ تا ۵۰۰ mg/L در کارایی فرآیند در نمودار ۳ نشان داده شده است. افزایش غلظت nZVI به عنوان منبع یون‌های Fe<sup>2+</sup> از ۱۰ تا ۷۵ mg/L کارایی فرآیند را از ۴۵ درصد به ۹۹ درصد در پایان ۴۵ min

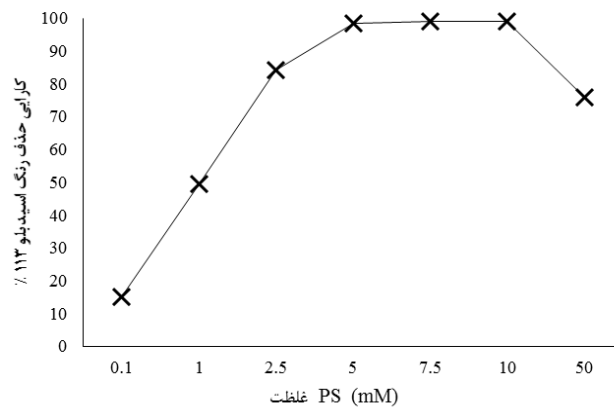


نمودار ۳. تأثیر غلظت nZVI بر کارایی فرآیند (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> برابر ۵ mM، زمان ماند برابر ۴۰ min، اسید بلو ۱۱۳ برابر ۵۰ mg/L، امواج US برابر ۴۰ KHz، pH برابر ۳)

### ۳-۴- تأثیر تغییرات غلظت $S_2O_8^{2-}$ در کارایی فرآیند $US/S_2O_8^{2-}/Fe^0$ :

نمودار ۴ تأثیر افزایش غلظت  $S_2O_8^{2-}$  از ۰/۱ تا ۵۰ mM را در کارایی فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}/Fe^0$  نشان می‌دهد. با افزایش غلظت  $S_2O_8^{2-}$  از ۰/۱ تا ۵ mM کارایی حذف رنگ از ۱۵ تا

۹۸ درصد افزایش داد. این در حالی بود که با افزایش غلظت  $S_2O_8^{2-}$  به ۷/۵ و ۱۰ mM کارایی حذف رنگ تقریباً ثابت بود و در نهایت با افزایش غلظت  $S_2O_8^{2-}$  به ۵۰ mM کارایی کاهش و به حدود ۷۵ درصد رسید. لذا غلظت بهینه ۵ mM تعیین شد.

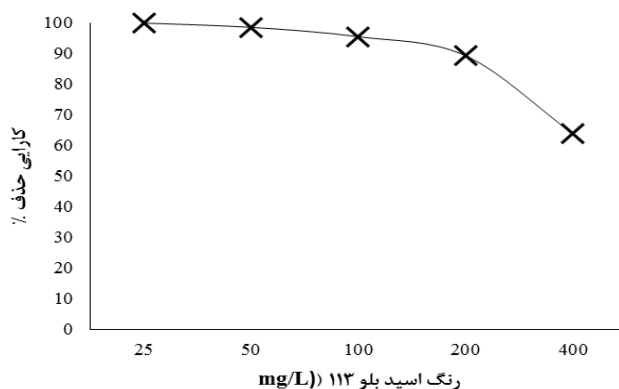


نمودار ۴. تأثیر  $S_2O_8^{2-}$  بر کارایی فرآیند (nZVI برابر ۵۰ mg/L، pH برابر ۳، زمان برابر ۳۰ min، اسیدبلو ۱۱۳ برابر ۵۰ mg/L، امواج US برابر ۴۰ KHz)

است. افزایش غلظت رنگ اسید بلو ۱۱۳ از ۲۵ تا ۲۰۰ mg/L کارایی فرآیند را با کاهش مواجه کرد. به طوری که در غلظت برابر ۲۵، ۵۰، ۲۰۰، ۴۰۰ mg/L به ترتیب کارایی فرآیند برابر ۹۹/۹، ۹۸/۵، ۸۹/۲۵ و ۶۳/۸ درصد به دست آمد.

### ۳-۵- تأثیر غلظت اولیه رنگ اسید بلو ۱۱۳ در کارایی فرآیند $US/S_2O_8^{2-}/Fe^0$ :

نتایج این بخش از مطالعه در خصوص تأثیر تغییرات غلظت اولیه رنگ در مقدار حذف رنگ در نمودار ۵ نشان داده شده

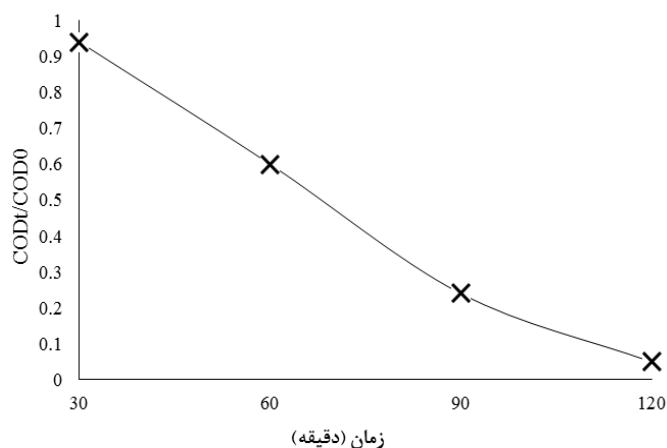


نمودار ۵. تأثیر غلظت رنگ بر کارایی فرآیند (nZVI برابر ۵۰ mg/L، pH برابر ۳، زمان برابر ۳۰ min، امواج US برابر ۴۰ KHz،  $S_2O_8^{2-}$  برابر ۵ mM)

### ۳-۶- حذف COD:

اسیدبلو ۱۱۳ با غلظت اولیه ۵۰ mg/L برابر ۲۷۰ mg/L اندازه گیری شد. طبق نتایج میزان کاهش COD در پایان ۱۲۰ min از فرآیند برابر ۹۵ درصد به دست آمد.

نمودار ۶ روند کاهشی نسبت COD باقی‌مانده در زمان t به COD اولیه ( $COD_t/COD_0$ ) در شرایط بهینه توسط فرآیند  $US/S_2O_8^{2-}/Fe^0$  را نشان می‌دهد. COD اولیه برای رنگ

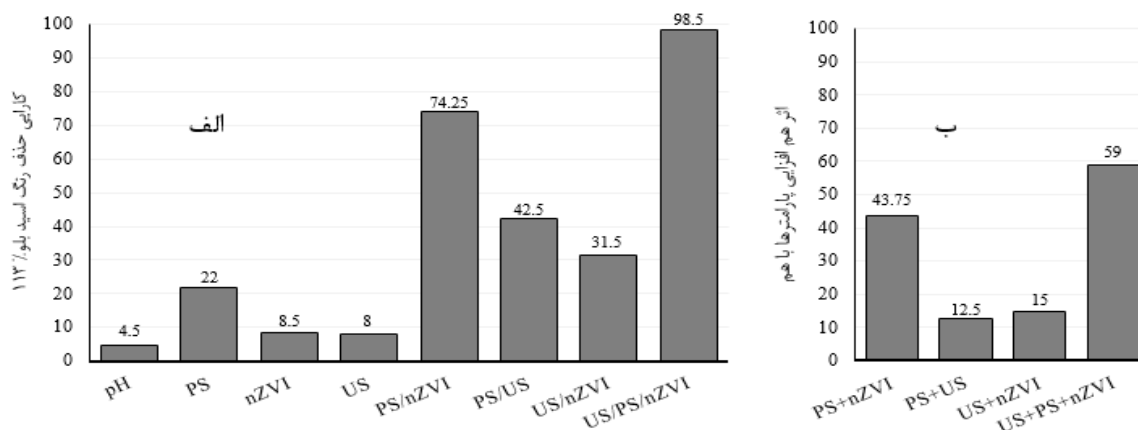


نمودار ۶. حذف COD در شرایط بهینه ( $S_2O_8^{2-}$  برابر ۵ mM، nZVI برابر ۵۰ mg/L، COD<sub>0</sub> برابر ۲۷۰ mg/L، امواج US برابر ۴۰ KHz)

کارایی ۴۲/۵ درصد به دست آمد. لذا میزان هم‌افزایی در این مورد به صورت: کارایی فرآیند PS/US منهای (مجموع کارایی PS و US به صورت مجزا) محاسبه می‌شود که در این حالت برابر ۱۲/۵ درصد اثر افزایشی در حذف رنگ است. نکته دیگر درباره نمودار ۷ قسمت الف کارایی حذف مشاهده شده برای pH است که در قسمت روش اندازه‌گیری رنگ اسید بلو ۱۱۳ شرح داده شده که اسیدی کردن محلول رنگی سبب جابه‌جایی پیک رنگزا و کاهش آن است که در نمودار ۱ مشاهده می‌شود.

### ۳-۷- هم‌افزایی تجزیه در فرآیند $US/S_2O_8^{2-}/Fe^0$ :

نتایج در نمودار ۷ قسمت الف به صورت مقایسه‌ای نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است در کاربرد مجزا بیشترین کارایی مربوط به PS است. توأم کردن اجزای تصفیه با هم سبب افزایش کارایی شد. به‌طوری که هم‌افزایی تجزیه در تمام فرآیندهای ترکیبی در نمودار ۷ قسمت ب قابل مشاهده است. به‌طور مثال کارایی PS و US به‌صورت مجزا به ترتیب برابر ۲۲ و ۸ درصد است اما در کاربرد ترکیبی فرآیند PS/US

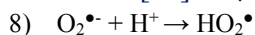


نمودار ۵-الف. کارایی حذف اجزا شرکت‌کننده در فرآیند به صورت مجزا و ترکیبی، ب. هم‌افزایی اجزاء شرکت‌کننده در فرآیند  $S_2O_8^{2-}$  برابر ۵ mM، pH برابر ۳، nZVI برابر ۱۱۳ mg/L، اسید بلو ۱۱۳ برابر ۵۰ mg/L، زمان واکنش ۳۰ min، امواج US برابر ۴۰ KHz همان‌طور که از تصویر TEM مشخص است ساختار nZVI

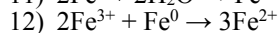
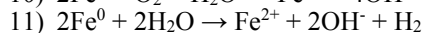
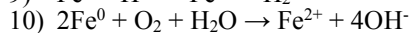
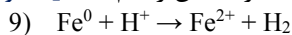
### ۴- بحث



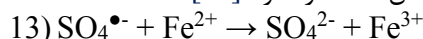
بهترین pH در فرآیند UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup> را ۳ بدست آوردند [۲۲]. Rao و همکاران با فرآیند S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup> به بررسی تجزیه carbamazepine پرداختند. pH بهینه در فرآیند برابر ۳ به دست آمد [۲۳]. همچنین در راکتور سونولیز تحت شرایط اسیدی رادیکال سوپراکسید (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) موجود با یون‌های هیدروژن موجود در محلول واکنش داده و رادیکال پرهیدروکسیل (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) تولید می‌کند (واکنش ۸) که در نهایت به تولید رادیکال OH<sup>•</sup> می‌انجامد [۲۴].



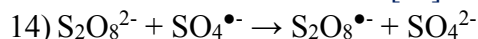
در برهم کنش nZVI، PS/nZVI قادر است به‌عنوان منعی برای تولید آهسته و پیوسته یون‌های Fe<sup>2+</sup> عمل کند، واکنش‌های ۹ تا ۱۲ تولید Fe<sup>2+</sup> از nZVI را نشان می‌دهد. در بین این واکنش‌ها، واکنش ۹ تنها در شرایط اسیدی با pH حدود ۳ انجام می‌شود، مزیت دیگر nZVI این است که قادر است توسط واکنش ۱۲ Fe<sup>3+</sup> را به Fe<sup>2+</sup> احیاء و دوباره وارد چرخه فعال‌سازی کند و مصرف آهن را کم کند [۲۵ و ۲۶].



مطابق با واکنش ۳ و ۴ Fe<sup>2+</sup> بعد از کاتالیست S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> به یون‌های Fe<sup>3+</sup> اکسید می‌شود که این گونه از آهن، توانایی اندکی در کاتالیست S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> و تولید رادیکال SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> دارد، همچنین افزایش غلظت Fe<sup>2+</sup> از مقادیر مشخص، نه تنها باعث افزایش کارایی سیستم نخواهد شد، بلکه از معایب این افزایش غلظت می‌توان به افزایش حجم لجن و کاهش کارایی فرآیند با پدیده خود فرونشانی و جذب رادیکال‌های SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> با Fe<sup>2+</sup> توسط واکنش ۱۳ اشاره کرد [۱۱].



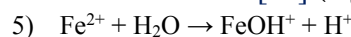
طبق نمودار ۴ در فرآیندهای اکسیداسیون با S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> در رابطه با غلظت مصرفی S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> افزایش غلظت این ماده از حد خاصی نه تنها کارایی حذف آلاینده مورد نظر را افزایش نمی‌دهد، بلکه به عاملی برای ربایش و مصرف رادیکال‌های SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> موجود در محلول آبی تبدیل شده که باعث کاهش کارایی فرآیند خواهد شد. واکنش ۱۴ این پدیده را نشان می‌دهد [۲۷].



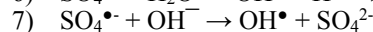
در اغلب مطالعات مربوط به اکسیداسیون ترکیبات آلی افزایش غلظت آلاینده مورد مطالعه با کاهش کارایی فرآیند همراه بوده است. علت را می‌توان به کاهش نسبت رادیکال تولیدی به غلظت آلاینده و دیگری افزایش غلظت مواد حد واسط حاصل از اکسیداسیون آلاینده که تمایل به مصرف رادیکال دارند نسبت داد، نمودار ۶ نیز به این مورد اشاره دارد

سنتر شده بیشتر به‌صورت انبوه کروی با اتصال زنجیره مانند است. با توجه به مقیاس تصویر TEM قطر نانو ذرات سنتر شده در حدود ۱۲/۵ تا ۵۰ nm است. نتایج مربوط به تجزیه و تحلیل TEM با سایر مطالعات مرتبط با سنتر nZVI دارای مطابقت است [۱۸ و ۱۹].

تأثیرگذارترین پارامتر در کارایی فرآیندهای شیمیایی pH محلول است، در فرآیند فعال‌سازی S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> با آهن، pH هم دارای تأثیر مستقیم بر گونه و حالت آهن موجود در فرآیند دارد و هم بر تولید رادیکال و تعیین گونه غالب رادیکال مؤثر است، در pH های بالای ۴، یون‌های Fe<sup>2+</sup> به گونه Fe<sup>3+</sup> تبدیل می‌شود، که توانایی کمی در فعال‌سازی S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> و تولید رادیکال SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> دارد، با افزایش بیشتر pH یون‌های Fe<sup>3+</sup> به‌صورت هیدروکسید فریک (Fe(OH)<sub>3</sub>) رسوب کرده و تولید لجن را افزایش می‌دهد، این در حالی است که یون‌های آهن تنها در حالت محلول توانایی شرکت در فرآیند فعال‌سازی را دارد و با افزایش pH آهن به فرم جامد و کلونیدی (FeOH<sup>+</sup>) در می‌آید (واکنش ۵) [۱۲].



با افزایش بیشتر pH به بالای ۹، گونه‌های اوکسی‌هیدروکسیدهای فریک (Fe(OH)<sub>3</sub><sup>•</sup>، Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>، FeOH<sup>3+</sup>) و Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub><sup>4+</sup> تولید می‌شود که این گونه از آهن توانایی بسیار ناچیزی در فعال‌سازی S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> دارند [۲۰] محصول فعال‌سازی S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> با Fe<sup>2+</sup> که به تولید رادیکال SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> منجر می‌شود، با تغییر pH تا حدودی تغییر می‌کند و واکنش را به سمت تولید OH<sup>•</sup> سوق می‌دهد. این واکنش‌ها در شرایط قلیایی بیشتر اتفاق می‌افتد. لذا عامل اصلی تعیین رادیکال غالب در فرآیند کاملاً به pH مرتبط است، در pH های زیر ۷ به خصوص ۳ تا ۵ برتری با رادیکال SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> است (واکنش ۴)، در pH بین ۷ تا ۹ حضور هر دو رادیکال را می‌توان مشاهده کرد (واکنش ۶) و در شرایط قلیایی به خصوص pH های بالای ۱۲ رادیکال OH<sup>•</sup> برتری دارد (واکنش ۷) و از آنجایی که در شرایط قلیایی پتانسیل اکسیداسیون OH<sup>•</sup> به شدت کاهش پیدا می‌کند کارایی فرآیند حتی در حضور غالب این رادیکال کاهش پیدا می‌کند. همچنین از نظر میزان پایداری رادیکال در محیط آبی پایداری رادیکال‌های SO<sub>4</sub><sup>•-</sup> از OH<sup>•</sup> بسیار بیشتر است [۲۱].

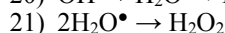
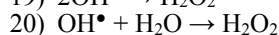


علی‌خان و همکاران در مطالعه‌ای مقایسه‌ای با عنوان اکسیداسیون تخریبی آترازین در محلول‌های آبی با فرآیندهای UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>، UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/Fe<sup>2+</sup> و UV/HSO<sub>5</sub><sup>-</sup>/Fe<sup>2+</sup>؛



[۲۸].

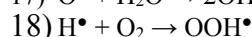
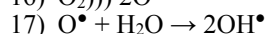
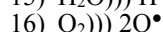
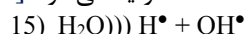
امواج US به دلیل توانایی در تولید مستقیم  $H_2O_2$  در محلول، می‌تواند کارایی فرآیند همزمان US و سایر فرآیندهای اکسیداسیون را افزایش دهد، واکنش ۱۹ تا ۲۱ این فرآیند را تشریح می‌کند، علی‌رغم محاسن و کاربردهایی که امواج US در بحث تصفیه آلاینده‌ها در منابع آبی دارند، نتایج مطالعات متعدد در چند سال اخیر نشان داد که کاربرد این امواج به تنهایی و به صورت مجزا به دلیل کارایی کم، نیاز به زمان و انرژی زیاد محدود و قابلیت استفاده در مقیاس‌های بزرگ را ندارد. برای غلبه بر این مشکل فرآیند سونوشیمیایی به صورت ترکیبی با فرآیندهای دیگر نظیر  $US/O_3$ ،  $US/H_2O_2$ ، ترکیب با فرآیندهای الکتروشیمیایی مانند  $US/Electro\ Fenton$ ، ترکیب با فرآیند فنتون، ترکیب با فرآیندهای نوری و فوتوکاتالیستی انجام می‌شود. در پایان نتایج حاکی از افزایش کارایی و کاهش مصرف انرژی بوده است [۱۲]. امواج US همچنین قادر است، آهن مورد نیاز فرآیند  $S_2O_8^{2-}/Fe(II)$  را بعد از تبدیل به یون‌های  $Fe^{3+}$  با سرعت بیشتری به یون‌های  $Fe^{2+}$  تغییر دهد [۳۲].



افزایش کارایی و کاهش مصرف انرژی در فرآیندهای ترکیبی به دلیل اثر هم‌افزایی تجزیه است، به عبارت دیگر کارایی دو فرآیند ترکیبی بیشتر از مجموع جبری کارایی فرآیندها در حالت مجزا است، در این راستا در مطالعه وانگ در زمینه کاربرد فرآیند  $US/Fe^0/PS$  در تجزیه رنگ اسیدی نارنجی ۷ در کاربرد مجزای امواج US، PS و  $Fe^0$  کارایی حذف مشاهده نشد، اما در فرآیند همزمان  $US/Fe^0/PS$  ۹۰ درصد رنگ در ۲۰ min حذف شد [۱۴]. جدول ۲ نتایج حاصل از تحقیقات مشابه را نشان می‌دهد، قسمت انتهایی جدول مربوط به هم‌افزایی تجزیه است.

با توجه به نمودار شماره ۲ در ساختار رنگ اسید بلو ۱۱۳ سه پیک به ترتیب در طول موج‌های ۵۶۷، ۲۷۶ و nm ۲۰۳ وجود دارد. در این میان پیک مربوط به طول موج ۵۶۷ nm مربوط به موقعیت گروه آزو ( $-N=N-$ ) است که عامل رنگ‌زا و تعیین‌کننده نوع ترکیب رنگی است. پیک ۲۷۶ nm و ۲۰۳ nm مربوط به ۵ حلقه آروماتیک موجود در ساختار رنگ است. در فرآیندهای اکسیداسیون گروه آزو خیلی سریع شکسته و محلول بی‌رنگ می‌شود، ولی برای حذف حلقه‌های آروماتیک به زمان بیشتری نیاز خواهد بود. بنابراین در مطالعات مربوط به اکسیداسیون ترکیبات رنگ‌زا، توجه به کاهش شاخص ترکیبات آلی همواره مورد توجه محققان بوده است. در مطالعات صورت گرفته در زمینه اکسیداسیون مواد رنگ‌زا حذف COD در مقایسه با رنگ‌زدایی در زمان طولانی‌تری انجام می‌شود [۲۸]. در مطالعه Rong xu و همکاران، در ساختار رنگ آزو نارنجی G سه پیک موجود در ساختار رنگ، شامل طول موج‌های ۴۷۸، ۳۲۸ و ۲۵۹ nm بود، پیک ۲۵۹ nm و ۳۲۸ nm مربوط به حلقه‌های آروماتیک و پیک ۴۷۸ nm مربوط به عامل رنگ‌زای باند آزو بود. در این مطالعه نیز پیک مربوط به باند آزو در فرآیند  $min/Fe^{2+}$  با سرعت بیشتری نسبت به پیک حلقه‌های آروماتیک کاهش پیدا کرده است [۲۹].

با انتشار امواج US در راکتور سونوشیمیایی، مولکول‌های آب و مولکول‌های اکسیژن محلول در آب تحت تأثیر مستقیم امواج US منجر به واکنش ۱۵ و ۱۶ می‌شود، بر اثر فروپاشی میکرو حباب‌ها و انبساط و انقباض امواج صوتی رادیکال‌های  $OH^{\bullet}$ ،  $H^{\bullet}$  و  $O^{\bullet}$  ایجاد می‌شود [۳۰] در ادامه طبق واکنش‌های ۱۷ و ۱۸ رادیکال‌های  $OOH^{\bullet}$ ،  $OH^{\bullet}$  تولید می‌شود [۳۱].



جدول ۲. مقایسه نتایج مطالعات مشابه با نتایج مطالعه حاضر

منبع	مقایسه با مطالعه حاضر	آلاینده مورد مطالعه	فرآیند مورد مطالعه	تجزیه رنگ و pH
(۳۳)	از آهن صفر ظرفیتی برای فعال‌سازی $H_2O_2$ استفاده شد، pH بهینه برای فرآیند ۳ به دست آمد.	راکتیو بلک ۵	$US/H_2O_2/Fe^0$	pH
(۳۴)	در این مطالعه pH بهینه برای تولید حداکثری رادیکال سولفات ۳ به دست آمد، کارایی حذف TOC بعد از ۹۰ min برابر ۳۰ درصد بود.	C. I اسید نارنجی ۷	$Electro/Fe_3O_4/PDS$	
(۹)	در این مطالعه از ذرات مقیاس میکرو $Fe^0$ برای تولید $Fe^{2+}$ استفاده شد، غلظت بهینه $Fe^0$ برابر ۲/۲۳ mM به دست آمد، افزایش غلظت $Fe^0$ به ۴/۴۶، ۸/۹۲ و ۱۸/۸۵ mM سبب کاهش کارایی فرآیند شد.	سولفامتازول	$PS/micrometric\ Fe^0$	تجزیه رنگ و pH

(۳۵)	غلظت محدود کننده $\text{FeSO}_4$ برابر ۴ mM به دست آمد، به طوری که کارایی فرآیند در غلظت ۲ و ۴ mM به ترتیب ۵۴/۹ و ۵۳ درصد به دست آمد.	رنگ نارنجی (II)	$\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$	
(۳۶)	با افزایش نسبت PS به $\text{Fe}^0$ از نسبت ۱ به ۰/۱ تا ۱ به ۱ کارایی حذف آنتی بیوتیک افزایش داشت، همچنین حداکثر کارایی در pH برابر ۳ به دست آمد.	سولفادiazین	$\text{US}/\text{Fe}^0/\text{PS}$	تأثیر $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
(۹)	افزایش غلظت PS از ۰/۴ به ۱ mM کارایی فرآیند را افزایش داد.	سولفامتازول	$\text{PS}/\text{micrometric Fe}^0$	
(۳۷)	حداکثر کارایی به ترتیب مربوط به $\text{US}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ، $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ و $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ مجزا بود.	اسید قرمز B	Sono-Fenton	هم افزایی در آزمایش ها
(۳۵)	در فرآیند مذکور کارایی $\text{US}/\text{Fe}^{2+}$ ، $\text{US}/\text{H}_2\text{O}_2$ و $\text{US}/\text{Fenton}$ به ترتیب برابر با ۲۸/۹، ۴۶/۶، ۴۷/۴ و ۷۶/۴ درصد به دست آمد.	رنگ نارنجی (II)	$\text{FeSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{US}$	
(۳۸)	کارایی فرآیند مجزای فنتون و US به ترتیب برابر ۴۰ و ۴ درصد بود، هم افزایی فرآیند ترکیب شده $\text{US}/\text{Fenton}$ بسیار چشم گیر و دارای کارایی ۹۰ درصد بود. شرایط بهینه در شرایط اسیدی بود.	فاضلاب رنگریزی	Ultrasound/Fenton	

درصد به دست آمد. هم افزایی تجزیه در فرآیند  $\text{US}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^0$  برابر ۵۹ درصد مشاهده شد.

### ۶- قدردانی

نویسندگان مقاله از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی همدان برای حمایت های مالی تشکر و قدردانی می کنند.

### پی نوشت

1. Nano-zero valent iron
2. Acoustic Cavitation
3. Hot Spot
4. Chemical Oxygen Demand (COD)
5. Transmission electron microscopy

### References

- [1]. Saravanan M, Sambhamurthy NP, Sivarajan M. Treatment of Acid Blue 113 Dye Solution Using Iron Electrocoagulation. CLEAN-Soil, Air, Water. 2010; 38(5-6): 565-71.
- [2]. Dareyni F, Amini Mohammadiyeh SA, Zare Sani H, Saghi M. Removal of acid black 1 dye from aqueous solution using nano-iron particles. 2. 2014; 20(5): 782-90. [in Persian]
- [3]. Martínez SS, Uribe EV. Enhanced sonochemical degradation of azure B dye by the electroFenton process. Ultrasonics sonochemistry. 2012; 19(1): 174-8.
- [4]. Ghoneim MM, El-Desoky HS, Zidan NM. Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions. Desalination. 2011; 274(1): 22-30.
- [5]. Krishnakumar B, Swaminathan M. Solar photocatalytic degradation of Acid Black 1 with ZnO. Indian Journal of Chemistry. 2010; 49:1035-40.
- [6]. Safarzadeh-Amiri A, Bolton JR, Cater SR. The use of iron in advanced oxidation processes. Journal of Advanced Oxidation Technologies. 1996; 1:18-26.
- [7]. Hou L, Zhang H, Xue X. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline

- in water. *Separation and Purification Technology*. 2012; 84(0): 147-52.
- [8]. Oh S-Y, Kang S-G, Kim D-W, Chiu PC. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with iron sulfides. *Chemical Engineering Journal*. 2011; 172(2-3): 641-6.
- [9]. Ghauch A, Ayoub G, Naim S. Degradation of sulfamethoxazole by persulfate assisted micrometric  $Fe^0$  in aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 228(0): 1168-81.
- [10]. Oh S-Y, Kang S-G, Chiu PC. Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron. *Science of The Total Environment*. 2010; 408(16): 3464-8.
- [11]. Rodriguez S, Vasquez L, Costa D, Romero A, Santos A. Oxidation of Orange G by persulfate activated by Fe(II), Fe(III) and zero valent iron (ZVI). *Chemosphere*. 2014; 101:86-92.
- [12]. Li Y, Hsieh W-P, Mahmudov R, Wei X, Huang C. Combined ultrasound and Fenton (US-Fenton) process for the treatment of ammunition wastewater. *Journal of hazardous materials. Journal of Hazardous Materials*. 2012; 244-245(0): 403-411.
- [13]. Ioan I, Wilson S, Lundanes E, Neculai A. Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol A degradation. *Journal of Hazardous Materials*. 2007; 142(1): 559-63.
- [14]. 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. *Separation and Purification Technology*. 2014; 122(0): 41-6.
- [15]. Babuponnusami A, Muthukumar K. Removal of phenol by heterogenous photo electro Fenton-like process using nano-zero valent iron. *Separation and Purification Technology*. 2012; 98(0): 130-5.
- [16]. Rahmani A, Mehralipor J, Shabanloo N, Zaheri F, Poresgh Y, Shabanloo A. Performance Evaluation of Advanced Electrochemical Oxidation Process With the Using Persulfate in Degradation of Acid Blue 113 from Aqueous Solutions. 2. 2014; 21(5):797-807. [in Persian]
- [17]. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21th Edition, Washington DC, 2005.
- [18]. Mao Y, Xi Z, Wang W, Ma C, Yue Q. Kinetics of Solvent Blue and Reactive Yellow removal using microwave radiation in combination with nanoscale zero-valent iron. *Journal of Environmental Sciences*. 2015; 30(0): 164-72.
- [19]. Dorjee P, Amarasiriwardena D, Xing B. Antimony adsorption by zero-valent iron nanoparticles (nZVI): Ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) study. *Microchemical Journal*. 2014; 116(0): 15-23.
- [20]. Zhou L, Zheng W, Ji Y, Zhang J, Zeng C, Zhang Y. Ferrous-activated persulfate oxidation of arsenic(III) and diuron in aquatic system. *Journal of Hazardous Materials*. 2013; 263, Part 2(0): 422-30.
- [21]. Romero A, Santos A, Vicente F, González C. Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe(II) and oxidant dosage. *Chemical Engineering Journal*. 2010; 162(1): 257-65.
- [22]. Khan JA, He X, Khan HM, Shah NS, Dionysiou DD. Oxidative degradation of atrazine in aqueous solution by  $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$ ,  $UV/S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$  and  $UV/HSO_5^-/Fe^{2+}$  processes: A comparative study. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 218(0): 376-83.
- [23]. Rao YF, Qu L, Yang H, Chu W. Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process. *Journal of Hazardous Materials*. 2014; 268(0): 23-32.
- [24]. Thongkrua S, Ratanatamskul C. Simultaneous Removal of Lignin and 2, 4-Dichlorophenol in Pulp and Paper Mill Wastewater Using a Supervibration-photocatalytic Reactor. *Modern Applied Science*. 2011; 5(1): 92-100.
- [25]. Taha MR, Ibrahim AH. Characterization of nano zero-valent iron (nZVI) and its application in sono-Fenton process to remove COD in palm oil mill effluent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2014; 2(1): 1-8.
- [26]. Deng J, Shao Y, Gao N, Deng Y, Tan C, Zhou S. Zero-valent iron/persulfate( $Fe^0/PS$ ) oxidation acetaminophen in water. *Int J Environ Sci Technol*. 2014; 11(4): 881-90.
- [27]. Liang C, Wang Z-S, Bruell CJ. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures. *Chemosphere*. 2007; 66(1): 106-13.
- [28]. Wu J, Zhang H, Qiu J. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/ $Fe^{2+}$ /peroxydisulfate process. *Journal of Hazardous Materials*. 2012; 215-216(0): 138-45.
- [29]. Xu X-R, Li X-Z. Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion.

- Separation and Purification Technology. 2010; 72(1): 105-11.
- [30]. Chen F, Li Y, Cai W, Zhang J. Preparation and sono-Fenton performance of 4A-zeolite supported  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Journal of Hazardous Materials. 2010; 177(1-3): 743-9.
- [31]. Naddeo V, Belgiorno V, Kassinos D, Mantzavinos D, Meric S. Ultrasonic degradation, mineralization and detoxification of diclofenac in water: optimization of operating parameters. Ultrasonics sonochemistry. 2010; 17(1): 179-85.
- [32]. Pang YL, Abdullah AZ, Bhatia S. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. Desalination. 2011; 277(1-3): 1-14.
- [33]. Weng C-H, Lin Y-T, Yuan H-M. Rapid decoloration of Reactive Black 5 by an advanced Fenton process in conjunction with ultrasound. Separation and Purification Technology. 2013; 117(0): 75-82.
- [34]. Lin H, Zhang H, Hou L. Degradation of C. I. Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PDS process. Journal of Hazardous Materials. 2014; 276(0): 182-91.
- [35]. Dökkancı M, Vinatoru M, Mason TJ. The sonochemical decolourisation of textile azo dye Orange II: Effects of Fenton type reagents and UV light. Ultrasonics Sonochemistry. 2014; 21(2): 846-53.
- [36]. Zou X, Zhou T, Mao J, Wu X. Synergistic degradation of antibiotic sulfadiazine in a heterogeneous ultrasound-enhanced Fe<sup>0</sup>/persulfate Fenton-like system. Chemical Engineering Journal. 2014; 257(0): 36-44.
- [37]. Chakma S, Moholkar VS. Physical mechanism of sono-Fenton process. AIChE Journal. 2013; 59(11): 4303-13.
- [38]. Liu T, He FW, Zhang YQ. Synergistic Degradation of Acid Scarlet Dyeing Wastewater by the Ultrasound/Fenton Method. Applied Mechanics and Materials. 2014; 448: 34-7.

## Synergistic effect investigation of persulfate and nano zero-valent iron in degradation of Acid Blue 113 in the presence of 40 KHz ultrasonic irradiation

Abdolmotaleb Seid Mohammadi<sup>1</sup>, Gorban Asgari<sup>2</sup>, Sima Maleki<sup>3</sup>, Somaye Bajalan<sup>4</sup>, Mina Khorshidi<sup>5</sup>, Amir Shabanlo\*<sup>6</sup>

1. Associate Professor, Social Determinants of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
2. Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
3. M.Sc. of Environmental Health Engineering, Department of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
4. M.Sc. student of Environmental Health Engineering, Department of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
5. B.S. of Environmental Health Engineering, Department of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
6. Ph.D student of Environmental Health Engineering, Department of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.

### Abstract

**Background & Objectives:** The Azo dyes due to presence of aromatic rings in structure are considered major problems into the environment. In this experimental study, the synergistic effect of persulfate and nano zero-valent iron in degradation of Acid Blue 113 in presence of ultrasonic irradiation was investigated.

**Materials and Methods:** The effect of operating parameter such as initial pH, different concentration of  $S_2O_8^{2-}$ , nZVI and initial dye using a batch ultrasound reactor at 40 kHz frequency was investigated. After the optimize process, synergistic dye degradation and COD reduction of colored solution was studied. For characterization of the prepared nZVI particle, transmission electron microscope (TEM) image was used.

**Results:** To remove 99% dye with initial concentration of 50 mg/L, the optimal condition in the end of 30 min of reaction was pH 3, concentration of  $S_2O_8^{2-}$  and nZVI 5 mM and 50 mg/L, respectively. In the same of condition with increasing pH to 11 the dye removal efficiency decreased to 17%, respectively. After 120 min of reaction in the optimal condition, the COD reduction was 95%. Synergistic dye degradation in US/ $S_2O_8^{2-}$ / $Fe^0$  process was observed 59%. The TEM image of the synthesized nZVI confirmed the nanoscale Creation.

**Conclusion:** The US/ $S_2O_8^{2-}$ / $Fe^0$  combined process due to high synergistic degradation, can be promising process to industrial wastewater treatment.

Received: 2016/04/03

Accepted: 2016/06/17

**Keywords:** Acid Blue 113, Persulfate, Ultrasonic, Zero-valent iron

