

Journal of Water and Wastewater, Vol. 30, No.2, pp: 76-90

# Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol Using Zero Valent Iron Activated Persulfate and Zero Valent Iron Activated Hydrogen Peroxide Processes under UV Irradiation: A Taguchi Experimental Design

A .Seidmohammadi <sup>1</sup>, Gh.Asgari <sup>1</sup>, J. Faradmal <sup>2</sup>, M. Lili <sup>3</sup>, R. Amiri<sup>4</sup>

1. Assoc. Prof., Social Determinants of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
2. Assoc. Prof., Department of Biostatistics, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
3. Assoc. Prof., Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran
4. MSc in Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran  
(Corresponding Author) araheleh@yahoo.com

(Received Oct. 24, 2017 Accepted Jan. 31, 2018)

#### To cite this article :

Seidmohammadi, A., Asgari, Gh., Faradmal, J., Lili, M., Amiri, R., 2019, "Photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using zero valent iron activated persulfate and zero valent iron activated hydrogen peroxide processes under UV irradiation: A taguchi experimental design." Journal of Water and Wastewater, 30(2), 76-90.  
Doi: 10.22093/wwj.2018.101512.2510 (In Persian)

#### Abstract

4-chlorophenol (4-CP) is one of the seriously toxic chlorophenol compounds found in the effluent wastewater generated by oil refineries, pharmaceutical factories, and paper and leather producers which is introduced into surface and ground water resources. This research aimed to study the feasibility of nZVI nanoparticles in activation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and persulfate under UVA-LED irradiation based on Taguchi experimental design for 4-CP removal. This experimental study was conducted using a lab-scale batch reactor equipped with 18 ultraviolet light emitting diodes lamps with a wavelength of 390 nm. The effects of operating parameters such as pH of solution, contact time, dosage of nZVI, dosages of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and persulfate and different initial 4-CP concentration were evaluated by defined factor of 4\*4 using Taguchi L-16 orthogonal array. Based on the results of the Taguchi method, the optimum conditions for removal of 4-CP in nZVI activated persulfate process included the initial 4-CP concentration of 25 mg/L, pH=3, reaction time of 60 min, nZVI and persulfate respective dosages of 2 and 2 mM. The highest removal efficiency and S/N values for this process were 51.83% and 34.29%, respectively. Also, optimum conditions for removal of 4-CP in nZVI activated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process were the initial 4-CP concentration of 25mg/L, pH=3, reaction time of 30 min, nZVI and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosages of 0.75 and 1 mM. In this condition, the highest removal efficiency and S/N values were 81.76% and 38.25%, respectively. In both processes in this case, under acidic conditions, an increase in the active catalyst (Fe<sup>2+</sup>) activated more and more oxidants (radical hydroxide and radical sulfate) in both reactants, resulting in better efficiency of processes in these conditions. UVA-LED/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/nZVI process could serve as a new and feasible approach for the degradation of 4-CP as well as other organic contaminants containing wastewater due to high efficiency, low contact time and need of the lowest oxidants agents. UVA-LED/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/nZVI process could serve as a new and feasible approach for the degradation of 4-CP as well as other organic contaminants contained in wastewater due to high efficiency, low contact time and need of the lowest oxidants agents.

**Keywords:** UVA-LED, 4-Chlorophenol, Activation, Zerovalent Iron, Taguchi Method.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۰، شماره ۲، صفحه: ۹۰-۷۶

## تجزیه فتوکاتالیستی ۴-کلروفنل با استفاده از فرایندهای پرسولفات فعال شده با نانو ذره آهن و هیدروژن پراکسید فعال شده با نانو ذره آهن در حضور امواج فرابنفش: طراحی آزمایش با مدل تاگوچی

عبدالمطلب صید محمدی<sup>۱</sup>، قربان عسگری<sup>۱</sup>، جواد فردمال<sup>۲</sup>، مصطفی لیلی<sup>۳</sup>، راحله امیری<sup>۴</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 آمار زیستی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
- ۳- دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
- ۴- کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران  
(نویسنده مسئول) arahelch@yahoo.com

(دریافت ۹۶/۸/۲ پذیرش ۹۶/۱۱/۱۱)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

صید محمدی، ع.، عسگری، ق.، فردمال، ج.، لیلی، م.، امیری، ر.، ۱۳۹۸، "تجزیه فتوکاتالیستی ۴-کلروفنل با استفاده از فرایندهای پرسولفات فعال شده با نانو ذره آهن و هیدروژن پراکسید فعال شده با نانو ذره آهن در حضور امواج فرابنفش: طراحی آزمایش با مدل تاگوچی"

مجله آب و فاضلاب، ۳۰(۲)، ۹۰-۷۶. Doi: 10.22093/wwj.2018.101512.2510

### چکیده

۴-کلروفنل یکی از ترکیبات سمی خانواده کلروفنل‌هاست که در پساب فاضلاب‌های تولید شده در صنایع پتروشیمی، پالایشگاه‌های نفت، صنایع داروسازی و صنایع فراوری چوب و کاغذ تولید و به منابع آب‌های سطحی و زیر زمینی وارد می‌شود. این پژوهش با هدف بررسی امکان استفاده از نانو ذره آهن به منظور فعال‌سازی اکسیدان‌های پراکسید هیدروژن و پرسولفات در حضور امواج UVA-LED به منظور حذف ۴-کلروفنل با طراحی آزمایش براساس مدل آماری تاگوچی انجام گرفت. برای انجام این پژوهش از یک راکتور بسته در مقیاس آزمایشگاهی مجهز به ۱۸ لامپ دیودی منتشرکننده امواج فرابنفش با طول موج ۳۹۰ نانومتر استفاده شد. تأثیر پارامترهای بهره‌برداری نظیر pH محلول، زمان تماس، غلظت نانو ذره آهن، غلظت پراکسید هیدروژن، غلظت پرسولفات و غلظت اولیه ۴-کلروفنل توسط فاکتور تعریف شده  $4 \times 4$  با استفاده از آرایه ارتتوگونال L-16 مدل تاگوچی مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج حاصل از آنالیز آماری با استفاده از مدل تاگوچی، شرایط بهینه برای حذف ۴-کلروفنل در فرایند پرسولفات فعال شده توسط نانو ذره آهن در حضور امواج فرابنفش در غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم در لیتر ۴-کلروفنل، زمان تماس ۶۰ دقیقه، غلظت نانو ذره آهن ۲ میلی‌مولار و غلظت پرسولفات ۲ میلی‌مولار تعیین شد. بالاترین کارایی حذف و بالاترین مقدار S/N برای این فرایند به ترتیب ۵۱/۸۳ درصد و ۳۴/۲۹ بود. شرایط بهینه به منظور حذف ۴-کلروفنل در فرایند پراکسید هیدروژن فعال شده توسط نانو ذره آهن در حضور امواج فرابنفش در غلظت اولیه ۴-کلروفنل ۲۵ میلی‌گرم در لیتر، زمان تماس ۳۰ دقیقه، غلظت نانو ذره آهن ۱ میلی‌مولار و غلظت پراکسید هیدروژن برابر با ۰/۷۵ میلی‌مولار بود که بالاترین کارایی حذف و بالاترین مقدار S/N برای این فرایند به ترتیب ۸۱/۷۶ درصد و ۳۸/۲۵ حاصل شد. با توجه به این که در شرایط اسیدی، افزایش شکل فعال کاتالیزگر (آهن دو ظرفیتی) سبب فعال شدن بهتر و بیشتر اکسیدکننده‌ها (رادیکال هیدروکسید و رادیکال سولفات) می‌شود، در نتیجه کارایی فرایندها در این شرایط بهتر بوده است. نتایج این پژوهش نشان داد که فرایند فعال‌سازی پراکسید هیدروژن با نانو ذرات آهن در حضور امواج فرابنفش به دلیل راندمان بالای حذف، زمان تماس کم و کمترین استفاده از ماده اکسیدان می‌تواند به عنوان یک روش قابل قبول برای حذف ۴-کلروفنل و سایر آلاینده‌های آلی از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: UVA-LED، ۴-کلروفنل، فعال‌سازی، آهن صفر ظرفیتی، روش تاگوچی

## ۱- مقدمه

است (Movahedyan et al., 2009, Poulopoulos et al., 2007, Babuponnusami and Muthukumar, 2012, Singh et al., 2016, Maleki et al., 2007)

فرایند فتوشیمیایی یکی از روش‌های فرایند اکسیداسیون پیشرفته است که در آن مواد آلی تحت تأثیر تابش اشعه ماورای بنفش (UV) قرار گرفته و از طریق تولید رادیکال‌های آزاد تجزیه می‌شوند (Movahedyan et al., 2009). در اغلب این فرایندها از لامپ‌های بخار جیوه به‌عنوان منبع تابش اشعه UV استفاده می‌شود اما اندازه بزرگ، مقاومت کم به شوک و حساسیت بالا نسبت به تغییرات دمایی و آلاینده‌های این لامپ‌ها برای محیط زیست از معایب لامپ‌های بخار جیوه که در حال حاضر در فرایندهای تلفیقی به‌عنوان منبع تابش اشعه UV برای حذف آلاینده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند، به‌شمار می‌آید (Ao and Liu, 2017, Hofman-Caris et al., 2012)

از این رو در پژوهش‌های اخیر استفاده از لامپ‌های LED<sup>۱</sup> به‌عنوان جایگزین لامپ‌های بخار جیوه مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. لامپ‌های LED دیوهای نورافشان دستگاه‌های نیمه هادی هستند که نور را از یک طول موج نزدیک به طول موج UVA&B منتشر می‌نمایند. این لامپ‌ها در مقایسه با لامپ‌های جیوه‌ای مولد اشعه فرابنفش، در تبدیل الکتریسیته به نور موثرتر عمل می‌کنند، ابعاد کوچک‌تری دارند، در برابر شوک‌های فیزیکی مقاوم هستند و علاوه بر نیمه عمر طولانی موجب صرفه‌جویی در مصرف برق می‌شوند و به‌علت عدم وجود مواد سمی در ساختار، دوستدار محیط زیست نیز محسوب می‌شوند (Hofman-Caris et al., 2012, Carra et al., 2015, Davididou et al., 2017, Jamali et al., 2013)

بر اساس پژوهش‌های انجام گرفته، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر استفاده از امواج فرابنفش به تنهایی توانایی چندانی در حذف ترکیبات آلی ندارند و استفاده از عوامل اکسید کننده نظیر پراکسید هیدروژن، پرسولفات و پریودات به‌منظور افزایش کارایی فرایندهای اکسیداسیون با هدف حذف بیشتر آلاینده‌های آلی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است

بحران آب ناشی از رشد سریع جمعیت و شهرنشینی یکی از بزرگ‌ترین چالش‌های بشر در عصر حاضر به‌شمار می‌رود (Liu et al., 2013).

با این حال آب‌های سطحی و زیرزمینی به‌عنوان مهم‌ترین منابع آب موجود برای استفاده به‌عنوان آب شرب با خطر آلودگی ناشی از ورود فزاینده آلاینده‌های با منشأ آلی مواجه بوده و با گسترش روند مذکور به تدریج از دسترس خارج می‌شوند (Hidalgo et al., 2013, Ngo et al., 2015)

در میان طیف وسیعی از آلاینده‌ها، ترکیبات آلی حلقوی از جمله کلروفنل‌ها که در مقادیر متفاوت از چند میلی‌گرم تا چند صد میلی‌گرم در لیتر در خروجی بسیاری از صنایع یافت می‌شوند، رایج‌ترین آلاینده‌های آلی آلوده‌کننده محیط زیست به‌شمار می‌روند (Ngo et al., 2015, Hidalgo et al., 2013, Liu et al., 2013)

۴-کلروفنل به‌عنوان یکی از مهم‌ترین ترکیبات خانواده کلروفنل‌ها از طریق تخلیه فاضلاب خام یا تصفیه شده صنایع پتروشیمی، پالایشگاه‌ها، صنایع تولید حشره‌کش و آفت‌کش، صنایع تولید و فراوری چوب در دامنه ۱۵۰ میکروگرم در لیتر تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر به محیط وارد می‌شود (Mohammadi et al., 2013).

این آلاینده سمی و غیر قابل تجزیه بیولوژیک است و اثرات مخربی بر سلامت و محیط زیست انسان دارد به‌ویژه آنکه از طریق منابع آبی و از راه پوست، تنفس و گوارش می‌تواند وارد بدن شوند (Poulopoulos et al., 2007, Movahedyan et al., 2009).

روش‌های فیزیکی، فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی متنوعی برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی ۴-کلروفنل از پساب صنایع مورد استفاده قرار گرفته است. هر چند مشکلات ناشی از تولید لجن، مصرف انرژی و انتقال آلاینده از یک فاز به فاز دیگر کاربرد این روش‌ها را به‌دلیل ماهیت مقاوم و تجزیه‌پذیر نبودن این ترکیبات با محدودیت جدی مواجه نموده است.

امروزه مطالعات گسترده‌ای با هدف حذف آلاینده‌های آلی مقاوم با استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته نظیر اکسیداسیون فتوشیمیایی، فنتون و فتوفنتون، الکتروفنتون و ازن زنی کاتالیستی مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته

<sup>1</sup> Light Emitting Diodes (LED)



(Wei et al., 2016). استفاده از لامپ‌های UV-LED در طول موج ۲۴۰ تا ۳۹۰ نانومتر به تنهایی و یا همراه با عوامل اکسیدکننده در حذف آلاینده‌هایی نظیر کارمویزین (Ahmadi et al., 2017)، آنتی‌پرین (Davididou et al., 2017) و آنتوکسین (Verma and Sillanpää, 2015) مورد استفاده قرار گرفته است.

جمالی و همکاران استفاده توأم از لامپ‌های UV-LED و پراکسید هیدروژن را برای حذف فنل مورد بررسی قرار دادند. نتایج بررسی ایشان نشان داد که طی زمان چهار ساعت تنها ۲۴ درصد از ماده آلی حذف شده است (Jamali et al., 2013).

ورما و همکاران به منظور حذف آنتوکسین از UV-C LED و UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> استفاده نمودند که نتایج بیانگر حذف چهار برابری فرایند توأم UV-C/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در مقایسه با استفاده از لامپ به تنهایی بود (Verma and Sillanpää, 2015).

روش تاگوچی با هدف بهینه‌سازی متغیرهای واکنشی از طریق مدل‌سازی حداقل آزمایش‌ها به دلیل سادگی، هزینه کمتر، تسریع در انجام آزمایش‌ها، کاهش زمان انجام آزمایش‌ها و کاهش تعداد نمونه‌ها، بیش از سایر روش‌های آماری مورد استفاده قرار می‌گیرد. بر مبنای توانایی‌های این روش می‌توان با تعداد معینی آزمایش و بر اساس ترکیب‌های خاص و از پیش تعیین شده سطوح، میزان تأثیر عوامل و سطوح بهینه مطالعات تجربی و آزمایشگاهی را تعیین نمود (Asgari et al., 2017). لذا در این پژوهش با عنایت به آنکه تاکنون تجزیه ۴-کلروفنل با استفاده از فرایندهای فعال‌سازی پرسولفات و پراکسید هیدروژن با استفاده از نانو ذره آهن در حضور UV-A LED انجام نگرفته است، مقایسه تأثیر فعال‌سازی پرسولفات و پراکسید هیدروژن با استفاده از نانو ذره آهن در حضور لامپ‌های LED مولد UV-A بر اساس طرح آزمایش تاگوچی و تأثیر پارامترهای آزمایشگاهی از جمله pH محلول، مقدار ماده اکسیدکننده، مقدار نانو ذره آهن و غلظت اولیه ماده آلی مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد مورد استفاده

۴-کلروفنل، هیدروکسید سدیم، پراکسید هیدروژن، پرسولفات سدیم، فروسیانید پتاسیم، ۴-آمینوآنتی‌پرین، اسید سولفوریک، فسفات هیدروژن پتاسیم از شرکت مرک آلمان تهیه و بدون تصفیه

(Mustafa and Shihab, 2013, Pan et al., 2016, Seidmohammadi et al., 2016)

آنیون پرسولفات با فرمول شیمیایی  $S_2O_8^{2-}$  با پتانسیل اکسیداسیون - احیای ۲/۰۱ ولت در فرایندهای حذف شیمیایی ترکیبات مقاوم به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته است. پرسولفات به عنوان یک آنیون غیرانتخابی، محلول و پایدار دارای ویژگی‌های خاص و منحصر به فرد از جمله بالا بودن سرعت واکنش، پایداری بیشتر در دمای محیط و وابستگی کمتر به نوع ماده آلی است. نتایج پژوهش‌های متعدد بیانگر پایداری این ماده در محیط و عدم اثر بخشی آن به تنهایی در حذف مواد آلی و لزوم فعال‌سازی آن با هدف افزایش کارکرد فرایند در حذف مواد آلی است (Seidmohammadi et al., 2016). امواج فرابنفش، امواج فراصوت، گرما و فلزات دو ظرفیتی از جمله عوامل فعال‌ساز پرسولفات هستند که پرسولفات را به رادیکال‌های آزاد سولفات ( $SO_4^{\cdot-}$ ) با پتانسیل اکسیداسیون و احیا ۲/۵۶ ولت که قابلیت اکسیداسیون ترکیبات آلی را دارند، تبدیل می‌کند (Seidmohammadi et al., 2016, Wei et al., 2016). از سوی دیگر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر استفاده از پراکسید هیدروژن به علت تولید رادیکال هیدروکسیل ( $OH^{\cdot}$ ) با پتانسیل اکسیداسیون و احیا ۲/۷۱ ولت به منظور تجزیه مواد آلی از دیر باز مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است (Movahedyan et al., 2009).

اخیراً استفاده از ترکیبات فلزی از جمله نانو ذره آهن، آهن دو و سه ظرفیتی به عنوان فلزات فعال کننده عوامل اکسیدان نظیر پراکسید هیدروژن و پرسولفات به منظور افزایش و تسریع در روند تولید رادیکال‌های فعال مورد توجه قرار گرفته است (Wei et al., 2016, Pan et al., 2016, Zhang et al., 2017).

آهن دو ظرفیتی به دلیل اقتصادی بودن و دسترسی آسان بیش از سایر ترکیبات فلزی در فرایند فنتون مورد استفاده قرار می‌گیرد. از طرفی مصرف رادیکال‌های تولید شده و تبدیل سریع آهن دو ظرفیتی به آهن سه ظرفیتی منجر به تولید بیشتر لجن در فرایند فعال‌سازی پرسولفات و پراکسید هیدروژن می‌شود (Zhang et al., 2017).

استفاده از ترکیبات با پایه نانو از جمله نانو ذره آهن برای غلبه بر مشکلات مذکور مورد استفاده قرار گرفته است



جدول ۱- مشخصات لامپ UV-LED مورد استفاده در این پژوهش

**Table 1.** Specifications of the UV-LED lamp used in this research

Parameter	Property
Maximum wavelength	390 nanometer
Maximum intensity	20 mA
Radiant flux	1 Mw
Angle	20 degrees
Diameter	4/82 ± 0/2 mm
Length	8/7 ± 0/2 mm

به دلیل حرارت تولیدی توسط لامپ‌ها محفظه واکنش در حمام مجهز به لوله ورودی و خروجی جریان آب جهت تعدیل دما قرار داده شد. در تمامی مراحل انجام آزمایش‌ها از محلول مادر ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر ۴-کلروفنل، محلول ۱ مولار پرسولفات سدیم، محلول ۳۰ درصد پراکسید هیدروژن و محلول ۱ مولار نانو ذره آهن استفاده شد و پس از تهیه فاضلاب سنتتیک در غلظت‌های مورد نظر در ظروف تیره درب بسته در یخچال نگهداری شد. از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال به منظور تنظیم pH نمونه‌ها استفاده شد. پس از آماده‌سازی فاضلاب سنتتیک و به محض افزودن اکسیدان و کاتالیست نانو ذره آهن، مقدار ۲۰۰ میلی‌لیتر از نمونه فاضلاب سنتتیک در مخزن قرار داده شد و با استفاده از دستگاه همزن مغناطیسی مدل Alpha محصول کشور انگلیس در طی مدت زمان تماس با امواج فرابنفش به صورت مداوم اختلاط انجام شد. از آنجایی که هدف از این مطالعه انجام آزمایش‌ها در دمای اتاق و جلوگیری از تأثیر افزایش دما ناشی از کارکرد لامپ‌های مورد استفاده بود، مخزن حاوی نمونه در یک محفظه مجهز به جریان آب ورودی و خروجی قرار گرفت. نمونه‌برداری در زمان‌های متوالی با استفاده از پیپت انجام شد و غلظت ۴-کلروفنل باقیمانده بر اساس روش ۵۵۳۰ رنگ سنجی موجود در کتاب استاندارد متد و توسط دستگاه UV/Vis spectrometer-DR 5000 ساخت شرکت هیچ آلمان در طول موج ۵۰۰ نانومتر قرائت شد (Hidalgo et al., 2013). راندمان حذف ۴-کلروفنل با استفاده از معادله ۱ تعیین شد

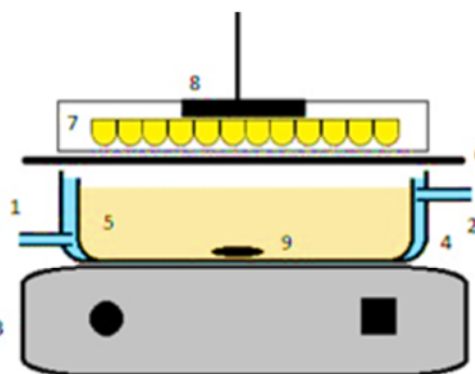
$$(\%) = \left( \frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (1)$$

که در این معادله  $C_0$  غلظت اولیه و  $C_t$  غلظت باقیمانده ۴-کلروفنل در زمان‌های مختلف بود (Ngo et al., 2015).

استفاده شد. نانو ذرات آهن مورد استفاده در این پژوهش با قطر ۲۱ نانومتر، سطح ۰/۱۴ متر مربع در گرم و با درجه خلوص ۰/۹۹ از شرکت سیگما آلدریج خریداری شد. در این مطالعه از آب دو بار تقطیر برای تهیه محلول‌های مورد نظر استفاده شد. همچنین تنظیم pH با استفاده از دستگاه pH سنج محصول هیچ آلمان انجام گرفت.

## ۲-۲- مشخصات راکتور و روش کار

این مطالعه تجربی در سال ۱۳۹۵ در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. تمامی آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی در یک راکتور از جنس پلکسی گلاس با قطر داخلی ۱۰ سانتی‌متر و به حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر که به صورت منقطع مورد استفاده قرار می‌گرفت، انجام شد (شکل ۱). منبع تابش اشعه ۱۸ عدد لامپ UV-LED، ۷۵ نیمه هادی، ساخت کشور کره بود که توانایی تولید امواج فرابنفش در طول موج ۳۹۰ نانومتر را دارا بود. مشخصات لامپ‌ها در جدول ۱ بیان شده است. لامپ‌های مورد نظر بر روی یک صفحه آلومینیومی دایره‌ای نصب و از ورقه کوارتزی با قطر ۱ میلی‌متر جهت پوشش UV-LED ها استفاده شد. فاصله UV-LED ها از سطح محلول داخل راکتور ۱ سانتی‌متر و به منظور جلوگیری از تبخیر نمونه



**Fig. 1.** Schematic of the reactor used in this research: 1) Inflow water, 2) Outflow water, 3) Magnetic stirrer, 4) Plexiglas reactor, 5) Synthetic wastewater, 6) Quartz Sheet, 7) UV-LED lamps, 8) Base lamp holder, 9) Magnet

شکل ۱- شماتیک راکتور مورد استفاده در پژوهش:

۱) آب ورودی، ۲) آب خروجی، ۳) همزن مغناطیسی، ۴) راکتور پلکسی گلاس، ۵) فاضلاب سنتتیک، ۶) ورقه کوارتزی، ۷) لامپ، ۸) نگهدارنده لامپ، ۹) مغنت UV-LED

<sup>1</sup> HACH





جدول ۳- آرایه‌ها و سطوح انتخاب شده در حذف ۴-کلروفنل با استفاده

از فرایند UV-LED/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/nZVI

**Table 3.** Arrays and levels selected for the removal of 4-chlorophenol using the UV- LED / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / nZVI process

Effective parameters	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
pH	3	5	7	11
Concentration of 4-chlorophenol (mg/L)	25	50	100	150
Hydrogen peroxide (mM)	0.5	0.75	1	1/25
Iron Nanoparticle(mM)	0.25	0.5	1	2
Reaction time	5	10	20	30

برای تحلیل دقیق‌تر آماری نتایج در روش طرح داده‌ها، از یک تابع پاسخ تبدیل یافته که به صورت نسبت علامت هر اثر (Signal:S) به اثرات ناشی از خطا (Noise:N) بیان می‌شود، استفاده شد. در این پژوهش پاسخ در نظر گرفته شده، درصد حذف ۴-کلروفنل بود و نسبت S/N به صورت معادله ۲ محاسبه شد (Zhang et al., 2017)

$$S/N = -10 \log_{10} \left[ \frac{1}{n} \sum \left( \frac{1}{MREi} \right)^2 \right] \quad (2)$$

جدول ۴- مراحل انجام آزمایش به روش تاگوچی (L<sub>16</sub>) و نتایج میزان حذف ۴-کلروفنل و محاسبه میزان S/N در فرایند UV-LED/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/nZVI

**Table 4.** Stages of Taguchi Test (L16) and 4-Chlorophenol removal results and S / N calculation in the UV-LED / S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> / nZVI process

Test number	Factor					Efficiency 1 (%)	Efficiency 2 (%)	S/N
	pH	Persulfate	Iron nanoparticle	Concentration of 4-chlorophenol	Reaction time			
1	3	1	0.25	25	30	51.67	52	34.29
2	3	1.5	0/5	50	60	44.22	44.3	32.92
3	3	2	1	100	90	33.66	35	30.70
4	3	3	2	150	120	26.81	27.5	28.67
5	5	1.5	1	25	120	41/6	46.5	32.83
6	5	1	2	50	90	38.2	38.1	31.62
7	5	3	0.25	100	60	21	20.02	26.23
8	5	2	0.5	150	30	16	16.3	24.16
9	7	2	2	25	60	42	42.1	32.47
10	7	3	1	50	30	27	28	28.78
11	7	1	0.5	100	120	14	14.6	23.10
12	7	1.5	0.25	150	90	12.5	12.6	21.97
13	11	3	0.5	25	90	12	12.1	21.61
14	11	2	0.25	50	120	11.93	12	21.55
15	11	1.5	2	100	30	9.7	9.9	19.82
16	11	1	1	150	60	8.7	8.8	18.83

۳-۲- طراحی مدل و آزمایش‌ها

در این پژوهش به منظور بررسی تأثیر دو فرایند مورد مطالعه و اثربخشی پارامترهای مختلف بر انجام آزمایش‌ها، تأثیر ۵ پارامتر در هر فرایند حذف ۴-کلروفنل مورد بررسی شامل pH محلول، غلظت اولیه ماده آلی، غلظت اولیه ماده اکسیدان، دزازه اولیه نانوذره آهن و زمان واکنش هر یک در چهار سطح مختلف به عنوان آرایه انتخاب شدند. سطوح انتخاب هر یک از پارامترهای مورد مطالعه به عنوان داده‌های مدل تاگوچی در جدول‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است.

با استفاده از نرم‌افزار آماری Minitab 16 برای پارامترهای مورد نظر ۱۶ مرحله آزمایش توسط طرح "L-16" طبق ترکیب ارائه شده تعیین شد که جزئیات آن در جدول‌های ۴ و ۵ بیان شده است.

جدول ۲- آرایه‌ها و سطوح انتخاب شده در حذف ۴-کلروفنل با استفاده

از فرایند UV-LED/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/nZVI

**Table 2.** The arrays and levels selected for the removal of 4-chlorophenol using the UV-LED / S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> / nZVI process

Effective parameters	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
pH	3	5	7	11
Concentration of 4-chlorophenol (mg /L)	25	50	100	150
Persulfate(mM)	1	1.5	2	3
Iron Nanoparticle(mM)	0.25	0.5	1	2
Reaction time	30	60	90	120



جدول ۵- مراحل انجام آزمایش به روش تاگوچی (L16) نتایج میزان حذف ۴-کلروفنل و محاسبه میزان S/N در فرایند UV-LED/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/nZVI  
**Table 5.** Stages of Taguchi Test (L16) and 4-Chlorophenol removal results and S/N calculation in the

UV-LED/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/nZVI process

Test number	Factor					Efficiency1 (%)	Efficiency 2(%)	S/N
	pH	Hydrogen Peroxid	Iron nanoparticle	Concentration of 4-chlorophenol	Reaction time			
1	3	0.5	0.089	25	5	81.43	82.1	38.25
2	3	0.75	0.25	50	10	64.82	65.5	36.27
3	3	1	1	100	20	39.15	39.5	31.89
4	3	1.25	2	150	30	33.79	34.8	30.70
5	5	0.75	1	25	30	60.44	60/1	35.60
6	5	0.5	2	50	20	32.38	32.4	30.20
7	5	1.25	0.089	100	10	25.26	25.3	28.05
8	5	1	0.25	150	5	19.16	19.2	25.65
9	7	1	2	25	10	15.6	15.5	23.83
10	7	1.25	1	50	5	14.8	14.75	23.39
11	7	0.5	0.25	100	30	9.32	9.24	19.35
12	7	0.75	0.089	150	20	9	9.2	19.17
13	11	1.25	0.25	25	20	11.32	11.9	21.28
14	11	1	0.089	50	30	11.34	11.7	21.22
15	11	0.75	2	100	5	7.75	8	17.92
16	11	0.5	1	150	1	8.5	8.2	18.42

فاکتورهای زمان تماس، pH، غلظت پرسولفات، غلظت نانو ذره آهن و غلظت اولیه ماده آلی مورد بررسی قرار گرفت. همچنین نتایج تأثیر آرایه‌های مختلف در فرایند فعال‌سازی پراکسید هیدروژن با استفاده از نانو ذرات آهن در حضور امواج فرابنفش بر اساس میانگین نرخ S/N در سطوح مختلف اندازه‌گیری بررسی شد.

### ۳- نتایج و بحث

بیشترین مقدار S/N در فرایند فعال‌سازی پرسولفات با استفاده از نانو ذرات آهن در حضور امواج فرابنفش، در شرایط مختلف آزمایشگاهی در جداول ۴ و ۶ نشان داده شده است. pH محلول اولین آرایه مورد بررسی بود که بیشترین نرخ S/N برابر با ۳۱/۶۵ و در سطح اول یعنی pH محلول برابر با ۳ به دست آمد. بر اساس نتایج حاصل از آنالیز واریانس در جدول ۷، این پارامتر از لحاظ تأثیرگذاری به میزان ۵۴ درصد در مکان اول پارامترهای مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت اولیه پرسولفات نیز در چهار سطح مختلف به عنوان دومین آرایه انتخاب شده که بر اساس نرخ S/N این آرایه به میزان ۲۷/۲۳ در سطح سوم (غلظت ۲ میلی مولار) و با سهم مشارکتی ۳ درصد به لحاظ تأثیرگذاری در رتبه چهارم قرار

همچنین برای به دست آوردن شرایط بهینه برای حذف ۴-کلروفنل توسط هر دو فرایند اکسیداسیون پیشرفته از رابطه بین هر پارامتر و درصد سهم هر کدام از این پارامترها در حذف ۴-کلروفنل، آنالیز میانگین و آنالیز واریانس ANOVA استفاده شد. برای این منظور ابتدا میانگین نسبت S/N (M<sub>S/N</sub>) برای هر پارامتر در سطح مشخص طبق معادله ۳ تعیین و بیشترین مقدار M<sub>S/N</sub> به عنوان بهترین خصوصیت انتخاب شد (Zhang et al., 2017).

(۳)

$$M_{S/N} = M_{\text{Factor-I-S/N}}^{\text{level-i}} = \frac{1}{nIi} \sum_{j=1}^{n/I} \left[ \left( \frac{S}{N} \right)_{\text{Factor-I}}^{\text{level-i}} \right]_j$$

### ۲-۴- آنالیز داده‌ها

نتایج حاصل از آزمایش‌ها در هر دو فرایند با توجه به ترکیب آزمایش‌های پیشنهادی تعیین شد و پاسخ هر آزمایش با استفاده از معادله ۲ به نرخ S/N تبدیل شد (جداول ۴، ۵، ۶ و ۷، شکل‌های ۲ و ۳) نتایج آنالیز واریانس در جداول ۸ و ۹ نشان داده شده است. بیشترین نرخ S/N بر اساس نتایج آزمایش‌های ۱۶ گانه در هر فرایند نشان دهنده بهتر شدن شرایط است. در فرایند فعال‌سازی پرسولفات با استفاده از نانو ذرات آهن در حضور امواج فرابنفش،



جدول ۶- جدول پاسخ S/N در فرایند UV-LED/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/nZVITable 6. S / N response table in the UV-LED / S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> / nZVI process

Factor/Level	[(S/N) <sub>i</sub> ]				Average
	i=1	i=2	i=3	i=4	
1/pH	34.29	32.92	30.70	28.67	31.65
2/pH	32.83	31.62	26.23	24.16	28.72
3/pH	32.47	28.78	23.10	21.97	26.58
4/pH	21.61	21.55	19.82	18.83	20.44
Persulfate/1	34.29	31.62	23.10	18.83	26.97
Persulfate/2	32.92	32.83	21.97	19.82	26.89
Persulfate/3	30.70	24.16	32.47	21.55	27.23
Persulfate concentration/4	28.67	26.23	28.78	21.61	26.33
Iron nanoparticle/1	34.29	26.23	21.97	21.55	26.01
Iron nanoparticle/2	32.92	24.16	23.10	21.61	25.45
Iron nanoparticle/3	30.70	32.83	28.78	18.83	27.79
Iron nanoparticle/4	28.67	31.62	32.47	19.82	28.15
4-chlorophenol concentration/1	34.29	32.83	32.47	21.61	30.31
4-chlorophenol concentration/2	32.92	31.62	28.78	21.55	28.72
4-chlorophenol concentration/3	30.70	26.23	23.10	19.82	24.97
4-chlorophenol concentration/4	28.67	24.16	27.21	18.83	23.41
Contact time/1	34.29	24.16	28.78	19.82	26.77
Contact time/2	32.92	26.23	32.47	18.83	27.62
Contact time/3	30.70	31.62	21.97	21.61	26.48
Contact time/4	28.67	32.83	23.10	21.55	26.54

جدول ۷- جدول پاسخ S/N در فرایند UV-LED/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/nZVITable 7. S / N response table in the UV-LED/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/nZVI process

Factor/Level	[(S/N) <sub>i</sub> ]				Average
	i=1	i=2	i=3	i=4	
pH/1	38.25	36.27	31.89	30.70	34.28
pH/2	35.60	30.20	28.05	25.65	29.88
pH/3	23.83	23.39	19.35	19.17	21.44
pH/4	21.28	21.22	17.92	18.42	14.56
Hydrogen Peroxide/1	38.25	30.20	19.35	18.42	26.56
Hydrogen Peroxide/2	36.27	35.6	19.17	17.92	27.25
Hydrogen Peroxide/3	31.89	25.65	23.83	21.22	25.65
Hydrogen Peroxide concentration/4	30.70	28.05	23.39	21.28	25.86
Iron nanoparticle/1	28.25	28.05	19.17	21.22	26.68
Iron nanoparticle/2	36.27	25.65	19.35	21.28	25.64
Iron nanoparticle/3	31.89	35.60	14.75	8.2	27.33
Iron nanoparticle/4	30.70	30.20	23.83	17.92	25.67
4-chlorophenol concentration/1	38.25	35.60	23.83	21.28	29.74
4-chlorophenol concentration/2	36.27	30.20	23.39	21.22	27.78
4-chlorophenol concentration/3	31.89	28.05	19.35	17.92	24.31
4-chlorophenol concentration/4	30.70	25.65	19.17	18.42	23.49
Contact time/1	38.25	25.65	23.39	17.92	26.31
Contact time/2	36.27	28.05	23.83	18.42	26.65
Contact time/3	31.89	30.20	19.17	21.38	25.64
Contact time/4	30.70	35.60	19.35	21.22	26.72





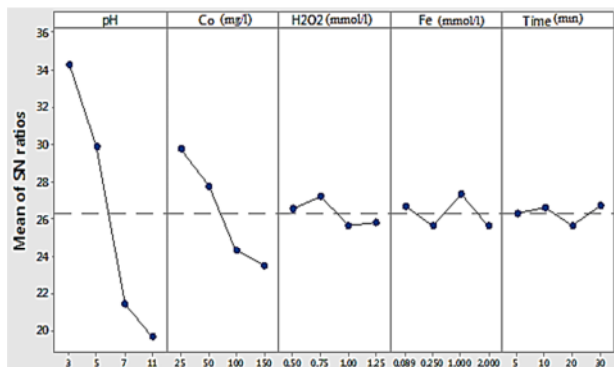


Fig. 3. Results of the analysis of the average S/N rate versus the various arrays of operation in the process UV-LED/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/nZVI

شکل ۳- نتایج آنالیز میانگین نرخ S/N در مقابل آرایه‌های مختلف بهره‌برداری در فرایند UV-LED/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/nZVI

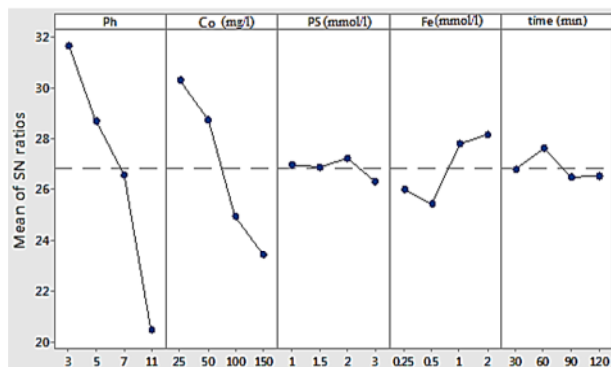


Fig. 2. Results of the analysis of the average S/N rate versus the various arrays of operation in the process

UV-LED/ S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/nZVI  
شکل ۲- نتایج آنالیز میانگین نرخ S/N در مقابل آرایه‌های مختلف بهره‌برداری در فرایند UV-LED/ S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/nZVI

جدول ۸- نتایج آنالیز واریانس پارامترهای مؤثر در حذف ۴-کلروفنل در فرایند UV-LED/ S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/nZVI

Table 8. Analysis of variance of effective parameters for 4-chlorophenol removal in the UV-LED / S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> / nZVI process

Factor	Degree of freedom (DF)	Total of squares	Average of squares	Significant level (P)	Share of contribution
pH	3	1730	576.9	0.022	0.54
Initial 4-chlorophenol concentration	3	1153	384.5	0.038	0.36
Fe(ZVI) concentration	3	158.5	52.85	0.363	0.05
Contact time	3	56.49	18.83	*-----	0.02
Persulfate concentration	3	101.97	33.99	0.680	0.03

\* Due to the small sum of the squares, the factor of the time compared to other factors and the zero degree of freedom of error, the contact time factor is the selected noise substitute

جدول ۹- نتایج آنالیز واریانس پارامترهای مؤثر در حذف ۴-کلروفنل در فرایند UV-LED/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/nZVI

Table 9. Analysis of variance of effective parameters for 4-chlorophenol removal in the UV-LED / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / nZVI process

Factor	Degree of freedom(DF)	Total of squares	Mean of squares	Significant level (P)	Share of contribution
pH	3	1808	5423.8	0.006	0.68
Initial 4-chlorophenol concentration	3	501	1503	0.038	0.19
Fe(ZVI) concentration	3	224.2	627.7	0.108	0.08
Contact time	3	73.67	221	0.344	0.03
Hydrogen peroxide concentration	3	44.43	133	*-----	0.02

\* Due to the small sum of the squares, the factor of the time compared to other factors and the zero degree of freedom of error, the contact time factor is the selected noise substitute



تأثیر غلظت‌های مختلف ۴-کلروفنل که در جدول ۷ نشان داده شده است، بیانگر آن است که بالاترین نسبت به میزان ۲۹/۷۴ در سطح اول (غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر) مشاهده شد. همچنین نتایج آنالیز واریانس مربوط به این آرایه نشان دهنده از نظر تأثیرگذاری این پارامتر در حذف ۴-کلروفنل با ۱۹ درصد در رتبه دوم قرار گرفته است. از دیگر آرایه‌های مورد مطالعه در این فرایند تغییرات زمان تماس بود. نتایج آزمایش‌های انجام گرفته در چهار سطح مختلف که در جدول ۷ نشان داده شده است، بیانگر آن بود که زمان ماند ۳۰ دقیقه (سطح ۴) بالاترین نسبت S/N معادل ۲۶/۷۲ را به خود اختصاص داده است. همچنین نتایج آنالیز واریانس مربوط به این آرایه نشان دهنده تأثیر جزئی این پارامتر (۲ درصد) در حذف ۴-کلروفنل است و در مکان آخر تأثیرگذاری قرار گرفته است.

سرعت واکنش‌های شیمیایی به pH محیط بستگی داشته و pH محلول به‌طور مستقیم و غیرمستقیم بر اکسیداسیون مواد شیمیایی تأثیرگذار است (Mustafa and Shihab, 2013). در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، تغییرات pH از طریق تولید رادیکال‌های متنوع بر میزان اکسیداسیون مواد آلی تأثیرگذار است. نتایج تأثیر تغییرات pH در هر دو فرایند که در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است مؤید این مطلب است که در هر دو فرایند در شرایط اسیدی و در pH برابر با ۳ بیشترین نرخ را داشته و با افزایش pH محیط حذف ماده آلی کاهش چشمگیری یافته است. دلیل این پدیده را می‌توان این‌گونه تفسیر نمود که در شرایط اسیدی، رادیکال سولفات دارای بیشترین پتانسیل اکسیداسیون و احیا بوده و به همان نسبت قدرت تخریبی ماده آلی توسط آن افزایش می‌یابد. همچنین در این شرایط، هیدرولیز پرسولفات منجر به تولید پراکسید هیدروژن می‌شود که در حضور نانو ذرات آهن می‌تواند به شکل‌گیری فرایند فنتون منجر شده و همین امر موجبات تخریب بیشتر ماده آلی را فراهم می‌کند. از دیگر دلایل این پدیده تولید رادیکال هیدروکسیل ناشی از تأثیرگذاری رادیکال سولفات بر مولکول‌های آب است که موجب اثرگذاری پرسولفات در محیط اسیدی می‌شود (Asgari et al., 2017).

کاهش نرخ حذف ماده آلی در شرایط قلیایی در حضور پرسولفات را می‌توان به ترسیب یون‌های آهن سه ظرفیتی در محیط‌های با pH بیشتر از ۷ و تولید گونه‌های مختلفی از آهن نظیر  $Fe(OH)^{2+}$ ،  $Fe_2(OH)_2^{4+}$  که تأثیرگذاری کمتری

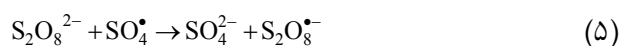
گرفت. مقادیر متفاوت نانو ذره آهن به‌عنوان کاتالیست به‌عنوان سومین آرایه در سطوح چهارگانه مورد بررسی قرار گرفت که نتایج بررسی‌ها نشان داد این آرایه با نسبت S/N برابر با ۲۸/۱۵ در غلظت بهینه کاتالیست برابر با ۲ میلی‌مولار در لیتر و با سهم مشارکتی ۵ درصد در جایگاه سوم تأثیرگذاری قرار گرفت. غلظت‌های مختلف ۴-کلروفنل آرایه دیگر مورد مطالعه بود که نتایج ارائه شده در جداول ۴ و ۶ بیانگر آن است که بالاترین نسبت S/N مربوط به این آرایه برابر با ۳۰/۳۱ و در غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر بود. بر اساس نتایج آنالیز واریانس (جدول ۸) این آرایه با سهم مشارکتی ۳۶ درصد در رتبه دوم اهمیت به لحاظ تأثیرگذاری قرار گرفت. تأثیر زمان تماس بر کارایی فرایند آخرین آرایه مورد نظر بود که این پارامتر در سطح دوم یعنی زمان ۶۰ دقیقه با نسبت S/N برابر با ۲۷/۶۲ به‌عنوان زمان بهینه انتخاب شد که با سهم مشارکتی ۲ درصد در رتبه آخر قرار گرفت. همچنین در بررسی تأثیر آرایه‌های مختلف در فرایند فعال سازی پراکسید هیدروژن با استفاده از نانو ذرات آهن در حضور امواج فرابنفش، تأثیر pH محیط به‌عنوان اولین فاکتور در سطوح مختلف و در دامنه ۳ تا ۱۱ مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج ارائه شده در جداول ۵ و ۸، بالاترین نسبت S/N معادل ۳۴/۲۸ در pH برابر با ۳ به‌عنوان مقدار بهینه گزارش شد. همچنین نتایج آنالیز واریانس در جدول ۹ تأثیرگذاری این آرایه را به میزان ۶۸ درصد و در اولویت اول تأثیرگذاری قرار داد.

از دیگر عوامل تأثیرگذار در فرایند مورد نظر تغییرات غلظت اولیه پراکسید هیدروژن بود که در چهار سطح مختلف به‌عنوان دومین آرایه انتخاب شد. بر اساس نتایج ارائه شده در جدول ۵ میانگین نرخ S/N این آرایه به میزان ۲۷/۲۵ در سطح چهارم یعنی غلظت ۰/۷۵ میلی‌مولار تعیین شد. این در حالی است که نتایج آنالیز واریانس نشان داد که تأثیرگذاری این آرایه در حدود ۸ درصد بود که از این نظر در رتبه سوم اهمیت قرار گرفت. همچنین تأثیر مقادیر متفاوت نانو ذره آهن به‌عنوان کاتالیست به‌عنوان سومین آرایه در سطوح چهارگانه در دامنه ۰/۰۸۹ تا ۲ میلی‌مولار در لیتر مورد بررسی قرار گرفت که نتایج بررسی‌ها نشان داد این آرایه با نسبت S/N برابر با ۲۷/۳۳ در غلظت بهینه کاتالیست برابر با ۱ میلی‌مولار و با سهم مشارکتی ۳ درصد در جایگاه چهارم تأثیرگذاری قرار گرفته است. نتایج مقادیر میانگین نسبت S/N



در این پژوهش در فرایند فعال‌سازی پرسولفات روند تأثیر غلظت‌های مختلف آن در چهار دامنه مختلف بررسی شد. نسبت نرخ S/N در جداول ۴ و ۶ شکل ۲ نشان داده شده است. بر اساس آنالیز انجام شده بالاترین نرخ S/N در غلظت اولیه ۲ میلی مولار حاصل و این مقدار به‌عنوان بهینه انتخاب شد. این در حالی است که با افزایش غلظت پرسولفات نرخ S/N مجدداً کاهش یافت. افزایش میزان حذف ۴-کلروفنل در این شرایط به این دلیل است که با افزایش غلظت پرسولفات، میزان رادیکال پرسولفات افزایش می‌یابد و این رادیکال با درجه اکسیداسیون و احیا ۲/۶ ولت به‌عنوان عامل اصلی اکسیداسیون ترکیبات آلی قادر است به نحو قابل ملاحظه‌ای ترکیبات آلی را تجزیه نماید (Seidmohammadi et al., 2016).

اما افزایش حضور آنیون پرسولفات تا حد خاصی به‌عنوان منبع تولید رادیکال سولفات عمل کرده و در مقادیر بیش از مقدار بهینه مجدداً کارایی حذف کاهش یافت. علت این اتفاق را این‌گونه می‌توان شرح داد که بر اساس واکنش‌های ۵ و ۶ با افزایش غلظت ماده اکسیدکننده به بیش از مقدار بهینه از یک سو رادیکال سولفات به رادیکال پرسولفات تبدیل می‌شود که دارای پتانسیل اکسیداسیون احیا کمتری نسبت به رادیکال سولفات است و از سوی دیگر رادیکال سولفات به‌عنوان رادیکال اسکاونجر عمل کرده و به عاملی برای تبدیل رادیکال سولفات به پرسولفات عمل می‌کند (Luo et al., 2016, Lee et al., 2012).

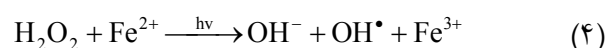


نتایج این پژوهش با نتایج هائو و همکاران مطابقت دارد؛ ایشان برای حذف پرفلورواکتان از پرسولفات استفاده کردند و نتایج حاکی از آن بود که با افزایش غلظت تا ۲ میلی مولار، راندمان حذف افزایش قابل ملاحظه‌ای دارد و با افزایش غلظت پرسولفات تا ۳ میلی مولار شیب افزایش راندمان کمتر است (Hao et al., 2014).

همچنین در پژوهش انجام گرفته توسط قانعیان و همکاران برای حذف رنگ توسط پرسولفات پتاسیم و نور خورشید، غلظت

در تولید رادیکال پرسولفات دارند، نسبت داد (Ao and Liu, 2017).

شرایط مشابهی نیز برای فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر استفاده از پراکسید هیدروژن وجود دارد. حاصل فرایندهای فنتون تولید رادیکال هیدروکسیل به‌عنوان قوی‌ترین رادیکال تولیدی با درجه اکسیداسیون و احیا ۲/۷۳ ولت است که مطابق واکنش ۴ در حضور پراکسید هیدروژن و آهن تولید می‌شود



در این میان میزان رادیکال هیدروکسیل تولیدی به‌شدت به pH محیط بستگی داشته و فرایند فنتون تنها در محیط اسیدی انجام می‌شود (Davididou et al., 2017, Zazo et al., 2016). این در حالی است که با افزایش pH، یون‌های آهن دو ظرفیتی به آهن سه ظرفیتی تبدیل می‌شوند و با رادیکال هیدروکسیل تولید هیدروکسید آهن می‌نمایند. در نتیجه با تولید رسوب، غلظت آهن موجود در محیط را کاهش می‌دهد (Zhang et al., 2017).

نتایج سایر پژوهش‌های انجام شده در این زمینه با نتایج این مرحله از انجام آزمایش‌ها که در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته در حضور پرسولفات و پراکسید هیدروژن بهترین شرایط در محیط اسیدی انجام می‌شود، مطابقت دارد (Zhang et al., 2017, Ahmadi et al., 2017, Verma and Sillanpää, 2015, Asgari et al., 2017, Zazo et al., 2016, Pera-Titus et al., 2004, Vilhunen and Sillanpää, 2009, Weng et al., 2015, Xu and Wang, 2011, Wei et al., 2016, Davididou et al., 2017). در فرایند اکسیداسیون پیشرفته نوع و غلظت ماده اکسیدکننده

یکی از فاکتورهای مؤثر در حذف ترکیبات آلی است. آنیون پرسولفات یکی از عوامل اکسیداسیون دو الکترونی است که در حضور فعال‌کننده‌ها به رادیکال سولفات با قدرت اکسیداسیون و احیای بالا در مقایسه با رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌شود. رادیکال پرسولفات تولید شده یکی از تأثیرگذارترین عوامل اکسیدکننده است که توانایی تجزیه ترکیبات آلی مقاوم به دی اکسید کربن، آب و اسیدهای معدنی را دارد. این رادیکال نه تنها توانایی حمله به ترکیبات آلی به‌صورت مستقیم و تجزیه آنها را دارد، بلکه قادر است به‌صورت غیر مستقیم با آب و یون‌های هیدروکسیل وارد واکنش شده و رادیکال هیدروکسیل تولید نماید (Seidmohammadi et al., 2016, Wei et al., 2016).



که منجر به کاهش راندمان حذف ۴-کلروفنل می‌شود که در این پژوهش به دلیل اینکه غلظت بهینه در آخرین سطح مورد نظر قرار داشت، کاهش راندمان مشاهده نشد (Davididou et al., 2017).

در پژوهشی در سال ۲۰۱۴ از نانوذره آهن و پرسولفات در حضور امواج فراصوت برای حذف آنتی‌بیوتیک سولفادیازین استفاده شد و نتایج مشابه نتایج این پژوهش گزارش شد به طوری که با افزایش مقدار نانوذره آهن تا غلظت ۱/۸۴ میلی‌مولار کارایی حذف تا حدود ۹۸/۹ درصد رسید ولی با افزایش مقدار آهن به بالاتر از این مقدار، راندمان حذف کاهش یافت (Zou et al., 2014).

بر اساس پژوهش‌های پیشین در فرایندهای فنتون، غلظت آهن یکی از مهم‌ترین پارامترهای شیمیایی تأثیرگذار در فرایند به شمار می‌رود. در این میان فعال‌سازی پراکسید هیدروژن توسط نانو ذرات آهن ناشی از تبدیل نانو ذره آهن به آهن دو ظرفیتی و تأثیر آن بر پراکسید هیدروژن و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل است. از این رو هر چه غلظت آهن بیشتر باشد، به همان نسبت تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش یافته و به تبع آن راندمان حذف ماده آلی بیشتر می‌شود. اما افزایش غلظت نانو ذره آهن بیش از مقدار بهینه، سبب رسوب آهن و کاهش تماس با پراکسید هیدروژن می‌شود (Davididou et al., 2017, Seidmohammadi et al., 2016).

نتایج این پژوهش با سایر پژوهش‌ها مطابقت دارد از جمله مطالعات پان و همکاران در حذف تارتازین از محیط آبی توسط فرایند شبه فنتون که با افزایش غلظت نانوذره آهن از ۰/۵ تا ۳ میلی‌مولار، کارایی افزایش یافت و بالاترین میزان حذف در غلظت ۳ میلی‌مولار مشاهده شد ولی با افزایش غلظت نانو ذره به مقدار ۴ میلی‌مولار، کاهش کارایی مشاهده شد (Pan et al., 2016). نتایج حاصل از آنالیز میانگین نرخ S/N برای چهار سطح مختلف زمان واکنش در هر دو فرایند در شکل‌های ۲ و ۳ نشان دهنده آن است که با افزایش زمان واکنش، راندمان حذف افزایش یافته است. به طوری که زمان بهینه انجام فرایند در فرایند فعال‌سازی پراکسید هیدروژن توسط نانوذره آهن در حضور امواج فرابنفش ۳۰ دقیقه با نرخ S/N برابر با ۲۶/۷۲ بوده است که در مقایسه با فرایند فعال‌سازی پرسولفات توسط نانوذره آهن در حضور امواج فرابنفش که در زمان ۶۰ دقیقه با نرخ S/N برابر ۲۷/۶۲ بوده است، اختلاف

پرسولفات مورد استفاده ۲ تا ۵ میلی‌مولار بوده و با افزایش غلظت، راندمان افزایش یافته است. با توجه به این که اثر غلظت‌های ۲ تا ۵ میلی‌مولار اختلاف چندانی نداشت، برای بررسی از غلظت ۲ میلی‌مولار استفاده شده است (Ghaneian et al., 2010).

نتایج تأثیر غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن در چهار سطح مختلف در حذف ۴-کلروفنل بر اساس نسبت S/N نیز حاکی از تأثیرگذاری غلظت ماده اکسیدان در حذف ماده آلی است به نحوی که در غلظت اولیه ۰/۷۵ میلی‌مولار، بیشترین اثر بخشی مشاهده شد. افزایش غلظت پراکسید هیدروژن امکان تماس بیشتر با نانوذرات آهن و اشعه فرابنفش را فراهم نموده و نتیجتاً تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد (Shen et al., 2013, Xu and Wang, 2011, Davididou et al., 2017, Carra et al., 2015).

از طرفی در غلظت‌های بالاتر از مقدار بهینه پراکسید هیدروژن، S/N کاهش یافت که در واقع پراکسید هیدروژن اضافه شده باعث اسکانج شدن رادیکال‌های هیدروکسیل در دسترس می‌شود و باعث تشکیل رادیکال‌های هیدروپروکسیل ( $HO_2^*$ ) می‌شود که رادیکال‌های ضعیف‌تری بوده و نسبت به رادیکال‌های هیدروکسیل از فعالیت کمتری برخوردار هستند.

از دلایل دیگر کاهش راندمان فرایند با افزایش پراکسید هیدروژن می‌توان به تجزیه خود به خودی آن به آب و اکسیژن اشاره کرد که در نتیجه آن،  $O_2$  تولید می‌شود (Farrokhi et al., 2009).

نتایج این مرحله از آزمایش‌ها با نتایج دیگر پژوهشگران مطابقت دارد (Davididou et al., 2017, Wei et al., 2016, Zazo et al., 2016).

دیگر پارامتر مطالعه شده در این پژوهش تأثیر غلظت اولیه نانو ذره آهن در هر دو فرایند در چهار سطح مختلف بود که بر اساس نتایج ارائه شده در جداول ۶ و ۷ و شکل‌های ۲ و ۳، بیشترین نرخ S/N در فرایند فعال‌سازی پرسولفات و پراکسید هیدروژن ۲۸/۱۵ و ۲۷/۳۳ به ترتیب در غلظت‌های ۲ و ۱ میلی‌مولار بوده است. افزایش غلظت نانو ذرات آهن در فعال‌سازی پرسولفات منجر به افزایش تولید رادیکال‌های پرسولفات شده که نهایتاً حذف بیشتر ماده آلی را در بر داشته است. هر چند افزایش غلظت آن بالاتر از حد بهینه به دلیل نقش آهن دو ظرفیتی عاملی در ربایش رادیکال‌های پر قدرت پرسولفات و تبدیل آن به یون سولفات است



در لیتر و غلظت‌های پرسولفات و نانو ذره آهن به ترتیب به مقدار ۲ و ۲ میلی مولار بوده است. همچنین شرایط بهینه آزمایشگاهی در فرایند فعال‌سازی پراکسید هیدروژن در pH برابر ۳، زمان ۳۰ دقیقه، غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر و غلظت‌های پراکسید هیدروژن و نانو ذره آهن به ترتیب به مقدار ۰/۷۵ و ۱ میلی مولار بوده است. فرایند فعال‌سازی پراکسید هیدروژن با استفاده از نانو ذرات آهن با ظرفیت صفر در حضور امواج فرابنفش (UV-LED) در طول موج ۳۹۰ نانومتر به دلیل زمان واکنش کمتر و مقدار کمتر کاتالیست نانوذره آهن، در فرایند فعال‌سازی پرسولفات ارجحیت داشته و می‌تواند به‌عنوان یک فناوری جدید در حذف ۴-کلروفنل مورد استفاده قرار گیرد؛ هر چند لازم است برآورد اقتصادی فرایندهای مشابه در پژوهش‌های آتی مورد بررسی قرار گیرد.

#### ۵- قدردانی

این پژوهش حاصل پایان‌نامه مقطع کارشناسی ارشد مصوب معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان بود که بدینوسیله از حمایت‌های مادی این معاونت قدردانی به‌عمل می‌آید.

معنی‌داری را نشان می‌دهد. نتایج سایر پژوهش‌ها در این زمینه نیز بیانگر سرعت واکنش بالا در فرایندهای فنتون است که در کمترین زمان ممکن امکان حذف آلاینده را فراهم می‌آورد (Mustafa and Shihab, 2013).

همچنین با توجه به نتایج فوق، پرسولفات قادر به جذب امواج فرابنفش در طول موج ۳۹۰ نانومتر نیست که با نتایج سایر مطالعات انجام شده که توانایی جذب امواج فرابنفش توسط پرسولفات را در کمتر از ۲۸۰ نانومتر برآورد کرده‌اند، مطابقت دارد (Davididou et al., 2017).

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از فرایندهای فعال‌سازی پرسولفات و پراکسید هیدروژن با استفاده از نانو ذرات آهن با ظرفیت صفر در حضور امواج فرابنفش (UV-LED) در طول موج ۳۹۰ نانومتر و بر اساس آنالیز آماری تاگوچی انجام شده، نشان داد که با استفاده از این روش طراحی می‌توان شرایط بهینه برای حذف ۴-کلروفنل را تعیین نمود. بر این اساس شرایط بهینه آزمایشگاهی برای فرایند فعال‌سازی پرسولفات در pH برابر ۳، زمان ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه ۲۵ میلی‌گرم

#### References

- Ahmadi, M., Ghanbari, F., Alvarez, A. & Martinez, S. S. 2017. UV-LEDs assisted peroxymonosulfate/Fe<sup>2+</sup> for oxidative removal of carmoisine: The effect of chloride ion, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34(8), 2154-2161.
- Ao, X. & Liu, W. 2017. Degradation of sulfamethoxazole by medium pressure UV and oxidants: Peroxymonosulfate, persulfate, and hydrogen peroxide, *Chemical Engineering Journal*, 313, 629-637.
- Asgari, G., Maleki, S., Seid Mohammadi, A., Faradmali, J., & Lelli, M. 2017. Removal of furfural from industrial wastewater using electrocoagulation process: A Taguchi experimental design, *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 27, 306-321. (In Persian)
- Babuponnusami, A. & Muthukumar, K. 2012. Advanced oxidation of phenol: A comparison between fenton, electro-fenton, sono-electro-fenton and photo-electro-fenton processes, *Chemical Engineering Journal*, 183, 1-9.
- Carra, I., Perez, J. A. S., Malato, S., Autin, O., Jefferson, B. & Jarvis, P. 2015. Application of high intensity UVC-LED for the removal of acetamiprid with the photo-Fenton process, *Chemical Engineering Journal*, 264, 690-696.
- Davididou, K., Monteagudo, J. M., Chatzisyseon, E., Duran, A. & Exposito, A. J. 2017. Degradation and mineralization of antipyrine by UV-A LED photo-fenton reaction intensified by ferrioxalate with addition of persulfate, *Separation and Purification Technology*, 172, 227-235.



- Farrokhi, M., Kouti, M., Mousavi, G. R. & Takdastan, A. 2009. The study on biodegradability enhancement of landfill leachate by Fenton oxidation, *Iranian Journal of Health and Environment*, 2, 114-123.
- Ghaneian, M., Ehrampoush, M., Ghanizadeh, G., Dehvary, M., Abootoraby, M. & Jasemizad, T. 2010. Application of solar irradiation/ $K_2S_2O_8$  photochemical oxidation process for the removal of reactive blue 19 dye from aqueous solutions, *Iranian Journal of Health and Environment*, 3, 165-176.
- Hao, F., Gua, W., Wang, A., Leng, Y. & Li, H. 2014. Intensification of sonochemical degradation of ammonium perfluorooctanoate by persulfate oxidant. *Ultrasonics Sonochemistry*, 21, 554-558.
- Hidalgo, A., Leon, G., Gómez, M., Murcia, M., Gómez, E. & Gómez, J. 2013. Application of the Spiegler–Kedem–Kachalsky model to the removal of 4-chlorophenol by different nanofiltration membranes. *Desalination*, 315, 70-75.
- Hofman-Caris, R. C.H.M., Harmsen, D. J.H., Beerendonk, E. F., Knol, T. H., Houtman, C. J., Metz, D. H., et al. 2012. Prediction of advanced oxidation performance in various pilot UV/ $H_2O_2$  reactor systems with MP-and LP-and DBD-UV lamps, *Chemical Engineering Journal*, 210, 520-528.
- Jamali, A., Vanraes, R., Hanselaer, P. & Van Gerven, T. 2013. A batch LED reactor for the photocatalytic degradation of phenol, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 71, 43-50.
- Lee, Y-C., Lo, S-L., Kuo, J. & Lin, Y-L. 2012. Persulfate oxidation of perfluorooctanoic acid under the temperatures of 20–40 C, *Chemical Engineering Journal*, 198, 27-32.
- Liu, X., Wang, M., Zhang, S. & Pan, B. 2013. Application potential of carbon nanotubes in water treatment: A review, *Journal of Environmental Sciences*, 25, 1263-1280.
- Luo, C., Jiang, J., Ma, J., Pang, S., Liu, Y., Song, Y., et al. 2016. Oxidation of the odorous compound 2, 4, 6-trichloroanisole by UV activated persulfate: Kinetics, products, and pathways, *Water Research*, 96, 12-21.
- Maleki, A., Erfan, M., Mohammadi, A. S. & Ebrahimi, R. 2007. Application of commercial powdered activated carbon for adsorption of carbolic acid in aqueous solution, *Pakistan Journal of Biologic Science*, 10, 2348-2352.
- Mohammadi, A. S., Asgari, G., Ebrahimi, A., Attar, H. M. & Sharifi, Z. 2013. Application of several advanced oxidation processes for degradation of 4-chlorophenol from aqueous solution. *International Journal of Environmental Health Engineering*, 2, 38. Doi: 10.413/2277-9183.122423.
- Movahedian, H., Mohammadi, A. S. & Assadi, A. 2009. Comparison of different advanced oxidation processes degrading p-chlorophenol in aqueous solution, *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 6, 153-160.
- Mustafa, Y. A. & Shihab, A. H. 2013. Removal of 4-chlorophenol from wastewater using a pilot-scale advanced oxidation process, *Desalination and Water Treatment*, 51, 6663-6675.
- Ngo, H. H., Guo, W., Zhang, J., Liang, S., Ton-that, C. & Zhang, X. 2015. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Bioresource Technology*, 182, 353-363.
- Pan, Y., Zhou, M., Li, X., Xu, L., Tang, Z. & Liu, M. 2016. Fenton-like process (pre-magnetized  $Fe^0/H_2O_2$ ) for efficient degradation of organic pollutants. *Separation and Purification Technology*, 169, 83-92.
- Pera-Titus, M., García-Molina, V., Baños, M. A., Gimenez, J. & Esplugas, S. 2004. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: A general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47, 219-256.





- Pouloupoulos, S., Korologos, C., Boulamanti, A. & Philippopoulos, C. 2007. Treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions by wet oxidation. *Water Research*, 41, 1263-1268.
- Seidmohammadi, A., Asgari, G., Poormohammadi, A., Ahmadian, M. & Rezaeivahidian, H. 2016. Removal of phenol at high concentrations using UV/Persulfate from saline wastewater. *Desalination and Water Treatment*, 57, 19988-19995.
- Seidmohammadi, A., Asgari, G. & Torabi, L. 2016. Removal of metronidazole using ozone activated persulfate from aqua solutions in presence of ultrasound. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, 26, 160-173.
- Shen, J., Ou, C., Zhou, Z., Chen, J., Fang, K., Sun, X., et al, 2013. Pretreatment of 2, 4-dinitroanisole (DNAN) producing wastewater using a combined zero-valent iron (ZVI) reduction and fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 260, 993-1000.
- Singh, J., Yang, J.-K. & Chang, Y.-Y. 2016. Rapid degradation of phenol by ultrasound-dispersed nano-metallic particles (NMPs) in the presence of hydrogen peroxide: A possible mechanism for phenol degradation in water. *Journal of Environmental Management*, 175, 60-66.
- Verma, S. & Sillanpää, M. 2015. Degradation of anatoxin-a by UV-C LED and UV-C LED/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, 274, 274-281.
- Villhunen, S. H. & Sillanpää, M. E. 2009. Ultraviolet light emitting diodes and hydrogen peroxide in the photodegradation of aqueous phenol. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 1530-1534.
- Wei, X., GAO, N., Li, C., Deng, Y., Zhou, S. & Li, L. 2016. Zero-valent iron (ZVI) activation of persulfate (PS) for oxidation of bentazon in water. *Chemical Engineering Journal*, 285, 660-670.
- Weng, C.-H., Ding, F., Lin, Y.-T. & Liu, N. 2015. Effective decolorization of polyazo direct dye Sirius Red F<sub>3</sub>B using persulfate activated with Fe<sup>0</sup> aggregate. *Separation and Purification Technology*, 147, 147-155.
- Xu, L. & Wang, J. 2011. A heterogeneous fenton-like system with nanoparticulate zero-valent iron for removal of 4-chloro-3-methyl phenol. *Journal of Hazardous Materials*, 186, 256-264.
- Zazo, J. A., Pliego, G., Garcia-Munoz, P., Casas, J. A. & Rodriguez, J. J. 2016. UV-LED assisted catalytic wet peroxide oxidation with a Fe (II)-Fe (III)/activated carbon catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 192, 350-356.
- Zhang, W., Gao, H., HE, J., Yang, P., Wang, D., Ma, T., et al. 2017. Removal of norfloxacin using coupled synthesized nanoscale zero-valent iron (nZVI) with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system: Optimization of operating conditions and degradation pathway. *Separation and Purification Technology*, 172, 158-167.
- Zou, X., Zhou, T., Mao, J. & Wu, X. 2014. Synergistic degradation of antibiotic sulfadiazine in a heterogeneous ultrasound-enhanced Fe<sup>0</sup>/persulfate Fenton-like system. *Chemical Engineering Journal*, 257, 36-44.

