



Research Paper

Efficiency Evaluation of Microwave-Enhanced Fenton Process in Dye Removal from Wastewater

Mohamad Javad Zoqi^{1*}

¹Assist. Professor, Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, University of Birjand, Birjand, Iran

Article information

Received: December 11, 2023

Revised: January 15, 2024

Accepted: January 17, 2024

Keywords:

Azo Dye

Fenton Process

Microwave

Oxidation

Selective Heating

*Corresponding author:

mj.zoqi@birjand.ac.ir



Abstract

In response to the increasing color pollution in industrial wastewaters and the need for effective treatment methods, this research investigates the application of the Fenton and microwave-enhanced Fenton processes for color removal. The aim of this study is to compare the effectiveness of these two processes and to identify the optimal conditions for the maximum removal of color pollutants. This study evaluates the efficiency of the Fenton and microwave-enhanced Fenton processes in dye removal from wastewater. To examine the impact of parameters such as pH, dye concentration, Fe^{2+} , and H_2O_2 on the efficiency of removing the Reactive Red 198 dye and COD, these variables were altered during the experiments. The mechanism of dye molecule removal was analyzed through UV-Vis spectroscopy. The optimal conditions for the microwave-enhanced Fenton process included an initial dye concentration of 300 mg/l, a pH of 3.5, an Fe^{2+} concentration of 20 mg/l, and an H_2O_2 concentration of 100 mg/l. Under these conditions, a COD reduction of up to 85% and dye removal of over 98% were observed. The findings suggest that the microwave-enhanced Fenton process can effectively reduce color pollutants and improve the quality of industrial wastewater. This method offers high reaction speed and remarkable efficiency under various treatment conditions, making it a suitable solution for treating wastewater with high dye loads.

How to cite this paper: Zoqi, M. J. (2024). Efficiency evaluation of microwave-enhanced Fenton process in dye removal from wastewater. *Environ. Water Eng.*, 10(3), 331-346. <https://doi.org/10.22034/ewe.2024.429963.1902> (In Persian)



© Authors, Published by **Environment and Water Engineering** journal. This is an open-access article distributed under the CC BY (license <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



EXTENDED ABSTRACT

Introduction

Reactive dyes contain organic molecules that pose direct or indirect threats to the environment due to their chemical properties, raising concerns over potential carcinogenic or mutagenic risks to humans. Traditional wastewater treatment methods, such as coagulation, activated carbon adsorption, membrane filtration, and biological processes, often fail to fully decompose these color pollutants, leading to potential secondary environmental contamination. Consequently, there has been a recent shift towards advanced oxidation processes like the Fenton process, which is known for generating hydroxyl radicals and its high oxidative capacity, to manage the high concentration and biological resistance of these pollutants. However, limitations such as slow reaction rates and high operational costs restrict its widespread application. Innovative approaches, including combining the Fenton process with other physical-chemical methods, ultrasonication, or photo-Fenton processes, have demonstrated improved effectiveness but still confront challenges like high costs and low light penetration in turbid, dye-rich wastewaters. Microwave-assisted processes offer a promising alternative due to their advantages in heating efficiency and chemical reaction enhancement. This study investigates the microwave-enhanced Fenton process for treating Reactive Red 198 (RR198). The study examines various operational parameters, such as initial pH, dye concentration, and the concentrations of H_2O_2 and Fe^{2+} , to optimize the decolorization process. It also explores the mechanism of dye molecule removal, utilizing the UV-vis absorption spectra of RR198 solutions.

Material and Methods

For the conventional Fenton process, experiments were conducted using 500 ml flasks containing Fenton reagents and 100 ml of aqueous RR198 solution with an initial concentration of 50 mg/l. The initial concentrations of Fe^{2+} and H_2O_2 were set at 20 mg/l and 100 mg/l, respectively. The mixtures were stirred at 300 rpm for various contact times. In the microwave-enhanced Fenton process, 100 ml of RR198 solution with the same initial concentration and Fenton reagents were added to 500 ml flasks. The initial concentrations of Fe^{2+} and H_2O_2 and the pH were adjusted to find the optimal conditions. The mixture was heated in a

Geepas GMO-1871 household microwave for 1 to 10 minutes, with 20-second intervals after every 20 seconds of radiation to prevent boiling over. The flask was sealed with a plastic lid to avoid water vapor escape. All experiments were conducted in triplicate, and the average values were reported as the final results.

Results

In the conventional Fenton process, a two-stage RR198 conversion was observed – a rapid removal phase followed by an equilibrium phase. A notable increase in decolorization, from about 22% to 82% within 10 minutes, was achieved. This was attributed to the catalytic breakdown of H_2O_2 , producing highly reactive hydroxyl radicals essential for organic pollutant decomposition. The equilibrium stage saw a slight increase to 90% efficiency, potentially due to the adsorption of pollutants by iron(III) hydroxide and the formation of hard-to-decompose intermediate products (Fig. 1a).

The microwave-enhanced Fenton process showed a remarkable improvement in RR198 removal efficiency, jumping from approximately 46% to over 98% in 7 minutes (Fig. 1a). This significant enhancement was linked to the rapid and selective heating of water and H_2O_2 molecules by microwave radiation, increasing the reaction temperature and accelerating hydroxyl radical production. Fe^{2+} ions played a critical role as homogeneous catalysts in both processes, aiding in the generation of hydroxyl radicals and subsequently converting to Fe^{3+} . The microwave treatment effectively reduced Fe^{3+} ions back to Fe^{2+} , enhancing the efficiency of the microwave-enhanced Fenton process. The study found that higher initial concentrations of RR198 enhanced color removal efficiency in both Fenton processes, particularly in the microwave-enhanced version.

The concentration of H_2O_2 was found to be crucial in both Fenton processes. In the microwave-enhanced Fenton process, RR198 removal efficiency rapidly increased with H_2O_2 concentration up to 100 mg/l. However, further increase in H_2O_2 concentration showed no significant improvement, attributed to the limited availability of Fe^{2+} ions and the scavenging of hydroxyl radicals by excessive H_2O_2 . In the traditional Fenton process, increasing H_2O_2 concentration consistently improved color removal within a 5-minute timeframe, but the impact lessened beyond 100 mg/l (Fig. 1b).

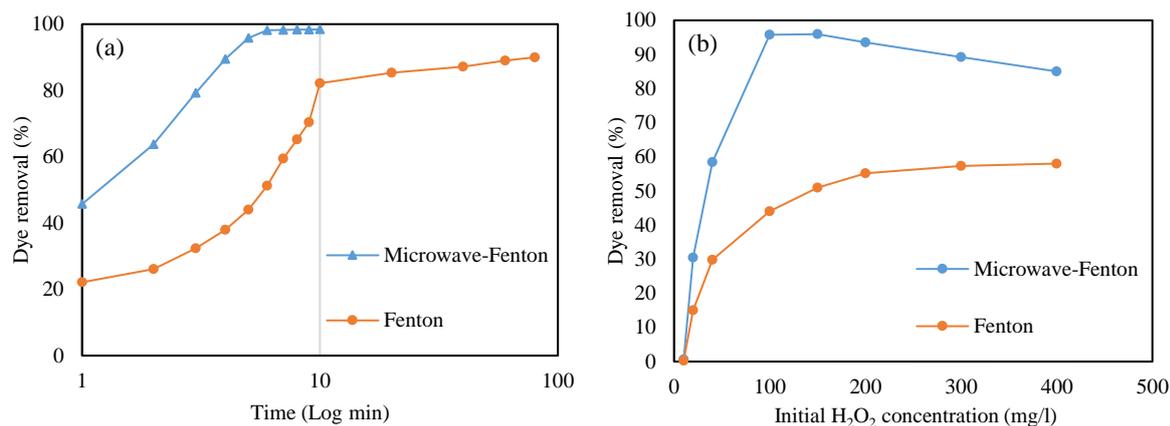


Fig. 1 Overview of RR198 Removal: a) Efficiency in Conventional and Microwave-Enhanced Fenton Processes; b) Impact of H₂O₂ Concentration

Conclusions

This study examined the effectiveness of the microwave-enhanced Fenton process in removing RR198 from aqueous solutions. Microwave radiation accelerates the heating of water and H₂O₂ molecules, significantly boosting the speed and efficiency of RR198 removal, especially with higher initial concentrations of Fe²⁺ and H₂O₂. The optimal pH for RR198 removal in this process is around 3.5, achieving about 98% removal, while pH values above 7 significantly reduce efficiency. During treatment, the absorption peak at 518 nm decreases much faster than other peaks, indicating the breakdown of azo and hydrazine groups in RR198

molecules. Given its high efficiency and increased speed in removing organic pollutants, the microwave-enhanced Fenton process is proposed as a potential approach for wastewater purification.

Data Availability

The data are available upon request from the corresponding author via email (mj.zoqi@birjand.ac.ir).

Conflicts of interest

The authors of this paper declared no conflict of interest regarding the authorship or publication of this article.



ISSN: 2476-3683

محیط‌زیست و مهندسی آب

Homepage: www.jewe.ir

مقاله پژوهشی

بررسی کارایی فرآیند فنتون تقویت شده با مایکروویو در حذف رنگزا از فاضلاب

محمدجواد ذوقی^{*۱}

استادیار، گروه عمران، دانشکده مهندسی، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران

اطلاعات مقاله	چکیده
تاریخ دریافت: [۱۴۰۲/۰۹/۲۰]	در پی افزایش آلودگی‌های رنگی در پساب‌های صنعتی و نیاز به روش‌های تصفیه مؤثر، این پژوهش به بررسی کاربرد فرآیندهای فنتون و مایکروویو-فنتون در رنگ‌زدایی می‌پردازد. هدف از این پژوهش، مقایسه اثربخشی این دو فرآیند و شناسایی شرایط بهینه برای حذف بیشینه آلاینده‌های رنگی است. برای بررسی تأثیر متغیرهای pH، غلظت رنگ، Fe^{2+} و H_2O_2 بر راندمان حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ و COD، در آزمایش‌های این پارامترها متغیر در نظر گرفته شدند. مکانیسم حذف مولکول‌های رنگ از طریق آنالیز طیف‌های UV-Vis بررسی شد. تحلیل داده‌ها نشان داد که میزان حذف رنگ در فرآیند مایکروویو-فنتون پس از ۴ min برابر میزان حذف رنگ در فرآیند فنتون پس از ۸۰ min بود. شرایط بهینه در فرآیند مایکروویو-فنتون شامل غلظت اولیه رنگ ۳۰۰ mg/l، pH ۳/۵، غلظت Fe^{2+} برابر با ۲۰ mg/l و H_2O_2 برابر ۱۰۰ mg/l بود. در این شرایط، کاهش COD تا ۸۵٪ و رنگ‌زدایی بیش از ۹۸٪ مشاهده شد. نتایج پژوهش نشان داد که فرآیند مایکروویو-فنتون به‌طور مؤثری آلاینده‌های رنگی را کاهش داده و کیفیت پساب‌های صنعتی را بهبود می‌بخشد، با کارایی بالا و سرعت واکنش چشمگیر، این فرآیند گزینه‌ای ایده‌آل برای تصفیه پساب‌های با بار رنگی زیاد است.
تاریخ بازنگری: [۱۴۰۲/۱۰/۲۵]	
تاریخ پذیرش: [۱۴۰۲/۱۰/۲۷]	
واژه‌های کلیدی: اکسیداسیون رنگزای آزو فرآیند فنتون گرمایش انتخابی مایکروویو	
*نویسنده مسئول: mj.zoqi@birjand.ac.ir	



نحوه استناد به این مقاله:

ذوقی، محمدجواد. (۱۴۰۳). بررسی کارایی فرآیند فنتون تقویت شده با مایکروویو در حذف رنگزا از فاضلاب. محیط‌زیست و مهندسی آب. 10 (3) 331-346. <https://doi.org/10.22034/ewe.2024.429963.1902>



۱- مقدمه

هزینه‌های بالای مصرف پراکسید هیدروژن، کاربرد گسترده آن در مقیاس‌های بزرگ را محدود کرده‌اند. با این وجود، امکان بهبود کارایی فرآیند فنتون با استفاده از روش‌های فیزیکی-شیمیایی دیگر وجود دارد. به‌عنوان نمونه، در یک پژوهش، رنگ‌زدایی از رنگزای سیاه واکنشی ۵ با استفاده از فرآیند فنتون که با تصفیه بیولوژیکی هوازی تقویت شده بود، به ۹۱٪ رسید (Bahmani et al. 2013). همچنین، ترکیب این فرآیند با انعقاد منجر به حذف ۹۵٪ تقاضای شیمیایی اکسیژن (COD) و ۹۰٪ جامدات معلق شده است (Sayın et al. 2022). استفاده از فراصوت می‌تواند سبب افزایش تصفیه رنگ آزو و حذف COD از پساب به‌وسیله فرآیند فنتون شود (Jaafarzadeh et al. 2018). همچنین روش فتو-فنتون، که از ترکیب واکنشگر فنتون با تابش نور تشکیل شده است، به‌عنوان یک روش مؤثر برای تصفیه پساب‌ها معرفی شده است. منابع نوری مانند نور خورشید و لامپ‌های فشار بالای جیوه می‌توانند این واکنش را به‌طور چشمگیری تقویت کنند (Gharaee et al. 2019). فرآیند فتو-فنتون امکان افزایش سرعت واکنش فنتون را فراهم می‌کند، ولی به دلیل محدودیت‌هایی نظیر نفوذ کم نور در پساب‌های رنگی با کدورت و غلظت رنگ‌دانه بالا، استفاده این فرآیند با مشکلاتی مواجه است. همچنین، افزایش میزان استفاده از H_2O_2 در فرآیند فتو-فنتون، هزینه‌های تصفیه را به شکل محسوسی افزایش می‌دهد (Jiang et al. 2022).

مایکروویوها امواج الکترومغناطیسی با فرکانس‌هایی از MHz ۳۰۰ تا GHz ۵۰۰ و طول‌موج‌هایی بین ۰/۱ cm تا ۱۰۰ cm هستند. این امواج می‌توانند از طریق اثرات گرمایی و غیرگرمایی با مولکول‌ها واکنش نشان دهند و انرژی فعال‌سازی را کاهش دهند. مایکروویو برای افزایش و تسریع فرآیند گرمایش و فعالیت کاتالیزوری تجزیه به دلیل مکانیسم گرمایش خاص خود، به‌طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گرفته است. در مقایسه با تکنیک‌های گرمایش سنتی، گرمایش مایکروویو مزایایی مانند گرمایش سریع و انتخابی، سهولت در کنترل و افزایش واکنش‌های شیمیایی دارد (Palma et al. 2020). در مقایسه با فرآیند فتو-فنتون، فرآیند مایکروویو-فنتون می‌تواند کارایی تصفیه آلاینده‌ها را بهبود بخشد و هزینه و زمان مورد نیاز برای تصفیه آلاینده‌ها را کم کند. همچنین، فرآیند مایکروویو-فنتون در کاهش دوز H_2O_2 نیز کاربرد دارد (Wang et al. 2020). بنابراین،

رنگ‌زدایی از رنگ‌های واکنشی در پساب‌های صنعتی مدت‌هاست که به‌عنوان یک چالش اصلی مطرح است. دلیل اصلی این امر آن است که بسیاری از این مولکول‌های آلی به‌خاطر خصوصیات شیمیایی خود، تهدیدات مستقیم یا غیرمستقیمی برای محیط زیست ایجاد می‌کنند (Seyedi et al. 2020). دفع پساب‌های حاوی رنگ‌های آزو نگرانی‌های محیط‌زیستی را به همراه دارد، زیرا رنگ مرتبط با آن‌ها برای عموم مردم بسیار محسوس است و برخی از این رنگ‌ها ممکن است خطرات سرطان‌زا یا جهش‌زایی برای انسان‌ها داشته باشند. پساب‌های رنگی که از صنایع مختلف مانند نساجی، چرم، کاغذ و پلاستیک تخلیه می‌شوند، در صورت عدم تصفیه مناسب، می‌توانند تعادل اکولوژیکی محیط را بر هم زده و به سلامت انسان‌ها آسیب برسانند.

متداول‌ترین روش‌های حذف آلاینده‌های رنگی از فاضلاب‌ها شامل فرآیندهای انعقاد و لخته‌سازی، جذب با استفاده از کربن فعال، تصفیه به‌وسیله غشاء و روش‌های تصفیه بیولوژیکی می‌باشند. با این حال، روش‌های انعقاد و لخته‌سازی، تصفیه غشایی و جذب کربن فعال صرفاً آلاینده‌های رنگی را از فاز مایع به فاز دیگر منتقل می‌کنند بدون اینکه به‌طور کامل تجزیه شوند. این امر می‌تواند به تولید آلاینده‌های ثانویه در محیط زیست منجر شود (Rashid et al. 2021). روش‌های تصفیه بیولوژیکی عمدتاً به میکروارگانیسم‌ها برای تجزیه آلاینده‌ها تکیه می‌کنند؛ با این حال، برخی از رنگ‌های سنتتیک به‌گونه‌ای طراحی شده‌اند که در برابر تغییرات ناشی از واکنش‌های بیولوژیکی مقاوم هستند (Tkaczyk et al. 2020). بنابراین، توسعه یک روش جایگزین و دوستدار محیط‌زیست که بتواند آلاینده‌های رنگی را به شکل مؤثرتری به مواد میانی بی‌ضرر یا به H_2O و CO_2 تجزیه کند و آلودگی ثانویه‌ای ایجاد نکند، از اهمیت بالایی برخوردار است (Zofi et al. 2024).

فرآیند فنتون که یکی از روش‌های پیشرفته اکسیداسیونی است، بر اساس تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) کار می‌کند. به‌دلیل توانایی بالای اکسیداسیون رادیکال‌های هیدروکسیل، این فرآیند در سال‌های اخیر برای تصفیه پساب‌هایی که حاوی رنگ‌دانه‌های با غلظت بالا و مقاومت بیولوژیکی هستند، به شدت مورد توجه قرار گرفته است. با این حال، چالش‌هایی نظیر سرعت کم واکنش فنتون و

طول موج ۵۱۸ nm یافت شد، که نشان‌دهنده ویژگی‌های جذبی خاص این محلول‌های رنگی است. برای تهیه محلول‌های استاندارد RR198 با غلظت‌های متفاوت، از یک محلول ذخیره با غلظت ۵۰۰ mg/l استفاده شد و با افزودن آب دیونیزه غلظت‌های موردنیاز برای آزمایش تهیه شد. این محلول‌ها در طول‌موج مشخص (۵۱۸ nm) با استفاده از همان طیف‌سنج UV-Vis مورد اندازه‌گیری قرار گرفتند تا یک منحنی کالیبراسیون تولید شود. این منحنی کالیبراسیون امکان تعیین دقیق غلظت‌های محلول‌های RR198 پس از واکنش را فراهم می‌آورد.

در زمینه خنثی‌سازی واکنش‌های اکسیداسیونی ناشی از فرآیند مایکروویو-فنتون، از محلول سدیم سولفیت (Na_2SO_3) استفاده شد. این ماده قبل از تحلیل نهایی به محلول‌ها اضافه گردید تا واکنش‌های اکسیداسیونی متوقف و محیط واکنش به وضعیت غیر اکسیداتیو بازگردد. استفاده از Na_2SO_3 قبل از اندازه‌گیری نهایی طیف‌سنجی، تأثیرات اکسیداسیونی را خنثی می‌کند و امکان دستیابی به داده‌های دقیق‌تر از غلظت رنگ‌ها در محلول‌های واکنشی را فراهم می‌آورد.

۲-۲- فرایند فنتون معمولی و تقویت‌شده با مایکروویو در تصفیه راکتیو قرمز ۱۹۸

آزمایش‌های فنتون معمولی با هدف بررسی کارایی این فرآیند در حذف رنگ از محلول‌های آبی حاوی رنگزای RR198 انجام شد. برای این منظور، از فلاسک‌های شیشه‌ای با حجم ۵۰۰ ml استفاده شد که هر کدام حاوی ۱۰۰ ml از محلول آبی رنگی با غلظت اولیه ۵۰ mg/l بودند. به این محلول‌ها، Fe^{2+} و H_2O_2 با غلظت‌های اولیه ۲۰ mg/l و ۱۰۰ mg/l افزوده شد تا واکنش فنتون فعال شود. پس از افزودن واکنش‌دهنده‌ها، محلول‌ها به‌وسیله همزن مغناطیسی که با سرعت ۳۰۰ rpm تنظیم شده بود، به‌منظور تضمین یکنواختی و تماس کافی بین واکنش‌دهنده‌ها و مولکول‌های رنگ، برای مدت‌های زمانی مشخص هم زده شدند. این کار به‌منظور ایجاد شرایط مطلوب برای واکنش فنتون و حداکثرسازی کارایی حذف رنگ انجام شد. پس از پایان یافتن دوره هم‌زدن و اجرای واکنش، غلظت رنگزا در محلول‌های تصفیه شده بلافاصله با استفاده از طیف‌سنجی UV-Vis اندازه‌گیری شد. این اندازه‌گیری‌ها به‌منظور تعیین میزان

ترکیب تابش مایکروویو با فرآیند فنتون به‌عنوان یک امکان جدید در حوزه تصفیه پساب در نظر گرفته می‌شود. در سال‌های اخیر، بسیاری از پژوهشگران از مایکروویو برای بهبود حذف آلاینده‌های آلی از محلول‌های آبی استفاده کرده‌اند. برای مثال، در یک پژوهش، فرآیندهای شبه فنتون تقویت‌شده با مایکروویو برای تصفیه پساب‌های دارویی با غلظت بالا معرفی شده‌اند که توانایی حذف بیش از ۵۵٪ از COD را داشته‌اند (Zuo et al. 2020). رنگ راکتیو قرمز ۱۹۸ (RR198) می‌تواند نماینده رنگ‌های اسیدی و غیرقابل‌تجزیه بیولوژیکی باشد. آزادسازی آن در محیط‌های طبیعی برای حیات آبی بسیار مشکل‌ساز است و حتی خصوصیات آن در انسان‌ها منجر شود (Feuzer-Matos et al. 2022). تصفیه مؤثر این رنگ برای محیط آبی از نظر حفاظت از محیط زیست بسیار مهم است. در روند رنگ‌زدایی بر پایه فرآیند مایکروویو-فنتون، چندین متغیر مؤثر وجود دارند. در این پژوهش، از فرآیند فنتون تقویت‌شده به‌وسیله مایکروویو برای تصفیه RR198 استفاده شد. پارامترهای عملیاتی نظیر pH اولیه، غلظت رنگ، و غلظت‌های H_2O_2 و Fe^{2+} برای تعیین شرایط بهینه تصفیه مورد بررسی قرار گرفتند. علاوه بر این، برای بررسی مکانیسم حذف مولکول‌های رنگ به‌وسیله این فرآیند، طیف‌های جذب-UV-Vis محلول‌های رنگ RR198 اندازه‌گیری شدند.

۲- مواد و روش‌ها

سولفات آهن هپتاهیدرات ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) محلول حاوی H_2O_2 به میزان ۳۰٪، سدیم هیدروکسید (NaOH)، کلریدریک اسید (HCl) سدیم سولفیت (Na_2SO_3) و سولفوریک اسید (H_2SO_4) مورد استفاده در پژوهش از شرکت مرک تهیه شدند. رنگزا راکتیو قرمز ۱۹۸ با فرمول شیمیایی $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{ClN}_7\text{Na}_4\text{O}_{16}\text{S}_5$ از کارخانه الوان ثابت ایران تهیه شد.

۲-۱- روش‌ها

طیف‌های جذب UV-Vis محلول‌های رنگی RR198 با استفاده از طیف‌سنج UV-Vis مدل AL800 ساخت شرکت AquaLyctic آلمان، در بازه طول موجی ۱۸۰ تا ۷۵۰ nm ثبت و مورد بررسی قرار گرفتند. این فرآیند به‌منظور شناسایی ویژگی‌های جذبی محلول‌های رنگی و تعیین بیشینه جذب آن‌ها انجام شد. بیشینه جذب محلول‌ها در

تجزیه کاتالیزوری آلاینده‌های آلی از محلول‌های آبی هستند. واکنش کلی پیشنهاد شده برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل، مطابق با رابطه (۱) است (Li et al. 2019):



علاوه بر این، ترکیبات هیدروکسید آهن سه‌ظرفیتی که در طی فرآیند فنتون تشکیل می‌شوند به‌عنوان مواد انعقادی نقش بازی می‌کنند و برخی از آلاینده‌های آلی را جذب و حذف کنند (Peng et al. 2023). بنابراین، تولید رادیکال‌های $\cdot\text{OH}$ منجر به تجزیه سریع اولیه مولکول‌های RR198 می‌شود. پس از آن، در مرحله تعادل، حذف RR198 با گذشت زمان به میزان اندکی افزایش می‌یابد. که ممکن است ناشی از جذب آلاینده به‌وسیله هیدروکسید آهن سه‌ظرفیتی باشد. همچنین تشکیل محصولات میانی سخت تجزیه‌شونده نیز می‌تواند در این فرآیند نقش مهمی داشته باشد. این محصولات واسطه‌ای، که تجزیه آنها نسبت به ماده اولیه دشوارتر است، ممکن است به تدریج و با گذر زمان، تأثیرات خود را بر روی کل فرآیند تصفیه نشان دهند، و سبب اختلال در حذف RR198 در این مرحله باشد (Kremer 1999).

باتوجه به شکل (۱) هنگامی که از تابش مایکروویو برای تقویت تصفیه RR198 به‌وسیله فرآیند فنتون استفاده شد، میزان حذف RR198 با زمان مایکروویو افزایش می‌یابد. به‌طوریکه حذف RR198 از حدود ۴۶٪ در ۱ min به بیش از ۹۸٪ در ۷ min افزایش می‌یابد. واضح است که تابش مایکروویو حذف RR198 به‌وسیله فرآیند فنتون را به صورت قابل توجهی تقویت می‌کند. راندمان حذف RR198 در ۴ به‌وسیله فنتون تقویت‌شده با مایکروویو تقریباً برابر راندمان حذف فرآیند فنتون معمولی در ۸۰ min است. تسریع و تقویت تبدیل RR198 به‌وسیله تابش مایکروویو به‌علت گرمایش سریع و انتخابی مولکول‌های آب و H_2O_2 است (Xu et al. 2016). هرچند که در این پژوهش برای جلوگیری از جوشش مایع پس از هر ۲۰ s تابش، مایکروویو به مدت ۲۰ s خاموش می‌شد، با این وجود حداکثر دمای سامانه فنتون تقویت‌شده با مایکروویو می‌تواند به بیش از 95°C برسد. دماهای بالاتر آهنگ تولید رادیکال‌های $\cdot\text{OH}$ را تسریع خواهند کرد و همچنین احتمال واکنش بین رادیکال‌های $\cdot\text{OH}$ و مولکول‌های RR198 را افزایش خواهند داد. علاوه بر این، ترکیبات هیدروکسید آهن سه‌ظرفیتی که

کاهش غلظت رنگ ناشی از فرآیند فنتون و محاسبه درصد حذف رنگ از محلول انجام گرفت.

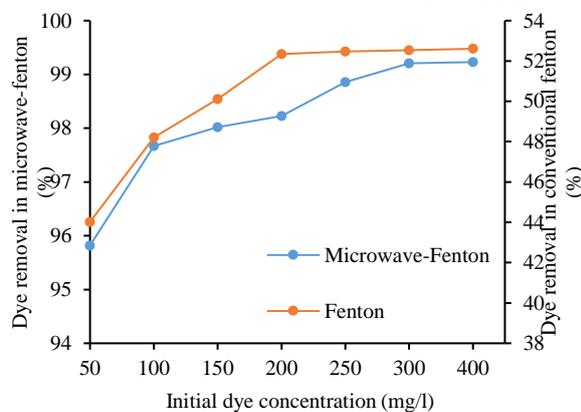
در فرآیند فنتون تقویت‌شده با مایکروویو، ابتدا ۱۰۰ ml محلول RR198 با غلظت اولیه ۵۰ mg/l و واکنش‌دهنده‌های فنتون به فلاسک ۵۰۰ ml اضافه شدند. غلظت‌های اولیه Fe^{2+} و H_2O_2 به ترتیب ۲۰ mg/l و ۱۰۰ بودند. سپس مقدار pH اولیه، غلظت‌های اولیه Fe^{2+} و H_2O_2 و رنگ برای به‌دست آوردن شرایط بهینه تنظیم شدند. فلاسک‌ها در داخل اجاق مایکروویو خانگی Geepas مدل GMO-1871 با قدرت مایکروویو ۸۰۰ W و فرکانس ۲۵۰۰ MHz قرار گرفتند. فرآیند گرمایش در مدت زمانی بین ۱ تا ۱۰ min انجام شد که طی آن برای جلوگیری از جوش آمدن محلول، پس از هر ۲۰ s تابش، یک وقفه ۲۰ s در نظر گرفته شد. در طول فرآیند گرمایش، فلاسک‌ها با درب‌های پلاستیکی مخصوص بسته شدند تا از خروج بخار آب جلوگیری شود و شرایط واکنش کنترل‌شده باقی بماند. بلافاصله پس از اتمام فرآیند گرمایش، غلظت رنگ در محلول‌های تصفیه شده با استفاده از طیف‌سنج UV-Vis اندازه‌گیری گردید تا میزان کارایی حذف رنگزا تعیین شود. این آزمایش‌ها برای تضمین دقت نتایج به‌صورت تکراری سه بار اجرا شدند و میانگین مقادیر به‌دست‌آمده به‌عنوان داده‌های نهایی گزارش شد.

۳- یافته‌ها و بحث

۳-۱- حذف رنگزا با استفاده از فرآیند فنتون

هدف در این پژوهش بررسی رنگ‌زدایی RR198 با استفاده از فرآیند فنتون و مایکروویو-فنتون بود. شکل (۱) میزان تصفیه RR198 به‌وسیله فرآیندهای فنتون معمولی و تقویت‌شده با مایکروویو را به صورت تابعی از زمان تصفیه (لگاریتم دقیقه) نشان می‌دهد. در فرآیند فنتون معمولی، تبدیل RR198 را می‌توان به مرحله حذف سریع و سپس مرحله تعادل تقسیم کرد. با توجه به شکل (۱) در مرحله حذف سریع، تصفیه RR198 از حدود ۲۲٪ در ۱ min به حدود ۸۲٪ در ۱۰ min افزایش یافت. پس از آن، راندمان حذف RR198 اندکی افزایش و به مقدار ۹۰٪ در ۱۰ min رسید. مطابق با آنچه در مطالعات گذشته ذکر شده است، اثر اصلی فرآیند تصفیه فنتون، تجزیه کاتالیزوری H_2O_2 می‌باشد که در نتیجه آن، رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار واکنش‌پذیر تولید می‌شوند. این رادیکال‌ها واکنش‌دهنده‌های اصلی برای

حدود ۹۵٪ با غلظت اولیه ۵۰ mg/l به حدود ۹۹٪ با غلظت اولیه ۳۰۰ mg/l می‌رسد. همچنین در فرآیند فنتون معمولی با افزایش غلظت اولیه رنگزا از ۵۰ به ۲۰۰ mg/l میزان حذف رنگزا از ۴۴ به حدود ۵۲٪ افزایش می‌یابد. با افزایش غلظت‌های اولیه رنگ، مقدار مولکول‌های RR198 در دسترس افزایش می‌یابد. عمر رادیکال‌های هیدروکسیل تنها چند نانو ثانیه است. از این رو، این رادیکال‌ها فقط هنگامی که تازه تشکیل می‌شوند، واکنش پذیرند (Gligorovski et al. 2015). بنابراین مولکول رنگ باید در این بازه زمانی کوتاه با رادیکال‌های هیدروکسیل برخورد کند. با افزایش غلظت اولیه رنگ، مقدار بیشتری مولکول RR198 در دسترس واکنش‌دهنده فنتون قرار گرفته و در نتیجه میزان حذف افزایش می‌یابد. اما با افزایش بیشتر غلظت رنگ به علت عدم وجود رادیکال‌های هیدروکسیل کافی برای واکنش با مولکول‌های جدید، تغییری در راندمان حذف ایجاد نمی‌شود (Lee and Shoda 2008). به‌طوریکه با توجه به شکل (۲) در فرآیند فنتون تقویت‌شده با مایکروویو با افزایش غلظت اولیه رنگزا از ۳۰۰ به ۴۰۰ mg/l تغییر محسوسی در راندمان حذف رنگ دیده نشد. در فرآیند فنتون معمولی سرعت تولید رادیکال‌های هیدروکسیل نسبت به فرآیند فنتون تقویت‌شده با مایکروویو کمتر است.

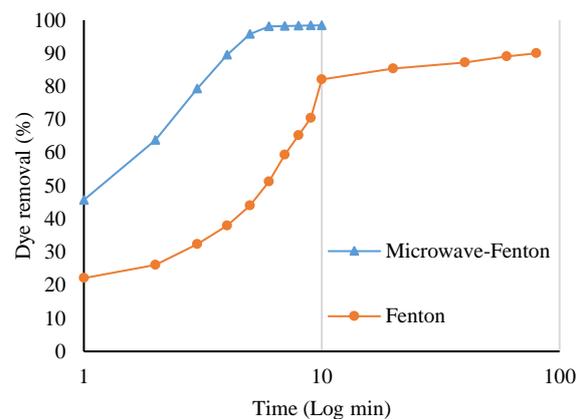


شکل ۲- تأثیر غلظت اولیه RR198 بر حذف رنگ در تصفیه به‌وسیله فرآیند فنتون معمولی و مایکروویو-فنتون به مدت ۵ min (غلظت‌های اولیه Fe^{2+} و H_2O_2 به ترتیب ۲۰ mg/l و ۱۰۰ mg/l) Fig. 2 Effect of Initial RR198 Concentration on Color Removal in the Traditional Fenton and Microwave-Fenton Processes over 5 min (Initial concentrations of Fe^{2+} and H_2O_2 were 20 mg/l and 100 mg/l, respectively)

به‌همین دلیل در این روش افزایش غلظت اولیه رنگزا به بیش از ۲۰۰ mg/l تغییر محسوسی در راندمان حذف رنگ ایجاد نکرد. این نتیجه نشان می‌دهد که فرآیند مایکروویو-فنتون

در طی فرآیند فنتون تولید می‌شوند نیز مایکروویو را جذب کرده و حذف RR198 را تقویت می‌کنند (Wang et al. 2020).

در فرآیند فنتون، یون‌های Fe^{2+} در محلول نقش یک کاتالیزور همگن را ایفا می‌کنند. این یون‌ها به تولید رادیکال‌های $OH\cdot$ کمک کرده و سپس به Fe^{3+} تبدیل می‌شوند. در فرآیند تصفیه با مایکروویو، یون‌های Fe^{3+} موجود در محلول به‌وسیله اشعه مایکروویو کاهش یافته و به Fe^{2+} تبدیل می‌شوند. این فرآیند کاهش که نتیجه تأثیر حرارتی و انرژی ارائه شده به‌وسیله مایکروویو است، به تولید و بازسازی یون‌های Fe^{2+} کمک می‌کند (Rezaei and Vione 2018). این فرآیندها نیز می‌توانند سبب افزایش راندمان فرآیند فنتون تقویت‌شده با مایکروویو نسبت به فنتون معمولی شوند. بنابراین، فرآیند فنتون تقویت‌شده با مایکروویو که یک روش امیدبخش در تصفیه پساب است، نه‌تنها راندمان رنگ‌زدایی RR198 را افزایش داد؛ بلکه زمان واکنش را نیز کوتاه‌تر کرد.



شکل ۱- راندمان حذف RR198 در فرآیند فنتون معمولی و تقویت‌شده با مایکروویو (غلظت اولیه RR198 برابر ۵۰ mg/l، Fe^{2+} برابر ۲۰ mg/l و H_2O_2 برابر ۱۰۰ mg/l) Fig. 1 Efficiency of RR198 Removal in the Conventional and Microwave-Enhanced Fenton Process (Initial RR198 concentration: 50 mg/l; Fe^{2+} concentration: 20 mg/l; H_2O_2 concentration: 100 mg/l)

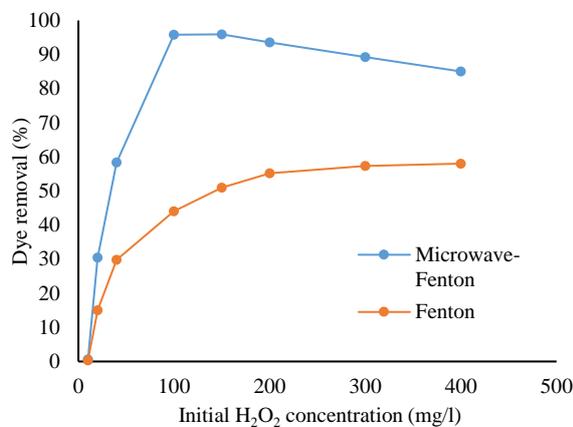
۳-۲-۱- اثر پارامترهای عملیاتی بر راندمان حذف رنگزا

۳-۲-۱-۱- غلظت اولیه RR198

تأثیر غلظت اولیه رنگ بر حذف RR198 در شکل (۲) نشان داده شده است. با توجه به این شکل، حذف RR198 در هر دو روش فرآیند فنتون تقویت‌شده با مایکروویو و فرآیند فنتون معمولی با افزایش غلظت اولیه رنگ افزایش می‌یابد. به‌طوریکه میزان حذف رنگ در فرآیند فنتون تقویت‌شده با مایکروویو از



باید توجه داشت که در غلظت بسیار کم (H_2O_2 ۱۰ mg/l) کارایی تجزیه RR198 به کمتر از ۱٪ رسید. این مسئله ممکن است به خاطر غلظت پایین H_2O_2 و زمان واکنش کوتاه، فقط ۵ min باشد. هنگام تابش مایکروویو، قسمتی از H_2O_2 گرم شده و به آب و اکسیژن تجزیه می‌شود، که در غلظت های کم H_2O_2 این امر شانس کمتری برای واکنش H_2O_2 با Fe^{2+} برای تولید رادیکال های هیدروکسیل فراهم می‌کند. بنابراین، در غلظت پایین H_2O_2 و زمان واکنش کوتاه، رادیکال های هیدروکسیل کافی برای تجزیه مؤثر RR198 تولید نمی‌شود.



شکل ۳- تأثیر غلظت اولیه H_2O_2 بر حذف RR198 در تصفیه به وسیله فرآیند فنتون معمولی و مایکروویو-فنتون به مدت ۵ min (غلظت های اولیه RR198 و Fe^{2+} به ترتیب برابر ۵۰ mg/l و ۲۰ mg/l)

Fig. 3 Effect of Initial H_2O_2 Concentration on RR198 Removal in the Traditional Fenton and Microwave-Fenton Processes over 5 min (Initial concentrations of RR198 and Fe^{2+} were 50 mg/l and 20 mg/l, respectively)

۴-۳- غلظت Fe^{2+}

همچون H_2O_2 ، Fe^{2+} نیز یک جزء مهم برای فرآیند فنتون است زیرا Fe^{2+} سبب تسریع تجزیه H_2O_2 و تولید رادیکال های هیدروکسیل می‌شود. بنابراین، همانطور که در شکل (۴) نشان داده شده است، در فرآیند مایکروویو-فنتون حذف RR198 با افزایش غلظت اولیه Fe^{2+} به سرعت افزایش داشت. به طوری که افزایش غلظت اولیه Fe^{2+} از ۵ به ۱۰ mg/l سبب افزایش راندمان حذف رنگ از حدود ۱ به ۳۱٪ شد و افزایش آن به ۲۰ mg/l سبب افزایش راندمان حذف به حدود ۹۵٪ شد. در فرآیند فنتون معمولی نیز

نسبت به فرآیند فنتون معمولی توانایی بیشتری در مواجهه با بار آلاینده های بالاتر دارد.

۳-۲-۲- غلظت اولیه H_2O_2

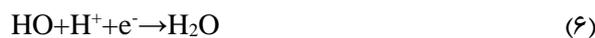
شکل (۳) تأثیر دوز H_2O_2 بر روی حذف RR198 به وسیله فرآیند فنتون معمولی و فنتون تقویت شده با مایکروویو را نشان می‌دهد. از آنجایی که H_2O_2 یک جزء مهم از واکنش دهنده فنتون بوده و رادیکال های هیدروکسیل واکنش پذیر را تولید می‌کند، غلظت اولیه H_2O_2 نقش مهمی در حذف RR198 دارد. در فرآیند فنتون تقویت شده با مایکروویو حذف RR198 به سرعت از مقدار کمتر از ۱٪ در غلظت H_2O_2 برابر ۱۰ mg/l به حدود ۹۵٪ در غلظت ۱۰۰ mg/l افزایش می‌یابد. افزایش غلظت H_2O_2 به ۱۵۰ mg/l به دلیل محدودیت در غلظت Fe^{2+} در دسترس تأثیری بر میزان حذف RR198 نداشت. از طرف دیگر افزایش بیش از اندازه غلظت H_2O_2 باتوجه به روابط (۲) تا (۴)، سبب حذف رادیکال های $\cdot\text{OH}$ و در نتیجه کاهش نرخ رنگ زدایی می‌شود (Asghar et al. 2015):



مصرف رادیکال های $\cdot\text{OH}$ تعداد آن ها را در سامانه واکنش کاهش می‌دهد. در نتیجه، باتوجه به شکل (۳) در فرآیند فنتون تقویت شده با مایکروویو با افزایش غلظت اولیه H_2O_2 به ۲۰۰ mg/l آهنگ رنگ زدایی کاهش یافت. همچنین باتوجه به رابطه (۵)، Fe^{2+} می‌تواند به وسیله H_2O_2 اضافی به Fe^{3+} اکسید شود و کارایی تولید رادیکال های $\cdot\text{OH}$ و راندمان رنگ زدایی را کاهش دهد (Asghar et al. 2015). بطوریکه در فرآیند مایکروویو-فنتون افزایش غلظت H_2O_2 به ۴۰۰ mg/l سبب کاهش راندمان حذف به حدود ۸۵٪ شد. در فرآیند فنتون معمولی، به دلیل سرعت کمتر تولید رادیکال های هیدروکسیل، این تأثیرات با تأخیر زمانی نسبت به فرآیند مایکروویو-فنتون رخ می‌دهند. بطوریکه، باتوجه به شکل (۳)، در فرآیند فنتون معمولی و در بازه زمانی ۵ دقیقه ای، افزایش H_2O_2 همواره سبب افزایش راندمان حذف رنگ می‌شود. هرچند در این روش، با افزایش غلظت H_2O_2 به بیش از ۱۰۰ mg/l، تأثیر آن بر افزایش راندمان حذف رنگ کاهش می‌یابد. این پدیده به دلیل زمان ناکافی برای واکنش H_2O_2 با Fe^{2+} است.

۳-۵- pH اولیه

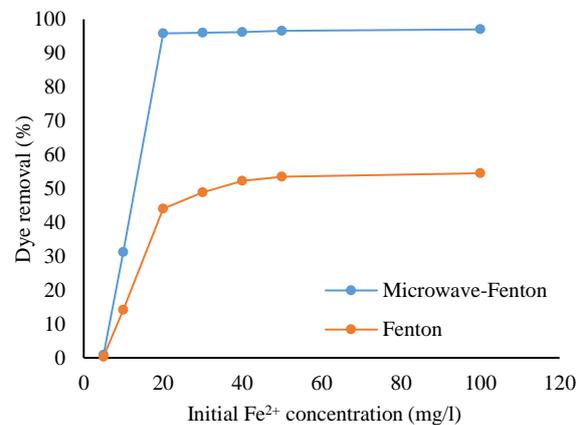
در فرآیند اکسیداسیون فنتون، pH اولیه بسیار مهم است؛ زیرا بر کارایی کلی واکنش‌دهنده‌های فنتون و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل تأثیر می‌گذارد. وقتی pH محلول بالا باشد، یعنی یون هیدروکسید (OH^-) بیشتری در محلول وجود دارد، این امر می‌تواند واکنش فنتون (رابطه ۱) را به عقب برگرداند و فعالیت واکنش‌دهنده فنتون را کاهش دهد. به عبارت دیگر، در محیط بازی (pH بالا)، واکنش‌دهنده‌های فنتون کارایی کمتری دارند و کمتر قادر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل هستند. همچنین در pH بالا کمپلکس‌های هیدروکسید آهنی و فریک تشکیل شده که نسبت به Fe^{2+} توانایی کاتالیزوری بسیار پایین‌تری دارند (Ahile et al. 2020). از طرف دیگر باتوجه به روابط (۶) و (۷)، وقتی pH محلول کمتر از ۲/۵ است، تولید رادیکال‌های هیدروکسیل محدود می‌شود. این محدودیت به دلیل واکنش‌های خاصی است که در pH پایین اتفاق می‌افتند (Fischbacher et al. 2017):



باتوجه به روابط (۶) و (۷)، رادیکال‌های هیدروکسیل کمتری تولید می‌شوند، زیرا تمایل به تشکیل مولکول‌های آب وجود دارد و این امر به نوبه خود کارایی فرآیند فنتون را کاهش می‌دهد. علاوه بر افزایش حذف $\cdot\text{OH}$ به وسیله H^+ در محدوده pH پایین، تشکیل یون اکسونیوم (H_3O_2^+) به دلیل توانایی قوی پروتون حلال H_2O_2 گونه‌های پیچیده $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ و $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ نیز سبب کاهش راندمان رنگ‌زدایی در محدوده pH کم‌تر از ۲/۵ می‌شود. بنابراین، برای به دست آوردن بهترین نتیجه در فرآیند فنتون، تنظیم دقیق pH محلول ضروری است.

در این پژوهش، تأثیر pH اولیه بر حذف رنگ RR198 در فرآیندهای فنتون تقویت‌شده با مایکروویو و فنتون معمولی بررسی شد. نتایج نشان داده‌اند که تغییرات pH اولیه تأثیر قابل توجهی بر کارایی حذف RR198 دارد. pH اولیه محلول‌های RR198 مورد استفاده در این پژوهش حدود ۶/۵ است. همانطور که در شکل (۵) نشان داده شده، در فرآیند فنتون تقویت‌شده با مایکروویو راندمان حذف RR198 با افزایش pH اولیه از ۳/۵ به ۶/۵ به طور اندکی کاهش می‌یابد. اما با افزایش pH اولیه به بیش‌تر از ۷ حذف RR198 به طور

افزایش غلظت اولیه Fe^{2+} از ۵ به ۴۰ mg/l سبب افزایش راندمان حذف به حدود ۵۲٪ شد. در فرآیند مایکروویو-فنتون افزایش غلظت اولیه Fe^{2+} به بیش از ۲۰ mg/l به دلیل محدودیت غلظت اولیه H_2O_2 تأثیر اندکی بر حذف RR198 داشت. بطوریکه افزایش غلظت اولیه Fe^{2+} از ۲۰ به ۱۰۰ mg/l سبب افزایش راندمان حذف رنگ به ۹۷٪ شد. در فرآیند فنتون معمولی نیز افزایش غلظت اولیه Fe^{2+} به بیش از ۴۰ mg/l تأثیر اندکی بر حذف RR198 داشت. با افزایش زیاد غلظت Fe^{2+} با مولکول‌های رنگ برای واکنش با رادیکال‌های $\cdot\text{OH}$ رقابت می‌کند، به همین دلیل افزایش بیش از اندازه آن حتی می‌تواند باعث کاهش راندمان رنگ‌زدایی شود (Lakshmi Prasanna and Vijayaraghavan 2017). همچنین رنگ ناشی از محصولات میانی ناشی از واکنش Fe^{2+} با $\cdot\text{OH}$ باعث بازگشت رنگ شده و می‌تواند به افزایش هزینه‌های تصفیه اضافی منجر شود (Zhou et al. 2021). بنابراین، باید غلظت Fe^{2+} به درستی کنترل شود تا رنگ‌زدایی مطلوبی در طول دوره واکنش حاصل شود. در نتیجه، در فرآیند فنتون معمولی و مایکروویو-فنتون، غلظت اولیه بهینه Fe^{2+} به ترتیب برابر با ۴۰ و ۲۰ mg/l تعیین شد.



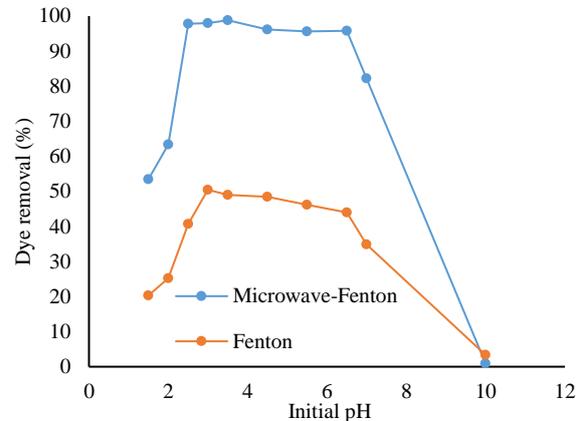
شکل ۴- تأثیر غلظت اولیه Fe^{2+} بر حذف RR198 در تصفیه به‌وسیله فرآیند فنتون معمولی و مایکروویو-فنتون به مدت ۵ min (غلظت‌های اولیه RR198 و H_2O_2 به ترتیب برابر ۵۰ mg/l و ۱۰۰ mg/l)

Fig. 4 Effect of Initial Fe^{2+} Concentration on RR198 Removal in the Traditional Fenton and Microwave-Fenton Processes over 5 min (Initial concentrations of RR198 and H_2O_2 were 50 mg/l and 100 mg/l, respectively)

یافت و با بالا رفتن pH به بیش از ۳، راندمان حذف رنگ کاهش یافت. این تغییرات در حذف RR198 با توجه به pH اولیه، با نتایج مطالعات گذشته سازگار است (Liu et al. 2021). با توجه به شکل (۵)، pH برابر با ۳/۵ به عنوان بهترین pH در فرآیند مایکروویو-فنتون و pH برابر با ۳ به عنوان بهترین pH در فرآیند فنتون معمولی تعیین شد. این نتیجه با نتایج به دست آمده برای فرآیند فتو-فنتون و مایکروویو-فنتون در مطالعات گذشته سازگار بود (Gromboni et al. 2007).

در جدول (۱)، مقادیر pH قبل و بعد از تصفیه به وسیله فرآیند فنتون تقویت شده با مایکروویو به مدت ۵ min نمایش داده شده است. در این جدول مقادیر غلظت اولیه رنگ، Fe^{2+} و H_2O_2 به ترتیب برابر ۵۰ mg/l، ۲۰ mg/l و ۱۰۰ mg/l بود. با توجه به جدول (۱)، مقادیر pH حاصل پس از تصفیه پایین تر از مقادیر اولیه آن‌ها هستند، که این نیز با تحقیقات قبلی مطابقت دارد (Gromboni et al. 2007). کاهش pH پس از انجام فرآیند تصفیه ممکن است به علت تشکیل یون‌های Fe^{3+} یا تولید محصولات میانی اسیدی باشد (Liu et al. 2021). این یافته‌ها نشان می‌دهند که تنظیم دقیق pH اولیه برای بهینه‌سازی فرآیند حذف RR198 مهم است و تغییرات pH می‌توانند تأثیر قابل توجهی بر راندمان حذف داشته باشند.

چشم‌گیری کاهش می‌یابد. به طوریکه افزایش pH از ۷ به ۱۰ سبب کاهش راندمان حذف رنگ از ۸۲٪ به کمتر از ۱٪ می‌شود.



شکل ۵- تأثیر مقدار اولیه pH بر حذف RR198 در تصفیه به وسیله فرآیند فنتون معمولی و مایکروویو-فنتون به مدت ۵ min (غلظت‌های اولیه RR198، Fe^{2+} و H_2O_2 به ترتیب برابر ۲۰، ۵۰، و ۱۰۰ mg/l)

Fig. 5 Effect of Initial pH on RR198 Removal in the Traditional Fenton and Microwave-Fenton Processes over 5 min (Initial concentrations of RR198, Fe^{2+} , and H_2O_2 were 50, 20, and 100 mg/l, respectively)

از طرف دیگر، وقتی pH اولیه از ۳/۵ به ۱/۵ کاهش یابد، حذف RR198 نیز از ۹۸٪ به ۵۳٪ کاهش می‌یابد. این روند در فرآیند فنتون معمولی نیز قابل مشاهده بود. به طوری که با افزایش pH اولیه از ۱/۵ به ۳، راندمان حذف رنگ افزایش

جدول ۱- مقادیر pH محلول‌های RR198 قبل و بعد از تصفیه با فرآیند مایکروویو-فنتون

Table 1 pH Values of RR198 Solutions Before and After Treatment with the Microwave-Fenton Process

Initial pH	1.5	2	2.5	3	3.5	4.5	5.5	6.5	7	10
pH after Treatment	1.38	1.86	2.35	2.84	3.02	3.27	3.41	3.55	4.83	8.14

تأییدی در شرایط بهینه انجام شدند. نتایج آن‌ها نشان داد نرخ حذف COD به ۸۵٪ و نرخ رنگ‌زدایی به ۹۹٪ در طول ۷ min رسیده است (جدول ۲). این نشان می‌دهد که فرآیند مایکروویو-فنتون در شرایط بهینه توانایی بیشتری در رنگ‌برداری نسبت به حذف COD دارد. بنابراین، این فرآیند پتانسیل قابل توجهی برای رنگ‌زدایی از پساب‌های نساجی دارد.

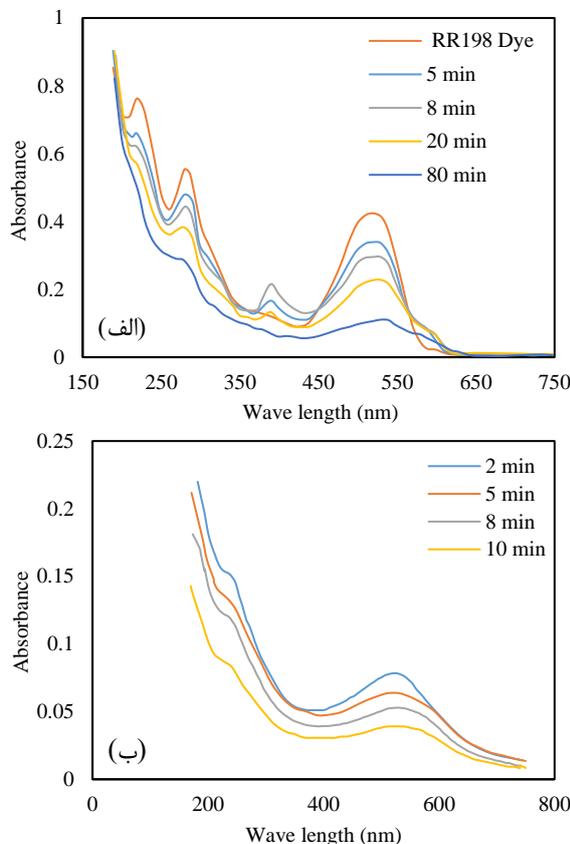
جدول ۲- راندمان حذف رنگ و COD در فرآیند مایکروویو-فنتون

Table 2 Efficiency of Color and COD Removal in the Microwave-Fenton Process

Time (min)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Dye Removal (%)	50.63	66.97	83.94	93.05	96.08	97.18	99.24	99.32	99.31	99.35
COD Removal (%)	37.25	43.03	60.91	77.51	82.18	83.05	84.74	86.03	86.62	86.93

۳-۷- فرآیند حذف

(طول موج ۲۹۰ nm) است. این امر نشان می‌دهد که گروه‌های آزو و هیدرازین در ساختار مولکولی رنگ، به‌ویژه در فرآیند فنتون، سریع‌تر و با اولویت بالاتر تجزیه می‌شوند.



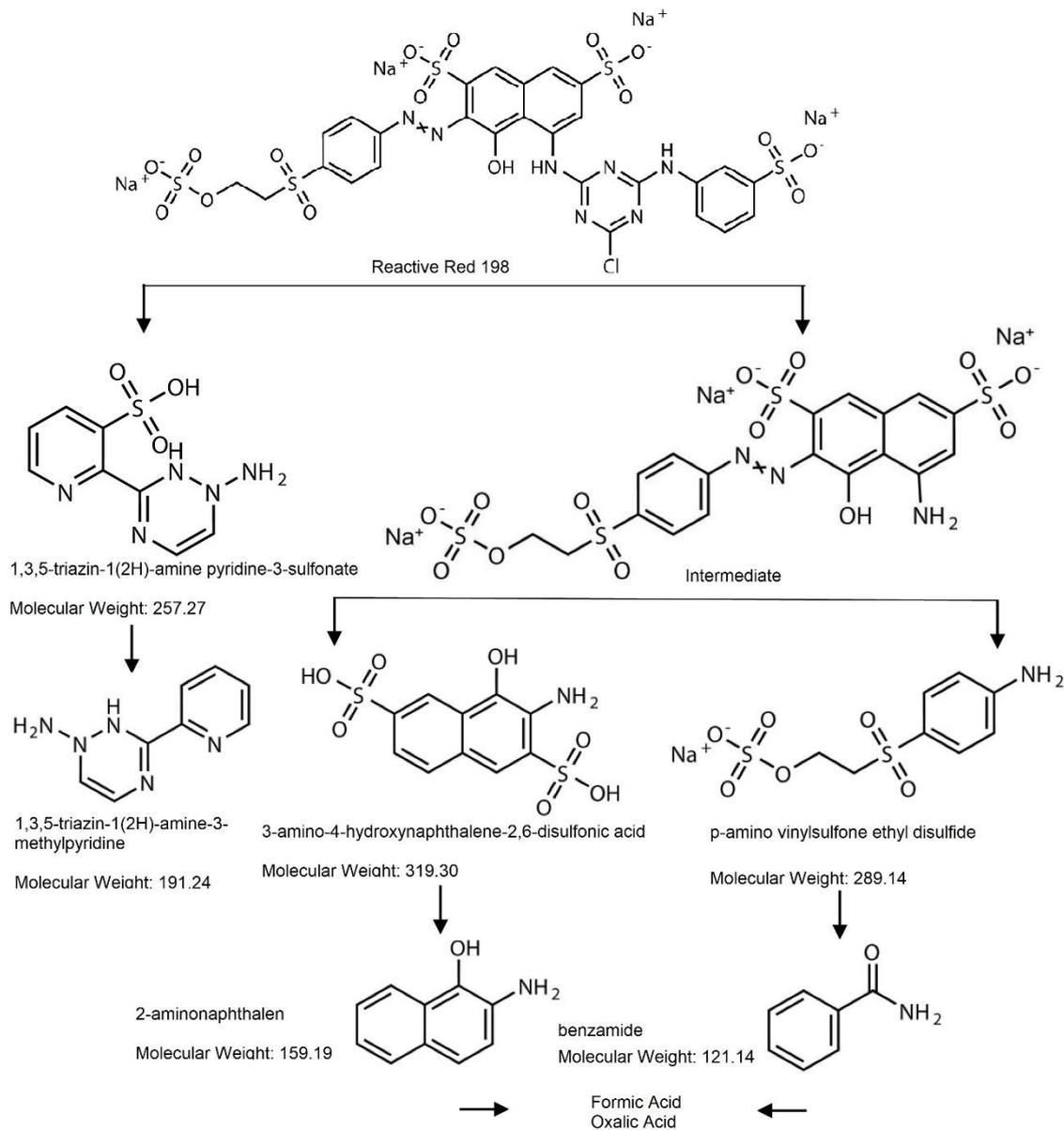
شکل ۶- طیف‌های UV-Vis محلول‌های RR198 قبل و بعد از تصفیه به‌وسیله: الف- فرآیند فنتون معمولی و ب- فرآیند فنتون تقویت‌شده با مایکروویو در زمان ماندهای مختلف

Fig 6. UV-Vis Spectra of RR198 Solutions before and after treatment by a) Conventional Fenton process, and b) microwave-enhanced Fenton process at various time intervals

به‌عبارت دیگر، این گروه‌های فعال در مولکول‌های رنگ نسبت به سایر بخش‌های مولکولی، تحت شرایط تجزیه شیمیایی در فرآیند فنتون، آسیب‌پذیرتر و واکنش‌پذیرتر هستند. رادیکال‌های هیدروکسیل در فرآیند فنتون بیشترین تأثیر را بر روی پیوندهای آزو دارند. کاهش جذب در باند UV نشان‌دهنده تجزیه بخش‌های آروماتیک در مولکول رنگ و واسطه‌های آن است (Selvaraj et al. 2021). رادیکال‌های هیدروکسیل ابتدا به گروه‌های آزو حمله کرده و پیوندهای N=N را باز می‌کنند که این پیوندها نسبت به ساختارهای آروماتیک راحت‌تر تخریب می‌شوند. این نتایج آزمایشی مشابه با مطالعات قبلی در مورد رنگ‌زدایی رنگ‌های آزو بودند (Selvaraj et al. 2021). با این حال

طیف‌های UV-Vis محلول RR198 قبل و بعد از تصفیه به‌وسیله فرآیندهای فنتون از ۱۸۰ تا ۷۵۰ nm در زمان ماندهای مختلف اندازه‌گیری و مقایسه شدند. همانطور که در شکل (۶) نشان داده شده است، قبل از تصفیه، طیف‌های UV-Vis رنگ RR198 سه باند جذب اصلی را نشان می‌دهند دو باند در ناحیه UV (۲۲۰ و ۲۹۰ nm) و یک باند در ناحیه مرئی (۵۱۸ nm). باند UV به‌وسیله دو حلقه مجاور مشخص می‌شود. این حلقه‌ها، که معمولاً حاوی ساختارهای آروماتیک هستند، قادر به جذب نور در محدوده فرابنفش هستند. جذب در این ناحیه اغلب نشان‌دهنده وجود ساختارهای حلقه‌ای با الکترون‌های پیوندی π است که می‌توانند به راحتی انرژی نور را جذب کنند. باند مرئی، که در طول موج ۵۱۸ nm دیده می‌شود، با یک سامانه طولانی ترکیب شده π مرتبط است. این سامانه ترکیب شده، که از چندین حلقه آروماتیک و پیوندهای دوگانه متوالی تشکیل شده است، باعث جذب نور در محدوده نور مرئی می‌شود. دو گروه آزو که به این سامانه π متصل هستند، نقش مهمی در خواص رنگی این مولکول بازی می‌کنند. گروه‌های آزو به‌عنوان کروموفورهایی عمل می‌کنند که رنگ مولکول را تعیین می‌کنند و باعث می‌شوند که مولکول بتواند نور را در محدوده مرئی جذب کند (Gürses et al. 2016). به‌طور کلی، قله‌های مشخص در محدوده ۴۰۰ تا ۷۵۰ nm به گروه‌های آزو و هیدرازین در ساختار رنگ‌ها اشاره دارند و انتقال $n \rightarrow \pi^*$ را نشان می‌دهند. این در حالی است که قله‌های مشخص در محدوده ۱۸۰ تا ۴۰۰ nm مربوط به انتقال $n \rightarrow \pi^*$ در حلقه‌های بنزن و نفتالن می‌باشند (Wang et al. 2015). بنابراین، قله‌های جذب در ۴۰۰ تا ۷۵۰ nm برای تشخیص واکنش رنگ‌زدایی رنگدانه استفاده شدند. قله‌های در ۲۰۰ تا ۴۰۰ nm برای تشخیص واکنش تجزیه ساختارهای آروماتیک استفاده شدند. رنگ‌زدایی RR198 در سامانه تصفیه همزمان در ۲۹۰ و ۵۱۸ nm بررسی شد. پس از تصفیه به‌وسیله فرآیندهای فنتون معمولی و تقویت‌شده با مایکروویو، قله‌های جذب در ۲۹۰ و ۵۱۸ nm به دلیل تجزیه کاتالیزوری مولکول‌های RR198 به‌شدت کاهش یافته و رنگ محلول حاوی RR198 به تدریج بی‌رنگ می‌شود. با افزایش زمان، کاهش قابل توجهی در جذب طیفی در باند مرئی (طول موج ۵۱۸ nm) رخ می‌دهد که این کاهش بسیار بیشتر از کاهش مشاهده شده در باند UV

باتوجه به جدول (۲)، آهنگ حذف COD پس از ۱۰ min با توجه به تصفیه با فرآیند مایکروویو-فنتون حدود ۸۷٪ بود. باتوجه به شکل (۶) نیز نقطه اوج در محدوده UV حتی پس از ۱۰ min واسطه‌های مولکولی کوچک تبدیل شده‌اند. که نشان می‌دهد مولکول‌های رنگ کاملاً به H_2O و CO_2 تجزیه نشده‌اند، بلکه به برخی از واسطه‌های مولکولی کوچک تبدیل شده‌اند.



شکل ۷- مکانیسم حذف احتمالی رنگ RR198

Fig. 7 The probable degradation mechanism of RR198

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، اثربخشی فرآیند فنتون تقویت‌شده با مایکروویو در حذف RR198 از محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. مشخص شد که:

۱- تابش مایکروویو باعث گرمایش سریع و انتخابی مولکول‌های آب و H_2O_2 می‌شود. در نتیجه سرعت و کارایی حذف RR198 به شدت افزایش می‌یابد. این افزایش با بالا رفتن غلظت‌های اولیه H_2O_2 و Fe^{2+} بیشتر می‌شود.

مکانیسم حذف RR198 و تولید محصولات میانی آن به‌وسیله فرآیند فنتون در شکل (۷) نمایش داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشخص است، رادیکال رنگ RR198 تجزیه جزئی و کامل حلقه رنگی را تجربه می‌کنند تا به تشکیل محصولات نهایی همچون اسید اگزالیک و اسید فرمیک منجر شوند. این فرآیند تجزیه با کاهش pH که در جدول (۱) نمایش داده شده است، مطابقت دارد. این کاهش pH نشان‌دهنده پیشرفت واکنش‌های اکسیداسیون و تجزیه مولکولی است.

به‌عنوان یک رویکرد بالقوه برای پاکسازی پساب‌ها مطرح است.

دسترسی به داده‌ها

داده‌ها حسب درخواست، از طرف نویسنده مسئول از طریق ایمیل (mj.zoqi@birjand.ac.ir) قابل ارسال می‌باشد.

تضاد منافع نویسندگان

نویسندگان این مقاله اعلام می‌دارند که، هیچ‌گونه تضاد منفعی در رابطه با نویسندگی و یا انتشار این مقاله ندارند.

۲- بهترین pH برای حذف RR198 در فرایند مایکروویو-فنتون حدود ۳/۵ است. در این شرایط حدود ۹۸٪ از RR198 حذف می‌شود. در حالی که مقادیر pH بیش از ۷ باعث کاهش قابل توجه راندمان حذف می‌شوند.

۳- در طی تصفیه با فنتون تقویت‌شده با مایکروویو، قله جذب در ۵۱۸ nm به میزان قابل توجهی سریع‌تر از قله‌های دیگر کاهش می‌یابد، که نشان‌دهنده تجزیه مؤثر گروه‌های آزو و هیدرازین در مولکول‌های RR198 است.

۴- باتوجه‌به کارایی بالا و سرعت افزایش یافته در حذف آلاینده‌های آلی، فرآیند فنتون تقویت‌شده با مایکروویو

References

- Ahile, U. J., Wuana, R. A., Itodo, A. U., Sha'Ato, R., & Dantas, R. F. (2020). Stability of iron chelates during photo-Fenton process: The role of pH, hydroxyl radical attack and temperature. *J. Water Process Eng.*, 36, 101320. DOI: [10.1016/j.jwpe.2020.101320](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101320)
- Asghar, A., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. W. (2015). Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review. *J. Cleaner Prod.*, 87, 826-838. DOI: [10.1016/j.jclepro.2014.09.010](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.010)
- Bahmani, P., Rezaei Kalantary, R., Esrafil, A., Gholami, M., & Jonidi Jafari, A. (2013). Evaluation of Fenton oxidation process coupled with biological treatment for the removal of reactive black 5 from aqueous solution. *J. Environ. Health Sci. Eng.*, 11, 1-9. DOI: [10.1186/2052-336X-11-13](https://doi.org/10.1186/2052-336X-11-13)
- Feuzer-Matos, A. J., Testolin, R. C., Pimentel-Almeida, W., Radetski-Silva, R., Deomar-Simões, M. J., Poyer-Radetski, L., & Radetski, C. M. (2022). Treatment of wastewater containing new and non-biodegradable textile dyes: efficacy of combined advanced oxidation and adsorption processes. *Water Air Soil Pollut.*, 233(7), 273. DOI: [10.1007/s11270-022-05751-1](https://doi.org/10.1007/s11270-022-05751-1)
- Fischbacher, A., von Sonntag, C., & Schmidt, T. C. (2017). Hydroxyl radical yields in the Fenton process under various pH, ligand concentrations and hydrogen peroxide/Fe (II) ratios. *Chem.*, 182, 738-744. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2017.05.039](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.039)
- Gharaee, A., Khosravi-Nikou, M. R., & Anvaripour, B. (2019). Hydrocarbon contaminated soil remediation: A comparison between Fenton, sono-Fenton, photo-Fenton and sono-photo-Fenton processes. *J. Ind. Eng. Chem.*, 79, 181-193. DOI: [10.1016/j.jiec.2019.06.033](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.06.033)
- Gligorovski, S., Streckowski, R., Barbati, S., & Vione, D. (2015). Environmental implications of hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}$). *Chem. Rev.*, 115(24), 13051-13092. DOI: [10.1021/cr500310b](https://doi.org/10.1021/cr500310b)
- Gromboni, C. F., Kamogawa, M. Y., Ferreira, A. G., Nóbrega, J. A., & Nogueira, A. R. A. (2007). Microwave-assisted photo-Fenton decomposition of chlorfenvinphos and cypermethrin in residual water. *J. Photochem. Photobiol.*, A, 185(1), 32-37. DOI: [10.1016/j.jphotochem.2006.05.005](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.05.005)
- Gürses, A., Açıkyıldız, M., Güneş, K., Gürses, M. S., Gürses, A., Açıkyıldız, M., & Gürses, M. S. (2016). Dyes and pigments: their structure and properties. *Dyes Pigm.*, 13-29. DOI: [10.1007/978-3-319-33892-7_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_2)
- Jaafarzadeh, N., Takdastan, A., Jorfi, S., Ghanbari, F., Ahmadi, M., & Barzegar, G. (2018). The performance study on ultrasonic/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment. *J. Mol. Liq.*, 256, 462-470. DOI: [10.1016/j.molliq.2018.02.047](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.047)
- Jiang, G., Wang, X., Zhu, B., Gong, J., Liu, F., Wang, Y., & Zhao, C. (2022). Cl/S co-doped carbon nitride nanotube clusters effectively drive the metal-free photo-Fenton reaction under visible light: A new ROS conversion

- mechanism. *Carbon*, 190, 32-46. DOI: [10.1016/j.carbon.2021.12.102](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.12.102)
- Kremer, M. (1999). Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1(15), 3595-3605. DOI: [10.1039/A903915E](https://doi.org/10.1039/A903915E)
- Lakshmi Prasanna, V., & Vijayaraghavan, R. (2017). Simultaneous Fenton–photocatalytic reactions through a new single catalyst (Nano ZnO₂/Fe²⁺) for dye degradation. *J. Phys. Chem.*, 121(34), 18557-18563. DOI: [10.1021/acs.jpcc.7b04092](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04092)
- Lee, H., & Shoda, M. (2008). Removal of COD and color from livestock wastewater by the Fenton method. *J. Hazard. Mater.*, 153(3), 1314-1319. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2007.09.097](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.097)
- Li, Z., Wang, L., Li, Z., Tian, R., & Lu, C. (2019). Efficient bacteria inactivation by ligand-induced continuous generation of hydroxyl radicals in Fenton-like reaction. *J. Hazard. Mater.*, 369, 408-415. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2019.02.044](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.044)
- Liu, Y., Zhao, Y., & Wang, J. (2021). Fenton/Fenton-like processes with in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for degradation of emerging contaminants: Advances and prospects. *J. Hazard. Mater.*, 404, 124191. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2020.124191](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124191)
- Palma, V., Barba, D., Cortese, M., Martino, M., Renda, S., & Meloni, E. (2020). Microwaves and heterogeneous catalysis: A review on selected catalytic processes. *Catalysts*, 10(2), 246. DOI: [10.3390/catal10020246](https://doi.org/10.3390/catal10020246)
- Peng, Q., Lü, X., Ou, J., Zhou, Y., Xu, T., Hu, B., & Xie, Z. (2023). Study on removal of phosphorus and COD in wastewater by sinusoidal AC Fenton oxidation-coagulation. *Environ. Technol.*, 44(22), 3382-3392. DOI: [10.1080/09593330.2022.2058423](https://doi.org/10.1080/09593330.2022.2058423)
- Rashid, R., Shafiq, I., Akhter, P., Iqbal, M. J., & Hussain, M. (2021). A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28, 9050-9066. DOI: [10.1007/s11356-021-12395-x](https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x)
- Rezaei, F., & Vione, D. (2018). Effect of pH on zero valent iron performance in heterogeneous fenton and fenton-like processes: A review. *Molecul.*, 23(12), 3127. DOI: [10.3390/molecules23123127](https://doi.org/10.3390/molecules23123127)
- Sayın, F. E., Karatas, O., Özbay, İ., Gengec, E., & Khataee, A. (2022). Treatment of real printing and packaging wastewater by combination of coagulation with Fenton and photo-Fenton processes. *Chemosphere*, 306, 135539. DOI: [10.1016/j.chemosphere.2022.135539](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135539)
- Selvaraj, V., Karthika, T. S., Mansiya, C., & Alagar, M. (2021). An over review on recently developed techniques, mechanisms and intermediate involved in the advanced azo dye degradation for industrial applications. *J. Mol. Struct.*, 1224, 129195. DOI: [10.1016/j.molstruc.2020.129195](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.129195)
- Seyedi, Z. S., Zahraei, Z., & Jookar Kashi, F. (2020). Decolorization of reactive black 5 and reactive red 152 Azo dyes by new haloalkaliphilic bacteria isolated from the textile wastewater. *Curr. Microbiol.*, 77, 2084-2092. DOI: [10.1007/s00284-020-02039-7](https://doi.org/10.1007/s00284-020-02039-7)
- Tkaczyk, A., Mitrowska, K., & Posyniak, A. (2020). Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Sci. Total Environ.*, 717, 137222. DOI: [10.1016/j.scitotenv.2020.137222](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222)
- Wang, H., Zhao, Z., Zhang, X., Dong, W., Cao, Z., He, L., & Wang, X. (2020). Rapid decomplexation of Ni-EDTA by microwave-assisted Fenton reaction. *Chem. Eng. J.*, 381, 122703. DOI: [10.1016/j.cej.2019.122703](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122703)
- Wang, Y., Priambodo, R., Zhang, H., & Huang, Y.-H. (2015). Degradation of the azo dye Orange G in a fluidized bed reactor using iron oxide as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *RSC Adv.*, 5(56), 45276-45283. DOI: [10.1039/C5RA04238K](https://doi.org/10.1039/C5RA04238K)
- Xu, D., Zhang, Y., Cheng, F., & Dai, P. (2016). Efficient removal of dye from an aqueous phase using activated carbon supported ferrihydrite as heterogeneous Fenton-like catalyst under assistance of microwave irradiation. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 60, 376-382. DOI: [10.1016/j.jtice.2015.10.036](https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.10.036)
- Zhou, H., Peng, J., Li, J., You, J., Lai, L., Liu, R., & Lai, B. (2021). Metal-free black-red phosphorus as an efficient heterogeneous reductant to boost Fe³⁺/Fe²⁺ cycle for

- peroxymonosulfate activation. *Water Res.*, 188, 116529. DOI: [10.1016/j.watres.2020.116529](https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116529)
- Zoqi, M. J., Doosti, M. R., & Izadi, S. (2024). Degradation of direct red 23 dye in a plug flow reactor with adjustable angle baffles using nano-Fe₃O₄: modelling and optimisation. *Environ. Technol.*, 31, 1-21. DOI: [10.1080/09593330.2024.2310525](https://doi.org/10.1080/09593330.2024.2310525)
- Zuo, S., Li, D., Xu, H., & Xia, D. (2020). An integrated microwave-ultraviolet catalysis process of four peroxides for wastewater treatment: free radical generation rate and mechanism. *Chem. Eng. J.*, 380, 122434. DOI: [10.1016/j.cej.2019.122434](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122434)