

بررسی کارایی فوتورآکتور چرخان با منابع نوری خطی LED در حذف آلاینده های آلی رنگزا با فعال سازی پرسولفات پایش محصولات حدواسط و بهینه سازی پارامترهای عملیاتی

سیده نرگس سعیدی، محمدحسین رسولی فرد، میر سعید سیددراجی، رحمت الله پورعطا، نگار صحتی

مقاله پژوهشی

JSCW-2507-1252

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴-۰۵-۰۸
تاریخ اصلاح: ۱۴۰۴-۰۶-۲۵
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴-۰۷-۰۵

خواهشمند است این مقاله به صورت زیر در مراجع قید شود:

س.ن. سعیدی، م.ح. رسولی فرد، س. سیددراجی، ر. پورعطا، ن. صحتی، " بررسی کارایی فوتورآکتور چرخان با منابع نوری خطی LED در حذف آلاینده های آلی رنگزا با فعال سازی پرسولفات پایش محصولات حدواسط و بهینه سازی پارامترهای عملیاتی"، نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ JSCW-2507-1252، 1404. این فایل PDF مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. مکت مقاله توسط دفتر نشریه مطالعات در دنیای رنگ تهیه شده و قبل از چاپ ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می شود.

بررسی کارایی فوتوراکتور چرخان با منابع نوری خطی LED در حذف آلاینده های آلی رنگزا با فعال سازی پرسولفات پایش محصولات حدواسط و بهینه سازی پارامترهای عملیاتی

سیده نرگس سعیدی^۱، محمدحسین رسولی فرد^{۲*}، میر سعید سیددراجی^۳، رحمت الله پورعطا^۴، نگار صحتی^۵
۱- دانشجوی دکتری تخصصی، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران، کد پستی: ۴۵۳۷۱۳۸۷۹۱
۲- استاد، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران، کد پستی: ۵۱۶۶۶۱۴۷۶۹
۳- دانشیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران، کد پستی: ۴۵۳۷۱۳۸۷۹۱
۴- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران، کد پستی: ۴۵۳۷۱۳۸۷۹۱
۵- دکتری شیمی، مرکز تحقیقات سلامت و محیط زیست (HERC)، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران، کد پستی: ۵۱۶۶۶۱۴۷۶۹
* m_h_rasoulifard@tabrizu.ac.ir

چکیده:

در این مطالعه، از یک فوتوراکتور چرخان طراحی شده مجهز به نور LED و فعال سازی پرسولفات برای حذف رنگزای Basic Red 46 از محلول های آبی استفاده شد. پارامترهای کلیدی عملیاتی شامل غلظت اولیه رنگ، مقدار پرسولفات، سرعت چرخش استوانه و محل قرارگیری منبع نور بررسی شدند. نتایج نشان دادند که کاهش غلظت رنگ، افزایش غلظت پرسولفات تا ۵۰ میلی مولار، سرعت چرخش متوسط (۶ rpm)، و قرار دادن منبع نور در سمت چپ راکتور منجر به بهینه سازی عملکرد حذف شدند. تحلیل سینتیکی تطابق داده ها با مدل شبه مرتبه اول را تأیید کرد. آزمون TOC نیز کاهش چشمگیر بار آلی محلول را نشان داد که گواهی بر تخریب مؤثر ساختار رنگزا بود. همچنین، آنالیز GC-MS شناسایی ترکیبات حدواسط با ساختارهای ساده تر را نشان داد که روند معدنی سازی رنگ را تأیید می کند. نتایج به روشنی کارایی بالای سیستم LED/پرسولفات در حذف مؤثر آلاینده های رنگی مقاوم و پتانسیل آن را در تصفیه پایدار پساب های صنعتی اثبات می کنند.

واژه های کلیدی: فوتوراکتور چرخان، فعال سازی با LED، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، رنگزای قرمز بازی ۴۶، پرسولفات، محصولات حدواسط (تحلیل GC-MS)

Performance evaluation of a rotary photoreactor with linear LED sources for removing organic dye pollutants via persulfate activation, monitoring intermediates, and optimizing operational parameters

Seyedeh Narges Saeedi¹, Mohammad Hossein Rasoulifard^{2*}, Mir Saeed Seyed Dorraji¹, Rahmatollah Pourata¹, Negar Sehati³

- 1- Department of Chemistry, Faculty of Science, University of Zanjan, P. O. Code: 4537138791, Zanjan, Iran.
2- Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, P. O. Code: 5166614769, Tabriz, Iran.
3- Health and Environment Research Center (HERC), Tabriz University of Medical Sciences.

* m_h_rasoulifard@tabrizu.ac.ir

Abstract

In this study, a custom-designed rotary photoreactor equipped with LED light and activated persulfate was employed to remove the persistent dye Basic Red 46 from aqueous solutions. Key operational parameters including initial dye concentration, persulfate dosage, cylinder rotation speed, and light source position were investigated. The results demonstrated that lower dye concentrations, increased persulfate dosage up to 50 mM, a moderate rotation speed (6 rpm), and positioning the LED on the left side of the reactor significantly enhanced removal efficiency. Kinetic analysis confirmed that the degradation process followed a pseudo-first-order model. TOC analysis showed a considerable reduction in organic content, indicating effective breakdown of the dye structure. Furthermore, GC-MS analysis identified intermediate compounds with simpler structures confirming the mineralization of the dye. These findings clearly demonstrate the high efficiency of the LED/persulfate system in degrading resistant dye pollutants and highlight its potential for sustainable industrial wastewater treatment.

Keywords: Rotary Photoreactor, LED Activation, Advanced Oxidation Processes (AOPs), Basic Red 46, Persulfate, Intermediate Products (GC-MS Analysis)

آلودگی منابع آبی ناشی از رنگ‌های مصنوعی یکی از مهم‌ترین چالش‌های زیست‌محیطی در دهه‌های اخیر محسوب می‌شود. رنگ‌های سنتزی مانند Basic Red 46 (BR 46) که در صنایع مختلف نظیر نساجی، چرم‌سازی و رنگرزی مورد استفاده قرار می‌گیرند، ترکیباتی پایدار، مقاوم به تجزیه زیستی و اغلب دارای ساختارهای پیچیده آروماتیک هستند. حضور این رنگ‌ها در پساب‌ها، نه تنها منجر به ایجاد رنگ‌نامطلوب در منابع آبی می‌شود، بلکه می‌تواند با مهار فوتوسنتز در محیط‌های آبی و تولید ترکیبات سمی، به اکوسیستم‌های آبی و سلامت انسان آسیب برساند (۱-۳).

در سال‌های اخیر، روش‌های مختلفی برای حذف رنگ از پساب‌ها توسعه یافته‌اند که شامل فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی می‌شود. در میان این روش‌ها، فناوری‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به دلیل توانایی بالا در معدنی‌سازی ترکیبات آلی مقاوم و کاهش سمیت، توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده‌اند (۴-۶). در این میان، استفاده از پرسولفات به عنوان یکی از اکسیدکننده‌های قدرتمند، به‌ویژه در حضور نور، مسیر مؤثری برای تولید رادیکال‌های سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) با توان اکسیدکنندگی بالا فراهم می‌کند (۷، ۸). پرسولفات، به‌ویژه زمانی که به کمک نور ماوراءبنفش (UV) یا دیود ساطع‌کننده نور (LED) فعال می‌شود، قادر است فرآیندهای اکسیداتیو قوی‌تری را به راه بیاورد و رنگ‌ها را به سرعت تجزیه کند (۹، ۱۰).

منابع نوری مرسوم مانند لامپ‌های UV به‌رغم اثربخشی بالا، محدودیت‌هایی نظیر مصرف انرژی زیاد، هزینه نگهداری بالا، و تولید حرارت دارند. در مقابل، دیودهای ساطع‌کننده نور (LED) به‌دلیل مصرف انرژی کم، طول عمر بالا و قابلیت تنظیم طول موج، گزینه‌ای مناسب برای فعال‌سازی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته محسوب می‌شوند (۱۱-۱۳). ترکیب LED و پرسولفات، می‌تواند راهکاری مؤثر برای حذف رنگ‌های مختلف از محلول‌های آبی فراهم کند که در آن بدون نیاز به کاتالیزورهای پیچیده، می‌توان عملکرد مؤثری در تخریب ساختارهای رنگی پیچیده به‌دست آورد (۹، ۱۴-۱۶).

در سال‌های اخیر، مطالعاتی در ژورنال‌های معتبر ابعاد کلیدی این رویکرد را نشان داده‌اند که به اختصار مرور می‌شوند. در خانواده مواد پیشرفته، Shu و همکاران روی کاتالیست‌های $Co@MXene$ فعال‌شونده با پرسیمونوسولفات (PMS) برای فاضلاب رنگرزی، حذف نزدیک به کامل و پایداری عملیاتی را گزارش کردند که پتانسیل پیوند LED-پرسولفات-مواد نو را مستند می‌کند (۱۷). همچنین Zhao و همکاران نشان دادند کاتالیزورهای کربنی-فلزی (مانند $Fe_3C/Fe@NC$) می‌توانند فعال‌سازی PMS را به‌صورت فوق‌سریع تقویت کرده و مسیرهای رادیکالی غالب را تثبیت نمایند؛ نتیجه‌ای که برای رنگرهای مقاوم نیز قابل تعمیم است (۱۸). از منظر طراحی راکتور، مطالعات راکتورهای فیلم‌نازک/استوانه‌ای نشان می‌دهد افزایش سطح تماس و بهبود انتقال جرم، فعال‌سازی پرسولفات (PS) تحت تابش UV-LED را تسهیل کرده و حذف رنگ را تسریع می‌کند؛ به‌عنوان نمونه، پیکربندی‌های حلقوی LED با فیلم ریزان به تخریب کامل یا نزدیک به کامل انجامیده و برای سامانه‌های چرخان الهام‌بخش بوده‌اند (۱۹، ۲۰). از منظر مهندسی نور، Yin و همکاران گزارش کردند که جابه‌جایی طول موج از ۲۵۴ به ۲۲۲ نانومتر (Far-UVC) در سامانه UV/پراکسی‌دی‌سولفات، تولید رادیکال را تقویت و نرخ تخریب میکروآلاینده‌ها را معنادار افزایش می‌دهد؛ نکته‌ای که حساسیت فرآیند به طیف تابشی را برجسته می‌کند (۲۱). از نظر سینتیک، Huang و همکاران نشان دادند هرچند بسیاری از رنگ‌ها رفتار شبه‌مرتبه اول دارند، اما با تغییر شرایط واکنشی، نیاز به مقایسه چندمدلی (مرتبه صفر/اول/دوم) پررنگ می‌شود (۲۲). در بررسی‌های نوری-شیمیایی، Lai و همکاران نیز نشان دادند در حضور پرسولفات، pH اسیدی سرعت فوتوتخریب را افزایش می‌دهد؛ موضوعی که اهمیت کنترل شیمی محلول را در کنار پارامترهای نوری یادآور می‌شود (۲۳).

با وجود پیشرفت‌های حاصل‌شده در زمینه فعال‌سازی پرسولفات، هنوز بسیاری از فرآیندها در مقیاس‌های آزمایشگاهی بازده کافی نداشته یا محدود به شرایط خاصی هستند. در این میان، طراحی راکتورهایی با توانایی ارتقاء تماس بین فازهای واکنش، بهره‌گیری بهینه از نور و افزایش انتقال جرم، نقش کلیدی در بهبود کارایی فرآیند دارد. بر همین اساس، در این تحقیق، یک فوتوراکتور چرخان (Rotary Photoreactor) نوآورانه طراحی و ساخته شده است که با ایجاد لایه‌ای نازک از محلول روی سطح داخلی راکتور در حال چرخش، امکان نفوذ بهتر نور LED به داخل محلول واکنش را فراهم می‌کند. این طراحی با کاهش ضخامت لایه محلول و افزایش سطح تماس بین نور و فاز واکنش‌دهنده، منجر به افزایش بازده فرآیند تخریب رنگ می‌شود.

علاوه بر کارایی حذف رنگ، بررسی مکانیسم تخریب و شناسایی محصولات حدواسط نیز در ارزیابی ایمنی و اثر زیست‌محیطی فرآیندهای اکسیداسیون اهمیت دارد. در این راستا، در مطالعه حاضر از کروماتوگرافی گازی-طیف سنج جرمی (GC-MS) برای شناسایی ترکیبات حدواسط حاصل از تخریب BR 46 استفاده شده تا بتوان مسیرهای احتمالی واکنش، پایداری محصولات و احتمال تشکیل ترکیبات سمی را بررسی کرد.

هدف اصلی این تحقیق، توسعه یک سامانه مؤثر، ساده و قابل پیاده‌سازی برای حذف رنگ‌های مقاوم از محیط‌های آبی است که بتواند هم از نظر طراحی فنی (فوتوراکتور چرخان)، هم از نظر کارایی تخریب (LED + پرسولفات)، و هم از نظر ارزیابی زیست‌محیطی (شناسایی محصولات حدواسط) در سطح علمی و کاربردی مؤثر واقع شود. نتایج این پژوهش می‌تواند زمینه‌ساز استفاده از فناوری‌های نوین در تصفیه آب و فاضلاب صنعتی باشد و الگویی برای طراحی نسل جدید راکتورهای نوری ارائه دهد. نوآوری این پژوهش در ترکیب هم‌زمان طراحی و ساخت یک فوتوراکتور چرخان فیلم‌نازک با منابع نوری خطی LED و فعال‌سازی پرسولفات در pH نزدیک به خنثی، ارزیابی جامع سینتیک با

مقایسه مدل‌های مرتبه صفر/شبه مرتبه اول/مرتبه دوم، پایش حدواسط‌ها با GC-MS برای تبیین مسیرهای تخریب، و بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی (دوز پرسولفات، سرعت چرخش، موقعیت نور) نهفته است. این چارچوب، ضمن پرهیز از استفاده از کاتالیزورهای پیچیده و بدون نیاز به تنظیم اسیدی/قلیایی گسترده، کارایی حذف در شرایط نزدیک به واقعی را نشان می‌دهد و گامی رو به جلو برای طراحی قابل مقیاس فوتوراکتورهای LED-پرسولفات فراهم می‌سازد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

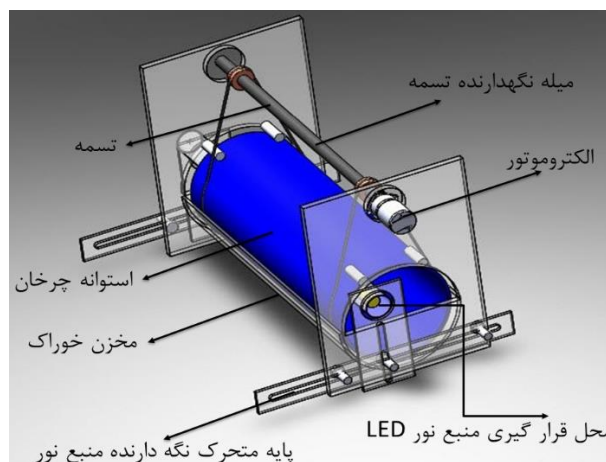
در این پژوهش از رنگ Basic Red 46 ($C_{18}H_{21}BrN_6$; BR 46) و سدیم پرسولفات ($Na_2S_2O_8$)، هر دواز شرکت Merck (Germany) استفاده شد. حلال‌های آلی به کاررفته برای استخراج و آماده‌سازی نمونه‌ها شامل استونیتریل، دی‌کلرومتان، n-هگزان و دی‌اتیل اتر بودند که همگی با گرید GC از شرکت Romil (UK) تهیه شدند. تمام محلول‌ها با آب دیونیزه تازه‌تهیه شده آماده گردید و مواد شیمیایی بدون هرگونه خلص‌سازی اضافی استفاده شدند. برای جلوگیری از تجزیه نوری، محلول‌های رنگ و اکسیدکننده تا زمان استفاده در ظروف شیشه‌ای کهربایی نگهداری شدند و محلول‌های کاری به صورت تازه از محلول مادر تهیه شد. همچنین پیش از آنالیز، نمونه‌ها با حلال آلی مناسب استخراج شده و تحت جریان گاز نیتروژن تغلیظ شدند. طیف‌های جرمی به دست آمده با کتابخانه NIST مقایسه شدند تا ترکیبات شناسایی شوند.

۲-۲- تجهیزات و دستگاه‌ها

اندازه‌گیری غلظت رنگ با اسپکتروفوتومتر UV-Vis مدل Shimadzu UV-DR 2800 در طول موج ۵۲۰ نانومتر انجام شد. برای قرائت‌ها از کووت کوارتز با طول مسیر ۱ سانتی‌متر استفاده شد. منبع نوری از نوع LED خطی با طول موج مرکزی (۳۶۵ نانومتر Seoul Opt، سری D) برای همه آزمایش‌ها به عنوان منبع تابش به کار رفت. به منظور ارزیابی معدنی‌سازی و اطمینان از صحت نتایج تخریب، سنجش کربن آلی کل (TOC) با دستگاه Shimadzu TOC-5000 به روش NPOC انجام شد؛ نمونه‌ها پس از اسیدی‌سازی ملایم و هواگیری، بر پایه استاندارد پتاسیم هیدروژن فتالات کالیبره شدند. برای شناسایی ترکیبات حدواسط و محصولات جانبی اکسیداسیون، آنالیز GC-MS با دستگاه Agilent 7890B GC متصل به طیف‌سنج جرمی ۵۹۷۷ (Agilent Technologies, Canada) A MS انجام گرفت؛ ستون HP-5MS با ابعاد $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ به کار رفت، هلیوم به عنوان گاز حامل با دبی ۱ mL/min استفاده شد، یونش در حالت EI با انرژی ۷ eV انجام گرفت و طیف‌ها با کتابخانه NIST تطبیق داده شد. تمامی دستگاه‌ها مطابق دستورالعمل سازنده پیش از آزمون‌ها تنظیم و کالیبره شدند و کنترل کیفیت شامل نمونه شاهد، نمونه بلانک و تکرار آزمون‌ها رعایت گردید.

۲-۳- طراحی و ساخت فوتوراکتور چرخان

یک فوتوراکتور چرخان مطابق با طرح شماتیک شکل ۱ با قابلیت کنترل پارامترهای عملیاتی طراحی و ساخته شد. این سیستم شامل یک استوانه چرخان از جنس PVC به طول ۱۷ و قطر ۱۱ سانتی‌متر بود که داخل یک مخزن ۵۰۰ میلی‌لیتری قرار می‌گیرد. منبع نور LED (۳۶۵ نانومتر Seoul Opt، سری D) درون استوانه و بر روی پایه‌ای قابل تنظیم نصب شد. چرخش استوانه به کمک الکتروموتور انجام می‌شود و امکان تغییر سرعت چرخش، موقعیت منبع نور و شرایط تماس با محلول فراهم است. عملکرد چرخش منجر به ایجاد یک لایه نازک از محلول بر دیواره داخلی استوانه می‌شود که تماس مؤثرتری بین نورو محلول آلاینده فراهم می‌سازد. به منظور پیشگیری از گرمایش ناشی از تابش LED، راکتور به فن محوری برای خنک‌سازی مجهز شد و آزمون‌ها در شرایط محیطی ثابت انجام گرفت؛ بنابراین دما در طول آزمایش‌ها نزدیک به دمای محیط حفظ شد.



شکل ۱: نمای شماتیک فوتوراکتور چرخان

Figure 1: Schematic of the rotary photoreactor

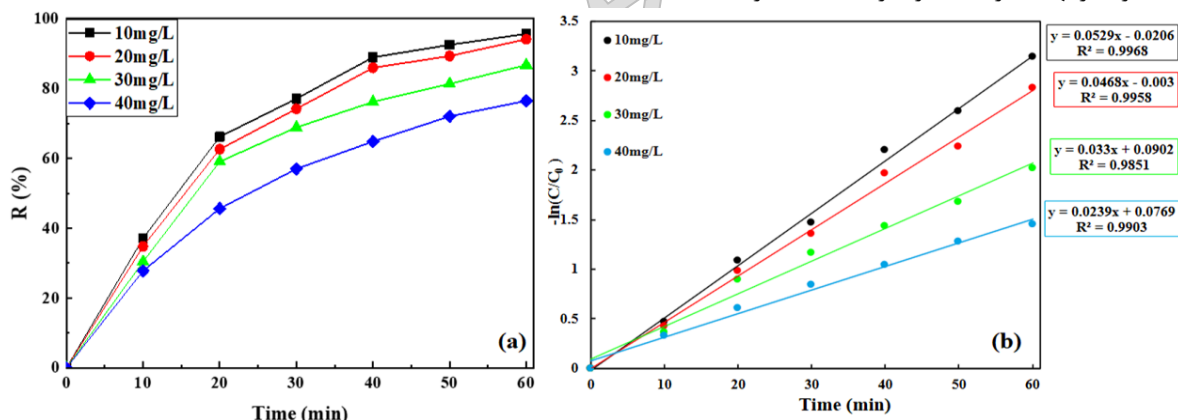
۲-۴- روش انجام آزمایش‌ها

ابتدا محلول مادر رنگ BR 46 تهیه و سپس به غلظت‌های مختلف رقیق شد. پس از افزودن پرسولفات به محلول‌ها، نمونه‌ها درون فوتوراکتور تحت تابش نور LED و در شرایط مختلف مورد آزمایش قرار گرفتند. پارامترهای مورد بررسی شامل غلظت اولیه رنگ (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی گرم در لیتر)، غلظت پرسولفات (۱۰، ۲۵، ۵۰ و ۷۵ میلی مولار)، سرعت چرخش استوانه (۳، ۶ و ۹ دور در دقیقه) و محل قرارگیری منبع نور LED، سمت چپ، مرکز و سمت راست استوانه بودند. pH محلول در همه آزمایش‌ها خنثی و زمان واکنش ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. تحلیل رفتار سینتیکی واکنش بر اساس تغییرات جذب در زمان‌های مختلف انجام شد و برازش مدل‌های سینتیکی برای هر سری آزمایش ارزیابی گردید. هر آزمایش سه بار تکرار شد و میانگین داده‌ها گزارش شد. برای ترسیم و آماده‌سازی نمودارها از دو نرم‌افزار Excel و Origin استفاده شد؛ محاسبات و برازش‌های سینتیکی (استخراج k و R^2 و ترسیم $-\ln(C/C_0)-t$) در Excel انجام شد و از Origin صرفاً برای ترسیم و بهبود نمایش گرافیکی سایر نمودارها استفاده گردید.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- بررسی تأثیر رفتار سینتیکی غلظت رنگ BR 46 بر بازده حذف

شکل‌های ۲a و ۲b به ترتیب تأثیر غلظت‌های مختلف رنگ‌زای BR46 بر بازده حذف و رفتار سینتیکی آن را نشان می‌دهند. افزایش غلظت رنگ موجب رقابت بیشتر بین مولکول‌های رنگ برای واکنش با رادیکال‌های آزاد شده و منجر به کاهش تعامل مؤثر این رادیکال‌ها با هدف می‌شود. همچنین، غلظت بالای رنگ از نفوذ مناسب نور در محلول جلوگیری کرده و کارایی فرآیند اکسیداسیون نوری را کاهش می‌دهد. در بررسی سینتیکی، رابطه $-\ln(C/C_0)$ بر حسب زمان در تمامی غلظت‌ها خطی بود و ضریب تعیین (R^2) در بازه ۰/۹۸۵۱ تا ۰/۹۹۶۸ قرار گرفت که تأییدکننده پیروی واکنش از مدل سینتیکی مرتبه اول است. بیشترین ثابت سرعت واکنش ($k = 0.0529 \text{ min}^{-1}$) در غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر مشاهده شد، که نشان‌دهنده شرایط بهینه برای تابش نور و اختلاط مؤثر است. با افزایش غلظت، مقدار k کاهش یافته که می‌تواند ناشی از کاهش یکنواختی توزیع نور و واکنش‌دهنده‌ها باشد. این یافته‌ها نشان می‌دهند که تنظیم مناسب غلظت آلاینده تأثیر چشمگیری بر بهینه‌سازی عملکرد فرآیند حذف دارد.



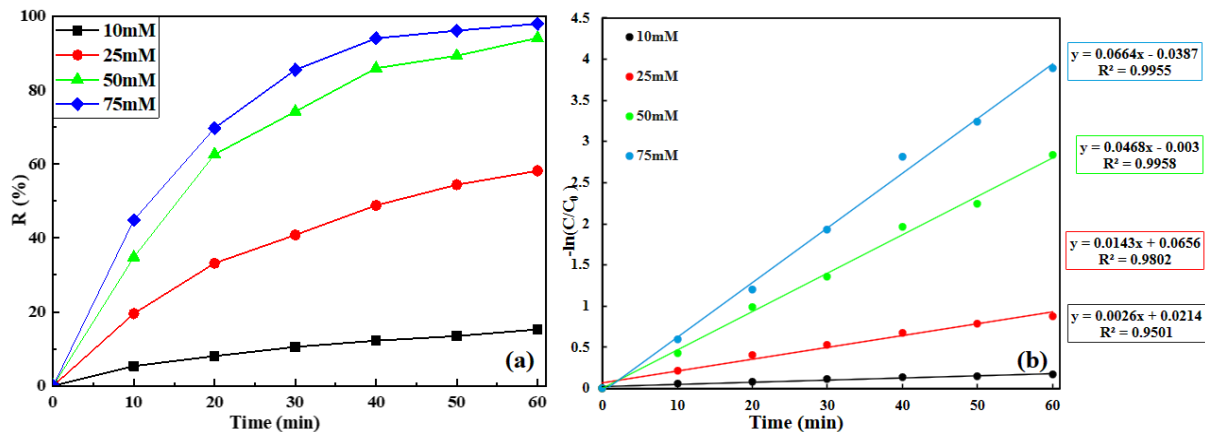
شکل ۲: a- تأثیر غلظت اولیه رنگ‌زای BR 46 بر راندمان حذف (غلظت پرسولفات 50mg/l، pH طبیعی محیط، دور موتور ۶ دور بر دقیقه، منبع نور سمت چپ استوانه)، b- نمودار سینتیکی $-\ln(C/C_0)$ بر حسب زمان برای غلظت‌های مختلف رنگ‌زای BR 46

Figure 2: (a) Effect of the initial BR 46 dye concentration on removal efficiency (persulfate = 50 mg/L, natural pH, motor speed = 6 rpm, light source placed on the left side of the cylinder). (b) Kinetic plots of $-\ln(C/C_0)$ versus time for different BR 46 dye concentrations.

۳-۲- بررسی تأثیر رفتار سینتیکی غلظت پرسولفات بر بازده حذف

شکل‌های ۳a و ۳b به ترتیب تأثیر غلظت‌های مختلف پرسولفات و رفتار سینتیکی آن را در حذف رنگ‌زای BR 46 نشان می‌دهند. مطابق با شکل ۳a، افزایش غلظت پرسولفات از ۱۰ به ۵۰ میلی مولار موجب بهبود قابل توجه در بازده حذف رنگ شد. این افزایش کارایی را می‌توان به تولید بیشتر رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل نسبت داد که فرآیند اکسیداسیون را تقویت می‌کنند. با این حال، در غلظت‌های بالاتر از ۵۰ میلی مولار، بهبود بازده حذف بسیار محدود شده است. این کاهش در نرخ پیشرفت فرآیند احتمالاً ناشی از تجمع بیش از حد رادیکال‌ها و افزایش احتمال نوترکیبی آن‌ها، به‌ویژه تشکیل پراکسید هیدروژن، است که منجر به کاهش تعداد رادیکال‌های آزاد مؤثر و کاهش تعامل آن‌ها با آلاینده می‌گردد. بر همین اساس، غلظت ۵۰ میلی مولار به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد که علاوه بر ارائه بازده حذف بالا، از نظر اقتصادی و زیست‌محیطی نیز مقرون به صرفه می‌باشد. در این سطح غلظت، عملکرد حذف رنگ به مقدار حداکثری خود نزدیک شده و افزایش غلظت بیشتر (۷۵ میلی مولار) تنها بهبود جزئی در حذف رنگ به همراه داشته است.

در بخش سینتیکی (شکل ۳b)، رابطه بین $-\ln(C/C_0)$ و زمان در تمامی غلظت‌ها روندی خطی داشته و ضریب تعیین (R^2) بین ۰/۹۵ تا ۰/۹۹۵۵ نشان‌دهنده انطباق مناسب داده‌های تجربی با مدل سینتیکی مرتبه اول است. همچنین با افزایش غلظت پرسولفات، ثابت سرعت واکنش (k) نیز افزایش یافته است. بالاترین مقدار k (۰/۰۶۶۴ min^{-1}) در غلظت ۷۵ میلی‌مولار و کمترین آن (۰/۰۰۲۶ min^{-1}) در غلظت ۱۰ میلی‌مولار مشاهده شد. این روند افزایشی در مقادیر k نشان‌دهنده آن است که غلظت بالاتر پرسولفات با تولید رادیکال‌های بیشتر، منجر به افزایش سرعت تخریب رنگ می‌گردد.



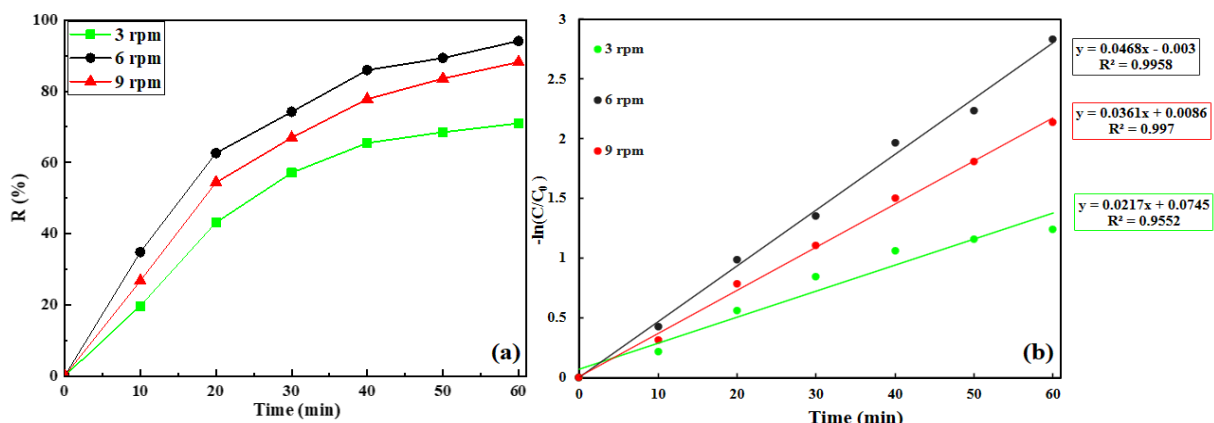
شکل ۳: a- تاثیر غلظت پرسولفات بر راندمان حذف رنگزای BR 46 (غلظت رنگ 20 mg/l، pH طبیعی محیط، دور موتور ۶ دور بر دقیقه، منبع نور سمت چپ استوانه)، b- نمودار سینتیکی $-\ln(C/C_0)$ بر حسب زمان برای غلظت‌های مختلف پرسولفات

Figure 3: (a) Effect of persulfate concentration on the removal efficiency of BR 46 dye (dye concentration = 20 mg/L, natural pH, motor speed = 6 rpm, light source positioned on the left side of the cylinder). (b) Kinetic plots of $-\ln(C/C_0)$ versus time for different persulfate concentrations.

۳-۳- بررسی تأثیر و رفتار سینتیکی دور موتور بر بازده حذف

تأثیر سرعت چرخش استوانه بر کارایی حذف رنگزای BR 46 در سه دور موتور مختلف (۳، ۶ و ۹ دور بر دقیقه) بررسی شد. شکل ۴a تغییرات راندمان حذف در این سه سرعت را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که افزایش سرعت از ۳ به ۶ دور بر دقیقه موجب افزایش بازده شد، ولی با افزایش بیشتر به ۹ دور بر دقیقه، کاهش جزئی در عملکرد مشاهده گردید. در سرعت ۶ دور بر دقیقه، بهترین عملکرد ثبت شد. این رفتار را می‌توان ناشی از تعادل بهینه بین ضخامت و یکنواختی لایه نازک محلول دانست؛ به‌طوری‌که در این سرعت، تشکیل یک فیلم نازک و پایدار منجر به جذب مؤثر نور و انتقال جرم بهتر شد. در سرعت‌های پایین‌تر، لایه مایع تشکیل نشده و نفوذ نور محدود می‌شود، در حالی که در سرعت‌های بالاتر، لایه ناپایدار و پاششی ایجاد شده و تماس نوری کاهش می‌یابد.

رفتار سینتیکی در این سه حالت نیز در شکل ۴b نمایش داده شده است. داده‌ها با مدل سینتیکی شبه‌مرتبه اول برازش شده‌اند و رابطه $-\ln(C/C_0)$ با زمان در همه سرعت‌ها خطی است. ضریب همبستگی (R^2) در تمام موارد بیش از ۰/۹۵ به‌دست آمد که بیانگر تطابق خوب با مدل است. بیشترین مقدار ثابت سرعت واکنش $k = 0.0468 \text{ min}^{-1}$ در سرعت ۶ دور بر دقیقه و کمترین مقدار $k = 0.0217 \text{ min}^{-1}$ در سرعت ۳ دور بر دقیقه مشاهده شد. این نتایج بر اهمیت انتخاب بهینه سرعت چرخش برای افزایش کارایی سیستم فوتوکاتالیستی تأکید دارد.

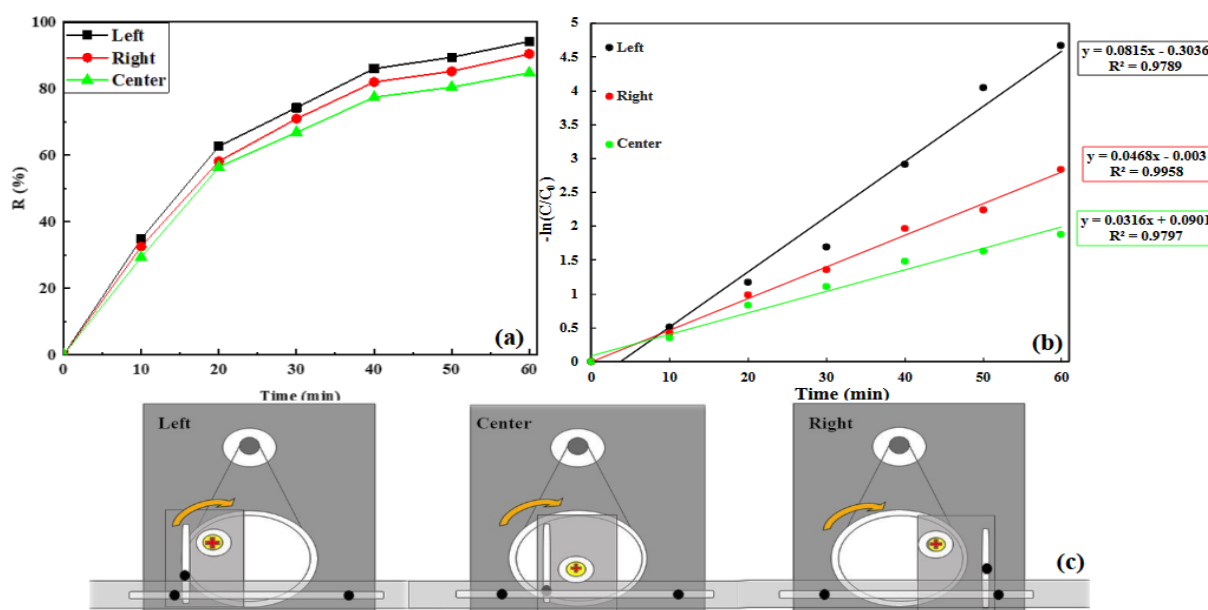


شکل ۴: a- تاثیر سرعت چرخش استوانه بر راندمان حذف رنگزای BR 46 (غلظت رنگ 20mg/l، غلظت پرسولفات 50mg/l، pH طبیعی محیط، منبع نور سمت چپ استوانه)، b- نمودار سینتیکی $-\ln(C/C_0)$ بر حسب زمان برای سرعت چرخش استوانه

Figure 4: (a) Effect of cylinder rotation speed on the removal efficiency of BR 46 dye (dye concentration = 20 mg/L, persulfate = 50 mg/L, natural pH, light source positioned on the left side of the cylinder). (b) Kinetic plots of $-\ln(C/C_0)$ versus time at different cylinder rotation speeds.

۳-۴ بررسی تأثیر و رفتار سینتیکی محل قرارگیری منبع نور بر بازده حذف

تأثیر محل قرارگیری منبع نور بر راندمان حذف رنگزای BR 46 در شکل ۵a نشان داده شده است. نتایج نشان داد محل قرارگیری منبع نور نقش کلیدی در عملکرد فوتوراکتور چرخان دارد. بیشترین بازده زمانی حاصل شد که لامپ LED در سمت چپ استوانه و در فاصله‌ای حدود ۱ سانتی‌متر از سطح محلول قرار داشت. این موقعیت موجب تأمین فوتون‌های بیشتر، افزایش تولید رادیکال‌های فعال و بهبود تماس نوری شد. در مقابل، در موقعیت‌های مرکزی و سمت راست، (شکل ۵c) به دلیل کاهش شدت و یکنواختی تابش، راندمان فرآیند کاهش یافت. تحلیل سینتیکی (شکل ۵b) نشان داد رابطه $-\ln(C/C_0)$ با زمان در تمام موقعیت‌ها خطی بوده و با مدل سینتیکی مرتبه اول تطابق دارد ($R^2 = 0.9789$) تا (0.9958) . بیشترین ثابت سرعت k (0.0815 min^{-1}) در موقعیت سمت چپ به دست آمد و کمترین مقدار k (0.0316) در min^{-1} مربوط به مرکز استوانه بود. این نتایج اهمیت طراحی دقیق جایگاه منبع نور برای بهینه‌سازی عملکرد فوتوراکتور را برجسته می‌کند.



شکل ۵: a- تأثیر محل قرارگیری منبع نور بر راندمان حذف رنگزای BR 46 (غلظت رنگ 20 mg/L ، غلظت پرسولفات 50 mg/L ، pH طبیعی محیط، دور موتور ۶ دور بر دقیقه)، b- نمودار سینتیکی $-\ln(C/C_0)$ بر حسب زمان برای محل قرارگیری منبع نور، c- شماتیک محل قرارگیری منبع نور در فوتوراکتور چرخان

Figure 5: (a) Effect of light-source position on the removal efficiency of BR 46 dye (dye concentration = 20 mg/L , persulfate = 50 mg/L , natural pH, motor speed = 6 rpm). (b) Kinetic plots of $-\ln(C/C_0)$ versus time for different light-source positions. (c) Schematic of the light-source placement in the rotary photoreactor.

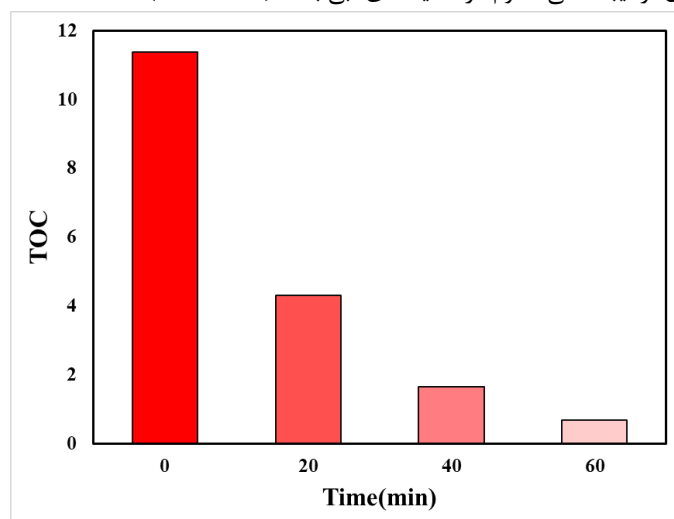
جدول ۱: مقایسه شاخص‌های برازش مدل سینتیکی مرتبه اول.

Table 1: Comparison of goodness-of-fit metrics for the first-order kinetic model.

		k (unit)	R^2	RMSE
rpm	3	0.0217 min^{-1}	0.9552	0.845
	6	0.0529 min^{-1}	0.9958	0.379
	9	0.0468 min^{-1}	0.997	0.468
Light location	Left	0.0815 min^{-1}	0.9789	0.239
	Center	0.0316 min^{-1}	0.9797	0.091
	right	0.0468 min^{-1}	0.9958	0.061
Dye dose	10 mg.L^{-1}	0.0529 min^{-1}	0.9968	0.060
	20 mg.L^{-1}	0.0468 min^{-1}	0.9958	0.060
	30 mg.L^{-1}	0.033 min^{-1}	0.9851	0.081
	40 mg.L^{-1}	0.0239 min^{-1}	0.9903	0.047
PDS dose	10 mM	0.0026 min^{-1}	0.9501	0.011
	25 mM	0.0143 min^{-1}	0.9802	0.040
	50 mM	0.0468 min^{-1}	0.9958	0.060
	75 mM	0.0664 min^{-1}	0.9955	0.089

۳-۵- کربن آلی کل (TOC)^۱

نتایج آنالیز TOC در شکل ۶ نشان داد که میزان کربن آلی کل (TOC) در طول فرآیند به طور قابل توجهی کاهش یافت. مقدار اولیه TOC برابر با ۱۱/۳۸ mg/L بود که پس از ۲۰ دقیقه واکنش به ۴/۳ mg/L رسید، نشان دهنده حذف سریع ترکیبات آلی در مراحل اولیه فرآیند است. در ادامه، میزان TOC پس از ۴۰ دقیقه به ۱/۶۵ mg/L کاهش یافت و در انتهای ۶۰ دقیقه، مقدار TOC به ۰/۶۹ mg/L رسید. این روند نشان می‌دهد که فرآیند اکسیداسیون به طور مؤثری موجب تخریب ساختار آلی رنگزای BR 46 شده و بخش عمده‌ای از ترکیبات آلی به محصولات معدنی تبدیل شده‌اند. همچنین، کاهش تدریجی نرخ حذف TOC در زمان‌های بالاتر می‌تواند به دلیل کاهش غلظت آلاینده و کاهش دسترسی به رادیکال‌های فعال باشد. این نتایج نشان می‌دهد که استفاده از پرسولفات فعال شده با نور LED می‌تواند یک راهکار مؤثر برای تخریب و معدنی‌سازی ترکیبات آلی مقاوم در محیط‌های آبی باشد (۲۵، ۲۴، ۲۰).



شکل ۶: روند کاهش کل کربن آلی (TOC) در طول زمان تحت فرآیند اکسیداسیون پیشرفته
Figure 6: Time-course of total organic carbon (TOC) reduction during the advanced oxidation process

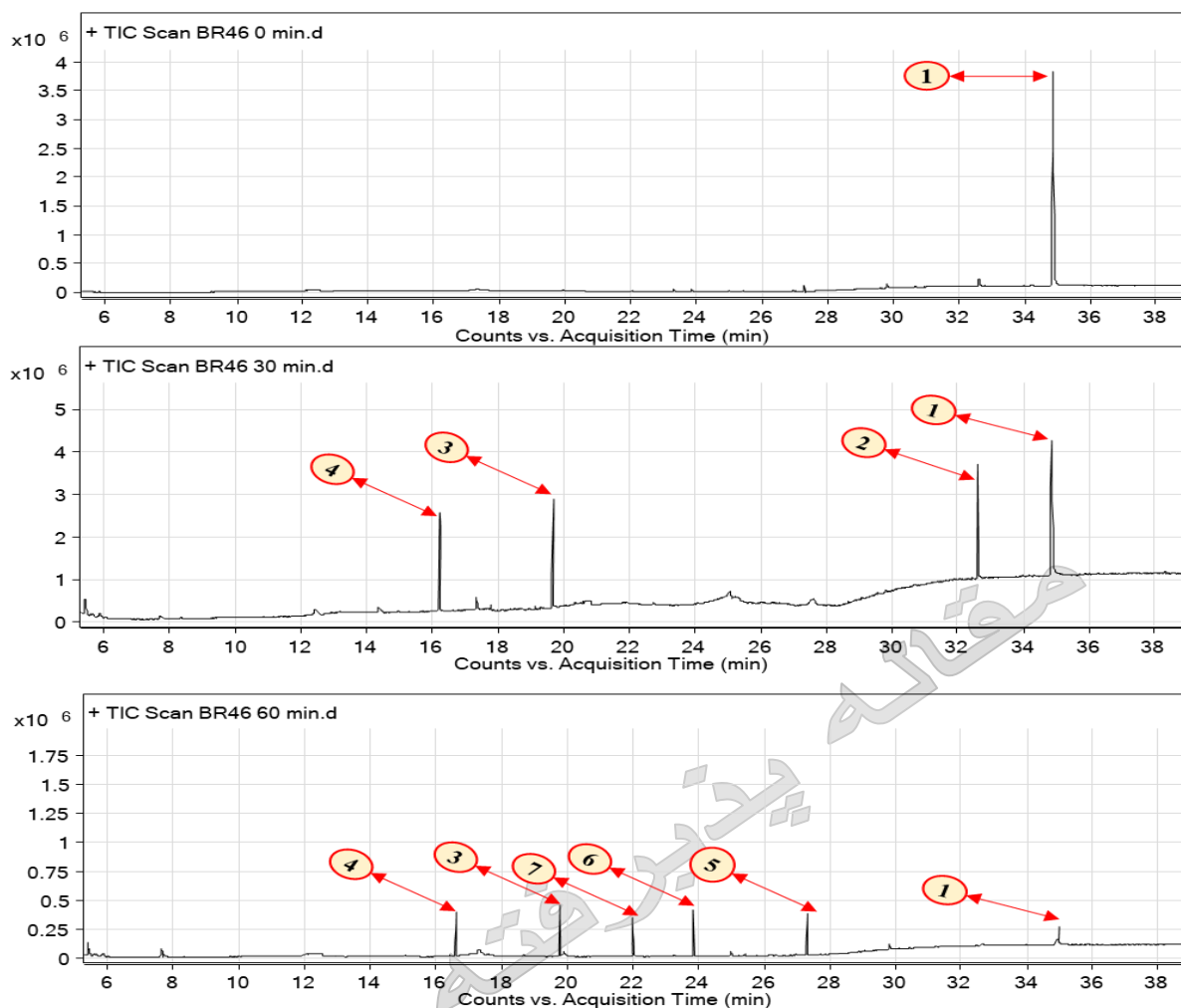
۳-۶- شناسایی محصولات تخریب BR 46 با استفاده از آنالیز GC-MS

به منظور شناسایی و پایش محصولات حدواسط ناشی از تخریب رنگزای BR 46، نمونه‌هایی از محلول در بازه‌های زمانی ۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه برداشت و با استفاده از تکنیک کروماتوگرافی گازی-طیف‌سنجی جرمی (GC-MS) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. این تکنیک به دلیل دقت بالا در تفکیک و شناسایی ترکیبات آلی با ساختارهای متفاوت، گزینه‌ای مناسب برای بررسی مسیرهای احتمالی تخریب آلاینده‌ها در سیستم‌های اکسیداسیون پیشرفته محسوب می‌شود.

مطابق با نتایج ارائه شده در شکل ۷ و جدول ۲، در مراحل ابتدایی واکنش، حضور ترکیبات آلی با وزن مولکولی بالا و ساختارهای پیچیده (نظیر مشتقات آزو و ترکیبات حلقوی) مشاهده شد. با گذشت زمان و ادامه فرآیند، این ترکیبات دچار شکست ساختاری شده و به مولکول‌های ساده‌تر و سبک‌تر تبدیل شدند. این تجزیه تدریجی نشان دهنده شکستن پیوندهای C=C، C-N و N=N در ساختار رنگزا و تبدیل آن به ترکیبات حدواسط مانند الکل‌ها، اسیدهای آلی، آلدهیدها و کتون‌ها بود. در مرحله نهایی (۶۰ دقیقه)، کاهش محسوس در تعداد و غلظت ترکیبات آلی باقیمانده مشاهده شد، که نشان دهنده روند مؤثر معدنی‌شدن آلاینده‌ها در حضور پرسولفات و نور LED است. این تغییرات کیفی در ساختار مولکولی ترکیبات با نتایج حاصل از آنالیز کربن آلی کل (TOC) نیز هم‌راستا بود. کاهش قابل توجه مقادیر TOC در طول زمان، مؤید تخریب کامل یا نسبی ساختارهای آلی و تبدیل آن‌ها به محصولات معدنی کم‌خطرتر نظیر دی‌اکسید کربن، یون‌های معدنی و آب است. بر این اساس، می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند فعال‌سازی پرسولفات با نور LED نه تنها در حذف رنگ مؤثر بوده، بلکه توانسته به طور هم‌زمان تخریب ساختاری و کاهش بار آلی محلول را نیز فراهم آورد.

این یافته‌ها نقش کلیدی ترکیب نور LED و پرسولفات را در افزایش تولید گونه‌های رادیکالی فعال (به ویژه $\text{SO}_4^{\cdot-}$ و $\text{OH}^{\cdot}$) و بهبود فرآیند اکسیداسیون نشان می‌دهد، که از آن می‌توان به عنوان یک استراتژی مؤثر در تصفیه پساب‌های رنگی حاوی آلاینده‌های مقاوم یاد کرد (۲۶).

¹ Total Organic Carbon (TOC)



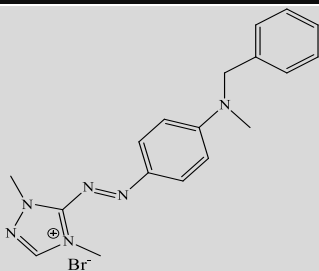
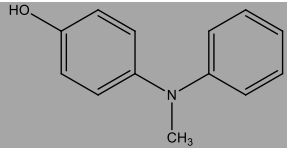
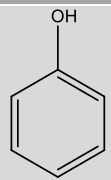
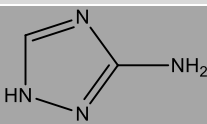
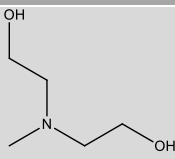
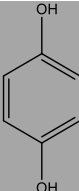
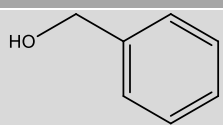
شکل ۷: کروماتوگرام‌های GC-MS (TIC) محلول BR46 در زمان‌های ۰، ۳۰ و ۶۰ دقیقه از فرایند فوتوکاتالیستی؛ قله‌های شماره گذاری شده با ترکیبات فهرست شده در جدول ۲ متناظر هستند.

Figure 7: GC-MS total ion chromatograms (TICs) of the BR46 solution at 0, 30, and 60 min of the photocatalytic process; the numbered peaks correspond to the compounds listed in Table 2.

مقاله پذیرفته شده

جدول ۲: محصولات جانبی تخریب BR 46 شناسایی شده توسط دستگاه GC-MS.

Table 2: Degradation byproducts of BR46 identified by GC-MS

شماره ترکیب	اسم نمونه	فرمول	ساختار
۱	N-benzyl-4-[(2,4-dimethyl-1,2,4-triazol-4-ium-3-yl) diazenyl]-N-methylaniline;bromide	$C_{18}H_{21}BrN_6$	
۲	4-hydroxy-N-methyl diphenylamine	$C_{13}H_{13}NO$	
۳	Hydroxybenzene	C_6H_6O	
۴	3-Amino-s-triazole	$C_2H_4N_4$	
۵	Bis(2-hydroxyethyl) methylamine	$C_5H_{13}NO_2$	
۶	1,4-Benzenediol	$C_6H_6O_2$	
۷	Benzyl alcohol	C_7H_8O	

۴- نتیجه گیری

این پژوهش نشان داد که فوتورآکتور چرخان فیلم نازک مجهز به LED و پرسولفات می تواند رنگزای مقاوم BR 46 را در pH نزدیک به خنثی به طور کارآمد تخریب کند. شرایط عملیاتی بهینه برای سامانه با $C_0=20 \text{ mg/L}$ شامل دوز پرسولفات 50 mM ، سرعت چرخش 6 rpm و جانیابی منبع نور در موقعیت نزدیک به دیواره (سمت چپ در پیکربندی فعلی) تعیین شد؛ این ترکیب با ایجاد فیلم نازک پایدار، افزایش شار فوتون مؤثر و بهبود انتقال جرم، بیشترین بازده حذف را به همراه داشت. مدل سازی نشان داد که رفتار تخریب در گستره عملیاتی این کار غالباً از سینتیک شبه مرتبه اول پیروی می کند. سنجش کربن آلی کل مؤید معدنی سازی مؤثر بود؛ مقدار TOC از 11.38 mg/L در آغاز فرایند به 0.69 mg/L در پایان ۶۰ دقیقه کاهش یافت و روند کاهشی آن با افت غلظت رنگ و افزایش دوز پرسولفات همخوانی داشت. پایش حدواسطها با GC-MS مسیرهای شکستن پیوندهای $C=N$ ، $C=C$ و تبدیل تدریجی به گونه های ساده تر (الکل ها، اسیدهای آلی، آلدئیدها و کتون ها) را نشان داد که با کاهش TOC هم راستا است و نقش گونه های رادیکالی ($SO_4^{\bullet-}$ و $OH^{\bullet}$) را در زنجیره واکنش ها تقویت می کند. در جمع بندی کاربردی، ترکیب طراحی استوانه چرخان فیلم نازک با منبع LED خطی 365 nm و فعال سازی پرسولفات، بدون استفاده از کاتالیزورهای پیچیده و بدون تنظیم خورنده pH، کارایی بالایی در حذف BR 46 ارائه می دهد و از منظر مقیاس پذیری بالقوه،

سادگی سازه، طول عمر و ایمنی LED و امکان مازولار کردن راکتور، مزیت ایجاد می کند. در عین حال، دو محدودیت اصلی این مطالعه باید مدنظر قرار گیرد: پایش ها در pH خنثی انجام شده و شدت تابشی مطلق به دلیل نبود رادیومتر کالیبره عددی سازی نشده است. بر این اساس، پیشنهادهای آینده شامل سنجش رادیومتری کالیبره و نگاشت شار فوتون، بررسی نظام مند اثر pH و ضخامت فیلم، و تکمیل تحلیل مقیاس پذیری (RTD، انرژی ویژه بر حسب $\text{kWh}\cdot\text{m}^{-3}$ و برآورد هزینه) است. با توجه به شواهد حاصل از سینتیک، TOC و GC-MS، سامانه LED/پرسولفات چرخان می تواند به عنوان گزینه ای مؤثر و قابل اتکا برای تصفیه پایدار پساب های رنگی صنعتی مورد توجه قرار گیرد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از حمایت های علمی، تجهیزاتی و پشتیبانی دانشگاه زنجان در اجرای این پژوهش سپاسگزاری می شود.

تعارض منافع

هیچگونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

۵- مراجع

1. Goswami, D., et al., *Bioremediation of azo dye: A review on strategies, toxicity assessment, mechanisms, bottlenecks and prospects*. Science of The Total Environment, 2024. **954**: p. 176426.
2. Shanmuganathan, R., et al., *Recent innovations and challenges in the eradication of emerging contaminants from aquatic systems*. Chemosphere, 2023. **332**: p. 138812.
3. Brillas, E. and R. Oliver, *Development of persulfate-based advanced oxidation processes to remove synthetic azo dyes from aqueous matrices*. Chemosphere, 2024: p. 141766.
4. Loganathan, P., et al., *Bisphenols in water: Occurrence, effects, and mitigation strategies*. Chemosphere, 2023. **328**: p. 138560.
5. Lu, Y., et al., *Microplastic remediation technologies in water and wastewater treatment processes: Current status and future perspectives*. Science of the Total Environment, 2023. **868**: p. 161618.
6. Zahmatkesh, S., et al., *Combination of coagulation and adsorption technologies for advanced wastewater treatment for potable water reuse: By ANN, NSGA-II, and RSM*. Journal of Environmental Management, 2024. **349**: p. 119429.
7. Wang, B. and Y. Wang, *A comprehensive review on persulfate activation treatment of wastewater*. Science of The Total Environment, 2022. **831**: p. 154906.
8. Yang, L., et al., *Persulfate-based degradation of perfluorooctanoic acid (PFOA) and perfluorooctane sulfonate (PFOS) in aqueous solution: Review on influences, mechanisms and prospective*. Journal of hazardous materials, 2020. **393**: p. 122405.
9. Matafonova, G. and V. Batoev, *Recent advances in application of UV light-emitting diodes for degrading organic pollutants in water through advanced oxidation processes: A review*. Water research, 2018. **132**: p. 177-189.
10. Luo, C.-W., et al., *LED illumination-assisted activation of peroxydisulfate by heterogeneous Cu₂S under alkaline condition for efficient organic pollutants removal*. Environmental Research, 2025. **268**: p. 120634.
11. Hu, H., et al., *Recent advances in iron-based catalyst-driven persulfate activation for organic pollutant degradation*. Journal of Water Process Engineering, 2025. **71**: p. 107423.
12. Ghosh, S., et al., *The efficacies of degrading antibiotic resistance genes (ARGs) by applying UV light emitting diodes (UV-LEDs) based advanced oxidation processes (AOPs)*. Water Research, 2025: p. 123197.
13. Silveira, J.E., et al., *UV-LED/ilmenite/persulfate for azo dye mineralization: The role of sulfate in the catalyst deactivation*. Applied Catalysis B: Environmental, 2017. **219**: p. 314-321.
14. Zou, X.-Y., et al., *Enhanced ronidazole degradation by UV-LED/chlorine compared with conventional low-pressure UV/chlorine at neutral and alkaline pH values*. Water research, 2019. **160**: p. 296-303.
15. Liang, R., et al., *Utilizing UV-LED pulse width modulation on TiO₂ advanced oxidation processes to enhance the decomposition efficiency of pharmaceutical micropollutants*. Chemical Engineering Journal, 2019. **361**: p. 439-449.
16. Song, K., F. Taghipour, and M. Mohseni, *Microorganisms inactivation by continuous and pulsed irradiation of ultraviolet light-emitting diodes (UV-LEDs)*. Chemical Engineering Journal, 2018. **343**: p. 362-370.
17. Shu, D., et al., *Enhanced degradation and recycling of reactive dye wastewater using cobalt loaded MXene catalysts*. npj Clean Water, 2024. **7**(1): p. 88.
18. Zhao, C., et al., *Ultrafast degradation of emerging organic pollutants via activation of peroxymonosulfate over Fe₃C/Fe@NCx: Singlet oxygen evolution and electron-transfer mechanisms*. Applied Catalysis B: Environmental, 2023. **321**: p. 122034.

19. Moradi, H., et al., *Mechanistic study on the synergy of cold plasma and sulfate radical in the degradation of azo and triarylmethane dyes using density functional theory*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023. **11**(5): p. 110559.
20. Hoang, N.T., et al., *Degradation of dyes by UV/Persulfate and comparison with other UV-based advanced oxidation processes: Kinetics and role of radicals*. Chemosphere, 2022. **298**: p. 134197.
21. Yin, R., et al., *Far-UVC photolysis of peroxydisulfate for micropollutant degradation in water*. Environmental Science & Technology, 2024. **58**(13): p. 6030-6038.
22. Hoang, N.T., F.M. Mwazighe, and P.-C. Le, *Kinetic study on the degradation of organic pollutants in UV/persulfate and in other advanced oxidation processes: Role of radicals and improvement of the degradation rates*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023. **11**(5): p. 110456.
23. Lai, S.-C., et al., *Solar photodegradation of the UV filter benzotriazole in the presence of persulfate*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023. **11**(1): p. 109189.
24. Li, F., et al., *Biochar-activated persulfate for organic contaminants removal: Efficiency, mechanisms and influencing factors*. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020. **198**: p. 110653.
25. Gupta, S., et al., *Evaluation of activated persulfate under real solar light for degradation of organic pollutants: Kinetics, mechanism, and ecotoxicity*. Journal of environmental chemical engineering, 2023. **11**(5): p. 110313.
26. Hekmat, A., S. Ghasemi, and M. Vossoughi, *Unveiling the synergistic effect of ionic liquid and metal-organic framework on the efficiency of BiVO₄: BiVO₄-MIL-100 (Fe) as a visible light-induced photocatalyst for Basic Red 46 degradation*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023. **11**(5): p. 110658.
27. Sharma, K., et al., *Treatment of crude oil contaminated wastewater via an electrochemical reaction*. RSC advances, 2020. **10**(4): p. 1925-1936.