

Removal of Reactive Blue 19 Dye from Aqueous Solutions Using Sonochemistry Process in Presence of TiO₂ Nanoparticles

Sorur Safa^{1,2},
Navid Nasirizadeh³,
Mohammad Dehghani⁴,
Mohammad Taghi Ghaneian⁵

¹ PhD Candidate in Environmental Health Engineering, International Campus of Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

² Student Research Committee, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

³ Associate Professor, Department of Textile and Polymer Engineering, Islamic Azad University, Yazd Branch, Yazd, Iran

⁴ Young Researchers and Elite Club, Islamic Azad University, Yazd Branch, Yazd, Iran

⁵ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

(Received Jan 7, 2017 Accepted June 12, 2017)

Abstract

Background and purpose: Colors are toxic organic materials with complex structures used in textile production stages such as dyeing, finishing and printing that cause environmental problems. One of the most widely used colorant in textile is reactive blue 19 dye. This study aimed to examine the feasibility of TiO₂ as catalysts and sonochemistry process for discoloration of reactive blue 19 from aqueous solutions.

Materials and methods: The study was conducted in laboratory scale. The effect of different parameters affecting the decolorization of reactive blue 19, including the amount of TiO₂ nanoparticles, pH, initial dye concentration and the time was investigated. The remaining concentration of RB19 was analyzed by UV-Vis carry 100 spectrophotometer at a wavelength of 592 nm. The response surface methodology was used based on central composite design (CCD) to evaluate the effect of independent variables on the removal efficiency and to predict the best answer. This model with ANOVA analysis confirmed the significant effect of variables.

Results: The experiments and 3D plots showed that higher decolorization was obtained in neutral pH and decolorization efficiency was decreased with increment of initial dye concentration. The highest decolorization was achieved at 62 min and additional time was not effective on decolorization. In current study, 94.7 % discoloration was achieved in optimum conditions, namely 0.08 g/L RB19, pH=6.0, and 1.63 g/L TiO₂ at 62.5 min.

Conclusion: The proposed method could be considered as green method for discoloration of colorful pollutant because it does not use oxidant chemicals such as hydrogen peroxide or hypochlorite, which their residues are harmful to the environment.

Keywords: reactive blue 19, sonochemistry, TiO₂, central composite design

حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ از محیط های آبی با استفاده از فرآیند سونوشیمی در حضور نانوذرات دی اکسید تیتانیوم

سرور صفاوا^۲نوید نصیری زاده^۳محمد دهقانی^۴محمد تقی قانعیان^۵

چکیده

سابقه و هدف: رنگ ها مواد آلی سمی با ساختار پیچیده ای هستند، که در مراحل تولید منسوجات نظیر رنگرزی، تکمیل و چاپ استفاده می شوند و مشکلات زیست محیطی بسیاری ایجاد می کنند. رنگ راکتیو آبی ۱۹ در حال حاضر در صنعت نساجی ایران کاربرد گسترده ای دارد. این مطالعه با هدف بررسی امکان سنجی استفاده از فرآیند سونوشیمی و TiO_2 به عنوان کاتالیست در حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ از محلول های آبی انجام شد.

مواد و روش ها: این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی می باشد. در این مطالعه اثر متغیرهایی هم چون مقدار نانوذرات TiO_2 ، pH، غلظت اولیه رنگ و مدت زمان آزمایش بر رنگبری رنگ مذکور بررسی شد. غلظت ماده رنگزای RB19 باقی مانده نیز با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر جذب نوری Carry 100 در طول موج ۵۹۲ نانومتر تعیین شد. از روش آماری سطح پاسخ بر مبنای طراحی مرکب مرکزی (CCD) جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر راندمان حذف و پیشگویی بهترین پاسخ استفاده شد. این مدل با آنالیز آماری ANOVA تاثیر چشمگیر متغیرها را تایید می نماید.

یافته ها: تصاویر سه بعدی نشان می دهد که بیشترین راندمان رنگبری در شرایط خنثی از نظر pH به دست آمده و با افزایش غلظت رنگ، راندمان رنگبری کاهش می یابد. در طی مدت ۶۲ دقیقه رنگبری به حداکثر مقدار رسیده و افزایش بیشتر مدت زمان تاثیر چندانی بر رنگبری ندارد. تحت شرایط بهینه (غلظت رنگ ۰/۰۸ g/L، زمان تماس ۶۲/۵ دقیقه، pH=۶ و مقدار TiO_2 ۱/۶۳ g/L) درصد رنگبری فرآیند مذکور ۹۴/۷ درصد بود.

استنتاج: روش پیشنهادی به دلیل عدم استفاده مواد شیمیایی اکسند (نظیر H_2O_2 یا $HOCl$) که معمولاً باقی مانده آن ها از عوامل مخرب محیط زیست به شمار می آیند، می تواند بعنوان یک روش سبز برای رنگبری آلاینده های رنگی مورد توجه قرار گیرد.

واژه های کلیدی: رنگ راکتیو آبی ۱۹، سونوشیمی، TiO_2 ، طراحی مرکب مرکزی (CCD)

مقدمه

شیمیایی آلی و معدنی است (۲). در طول فرآیند رنگرزی حدود ۱۵ درصد از کل تولیدات رنگ وارد فاضلاب صنایع نساجی می شوند (۳). عمدتاً مواد رنگ

فاضلاب تولیدی از واحدهای رنگرزی، یک منبع مهم و قابل توجه آلودگی محیط زیست است (۱، ۲). فاضلاب این صنایع شامل انواع رنگ ها و مواد متنوع

Email: nasirizadeh@iauyazd.ac.ir

مؤلف مسئول: نوید نصیری زاده - یزد، میدان عالم، بلوار شهدای گمنام، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، دانشکده فنی، گروه مهندسی نساجی و پلیمر

۱. دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده پردیس بین المللی، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران

۲. کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران

۳. دانشیار، دانشکده فنی، گروه مهندسی نساجی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران

۴. باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد، یزد، ایران

۵. دانشیار، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۱۸ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۵/۱۲/۱۶ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۳/۲۲

زا دارای یک یا چند حلقه بنزنی می‌باشند که به دلیل سمی بودن و دیر تجزیه بودن، چنانچه بدون تصفیه وارد محیط شوند، می‌توانند صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست وارد کنند (۴). رنگ‌ها سبب جذب نورخورشید و تداخل در رشد باکتری‌ها شده و از فتوسنتز گیاهان آبی جلوگیری می‌کنند و میزان COD آب را نیز افزایش می‌دهند (۵). لذا تخلیه مداوم و مستمر این فاضلاب‌ها به منابع آبی موجب یوتریفیکاسیون و اختلال در زندگی موجودات آبزی خواهد شد (۶). همچنین رنگ‌ها می‌توانند باعث آلرژی، درماتیت، سوزش پوست و سرطان در انسان شوند (۷). از نظر ساختار شیمیایی، رنگ‌ها به انواع آزو، تری آریل متان، آنتراکوئینون، هتروسیکلیک و فتالوسیانین طبقه‌بندی می‌شوند (۸). رنگ‌های آزو در حدود ۷۰ درصد و رنگ‌های آنتراکوئینون در حدود ۱۵ درصد جزو بزرگترین دسته بندی‌ها هستند (۳). رنگ‌های راکتیو، رنگ‌های محلول در آب و آنیونی هستند. این رنگ‌ها، تکنیک‌های کاربردی آسان و مصرف انرژی پایین داشته و به میزان زیادی در صنایع نساجی مصرف می‌شوند، بنابراین، حذف آن‌ها حائز اهمیت زیادی است (۹، ۱۰). رنگ راکتیو آبی ۱۹ (Reactive Blue KN-R) از نظر نوع عامل رنگی جزء رنگ‌های آنتراکوئینون بوده و به فرآیند شیمیایی بسیار مقاوم است (۱۱، ۱۲). به دلیل عملکرد نامطلوب واحد رنگرزی و ماهیت رنگ‌ها، در حدود ۵۰ درصد از رنگ‌های راکتیو، ۲۰-۸ درصد از رنگ‌های دیسپرس و ۱ درصد از رنگ‌های پیگمنت به طور مستقیم وارد فاضلاب می‌شوند (۱۳، ۱۲).

رنگ‌ها دارای ماهیت غیر قابل تجزیه بیولوژیک و مقاوم هستند، بنابراین سیستم‌های متداول تصفیه بیولوژیک فاضلاب دارای کارایی مناسبی در حذف رنگ نمی‌باشند (۱۴). روش‌های فیزیکی - شیمیایی متنوعی همچون انعقاد - لخته سازی، فیلتراسیون غشایی، اکسیداسیون شیمیایی، اولترافیلتراسیون و جذب برای

حذف رنگ‌های مختلف از فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته‌اند (۱۵، ۱۶). با این حال روش‌های تصفیه متداول فاضلاب که وابسته به جذب و تجزیه هوازی هستند، برای حذف کامل بعضی از رنگ‌های راکتیو ناکافی می‌باشند (۱۷) و هم‌چنان نیاز به استفاده از روش‌های جدیدتر و موثرتر احساس می‌گردد. روش‌هایی مثل جذب سطحی، انعقاد و لخته‌سازی روش‌های مناسبی برای حذف رنگ محسوب نمی‌شوند زیرا مقادیر زیادی لجن تولید می‌نمایند و مشکلات زیست محیطی فراوانی ایجاد می‌کنند (۱۸).

در سیستم فراصوت، روش سونوشیمی یک تکنولوژی موفق برای رنگ‌بری آلاینده‌های آلی بوده که در زمره‌ی روش‌های اکسیداسیون پیشرفته طبقه‌بندی شده است. این روش با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در فرآیند جاب‌سازی و حمله به ساختارهای مواد آلی باعث شکسته شدن پیوندها و در نتیجه رنگ‌بری این ترکیب‌ها می‌گردد (۱۹، ۲۰). انرژی فراصوت با تولید رادیکال‌های آزاد واکنش‌پذیر بر واکنش‌های شیمیایی توسط گرما (پیرولیز یا تغییر شیمیایی در اثر حرارت) تاثیر می‌گذارد. به علاوه امواج فراصوت نسبت انتقال جرم در یک محلول آبی را از راه اغتشاش و آشفستگی افزایش می‌دهد (۲۱). در واقع سونولایزس شامل کاربرد امواج مافوق صوت می‌باشد و معمولاً شامل رادیکال‌هایی با طول عمر کوتاه که در نتیجه کاویتاسیون شدید ایجاد می‌شوند، می‌باشد. این رادیکال‌ها می‌توانند از حباب به محیط مایع پخش شوند و در محلول واکنش دهند. سپس در فاز مایع یک غلظت ثابت از رادیکال‌های واکنش‌پذیر با تابش‌های پی در پی ماورا صوت نگه داشته می‌شوند. ترکیبات غیر آلی موجود در فاز مایع می‌توانند عمدتاً بوسیله واکنش عوامل اکسیداسیون قوی (رادیکال‌های هیدروکسیل) تجزیه شوند (۲۲).

TiO₂ بعنوان کارآمدترین و سازگارترین فوتوکاتالیست زیست محیطی شناخته شده است. این ماده به طور

وسیعی برای تخریب نوری آلاینده‌های مختلف بکار برده می‌شود و انتظار می‌رود نقش مهمی در حل مشکلات و چالش‌های جدی زیست محیطی ایفا نماید (۲۳، ۲۵). اگرچه واکنش‌های فوتوکاتالیستی TiO_2 غیرانتخابی هستند با این وجود سبب کاهش راندمان کاتالیزوری انواع خاصی از آلاینده‌ها می‌شوند (۲۶، ۲۹). اخیراً محققان تجزیه سونوشیمیایی را برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی رنگ‌ها، ترکیبات آروماتیکی، هیدروکربن‌های کلرینه، آفت‌کش‌ها و غیره مورد آزمایش قرار داده‌اند (۳۰، ۳۱).

با توجه به مطالعات گذشته کاربرد فرآیند سونو شیمی در حذف آلاینده‌های آلی هم‌چون رنگ پتانسیل بالایی داشته است (۳۲، ۳۴). لذا این مطالعه با هدف بررسی روش سونو شیمی در رنگ‌بری از رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ از محیط‌های آبی بدون کاربرد اکسیدکننده‌هایی مانند هیدروژن پراکسید در حضور نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید با بهینه‌سازی پارامترهای تاثیرگذار بر فرآیند براساس روش طراحی مرکب مرکزی (CCD) انجام شده است.

مواد و روش ها

مه/اد

رنگ راکتیو آبی ۱۹ مورد استفاده در این مطالعه از شرکت سیبا تهیه شد و بدون خالص سازی مورد استفاده قرار گرفت. ساختار رنگ مورد استفاده آنتروکینون، فرمول شیمیایی آن $C_{22}H_{16}N_7Na_2O_{11}S_{13}$ ، وزن ملکولی آن $626/5 \text{ g/mol}$ و طول موج حداکثر جذب آن 592 nm نانومتر می باشد (شکل ۱). هم چنین از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (P25) دگوسا با درجه خلوص $99/5\%$ درصد و سطح ویژه $15 \pm 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ابعاد 21 nm نانومتر از شرکت آئروکسید-IM (Inorganic material produktssicherheit IM-Evonik Industries, Degussa GmbH) تهیه شد که مشخصات کلی آن در جدول شماره ۱ آورده شده است. به منظور تثبیت pH محط از بافرهای فسفات، تهیه

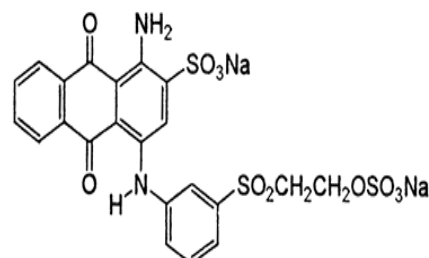
شده از سدیم هیدروکسید و فسفریک اسید شرکت Merck استفاده شد. جهت انجام آزمایش‌ها در ابتدا محلول ذخیره (stock) رنگ با غلظت ۱ g/L تهیه شد. برای این منظور ۰/۲۵ گرم از ترکیب رنگی مذکور بعد از توزین در حداقل آب مقطر در یک بشر حل شده، محلول حاصل به بالن ژوژی ۲۵۰ میلی‌لیتر منتقل و با آب مقطر به حجم رسانده شد. در ادامه برای ترسیم منحنی درجه‌بندی (کالیبراسیون) محلول‌های با غلظت‌های متفاوت از رنگ در محدوده غلظتی ۰/۱۲-۰/۰۲ تهیه شد و جذب آنها توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج بیشینه (λ_{max}) این رنگ خوانده شد. جهت تعیین طول موج حداکثر جذب رنگ مورد نظر از اسپکتروفتومتر جذبی استفاده گردید. براساس طیف جذبی، λ_{max} رنگ مورد نظر ۵۹۲ nm تعیین شد (۳۵) در تمام اندازه‌گیری‌های بعدی از این طول موج برای بررسی ترکیب رنگی استفاده شد. برای تثبیت pH محیط از محلول‌های بافر فسفاتی استفاده شده است. جهت تهیه محلول‌های بافری با غلظت mol/L ۰/۵، ۲/۹۷ mL از فسفریک اسید غلیظ ۹۸٪ w/w با ۱/۶۵۸ g/mL ($p=9$) به یک بشر منتقل شد، در ادامه مقدار کافی آب مقطر به آن افزوده شد. سپس توسط بورت، آرام آرام به محلول فسفریک اسید محلول سود mol/L ۲ اضافه شد تا اینکه pH دلخواه توسط دستگاه pH متر نشان داده شود.

جدول ۱: ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانو ذرات

دی اکسید تیتانیوم

مقدار	واحد	مشخصات
۱۵±۵۰	مترمربع بر گرم	میزان سطح ویژه
۲۱	نانومتر	متوسط اندازه اولیه ذرات
≈ ۰٫۱۳	گرم بر لیتر	دانسیته
۳/۵-۴/۵	-----	pH (در مخلوط ۴ درصد)
≥ ۹۹/۵	درصد وزنی	درجه خلوص
≤ ۰٫۳	درصد وزنی	میزان Al_2O_3
≤ ۱/۲	درصد وزنی	میزان SiO_2

میزان Fe_2O_3	درصد وزنی	≤ 0.1
میزان HCl	درصد وزنی	≤ 0.3
سرریز الک	درصد وزنی	≤ 0.05



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگ راکتیو بلو ۱۹ (۳۲)

شرایط برای رنگ بری رنگ‌زا، از روش طراحی مرکب مرکزی استفاده شد. به‌طور کلی هدف طراحی آزمایش این است که با کم‌ترین تعداد آزمایش، متغیرهای مؤثر روی واکنش و برهم‌کنش آن‌ها را مشخص نموده و از این طریق بهترین نتیجه برای دستیابی به بالاترین ضریب تاثیر را که مطابق با کارهای آماری می‌باشد، گزارش نماید. ابتدا با استفاده از این نرم افزار آماری تعداد ۳۰ آزمایش با در نظر گرفتن پارامترهای مؤثر مذکور طراحی شد. داده‌های بدست آمده در جدول ۲ آمده است.

روش آزمایش

در حالت کلی برای انجام آزمایش‌ها و بررسی میزان رنگ‌بری مطابق خروجی مقادیری که نرم افزار در هر یک از آزمایشات ارائه داده است، محلول‌های آبی از رنگ با غلظت‌های مختلف (براساس شماره آزمون طراحی شده) از طریق رقیق‌سازی محلول ذخیره (غلظت ۱ g/L) تهیه شد، pH محلول در هر آزمون با افزودن ۵ میلی‌لیتر محلول بافر فسفات (در محدوده ۱۰-۲) تثبیت شد و نهایتاً مقادیر مختلف نانو ذره تجاری دی‌اکسید تیتانیوم به محلول (۲۵-۰/۳ g/L) اضافه شد. جهت انجام آزمایش‌های رنگ‌بری محلول‌های رنگ داخل یک بشر ۱۰۰ سی سی با کف تخت در داخل مخزن استیلی حمام فراصوت قرار داده شدند. محلول رنگی مورد بررسی در دستگاه فراصوت در زمان‌های مختلف (۱۲۰-۵ دقیقه) مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. به این ترتیب که جذب محلول‌های رنگی در $\lambda_{\max}$ مربوط به رنگ (۵۹۲ نانومتر) خوانده شد. لازم به ذکر است که به منظور محاسبه غلظت محلول‌های رنگی مورد بررسی از منحنی کالیبراسیون رنگ استفاده شد. در قسمت پایانی هر آزمایش غلظت محلول رنگی اولیه و محلول رنگی که در فرآیند رنگ‌بری شرکت نموده با یکدیگر مقایسه و درصد رنگ‌بری طبق معادله (۱) محاسبه شد:

$$(D) = (1 - C/C_0)100 \quad (1)$$

دستگاه‌ها

به‌منظور تثبیت pH محلول‌های آبی از محلول‌های بافر فسفات و از pH متر Metrohm مدل ۸۲۶ ساخت کشور سوئیس استفاده شد. برای رنگ‌بری از حمام فراصوت E Euronda S.P.A مدل D4 از شرکت Vicenza ساخت کشور ایتالیا با فرکانس ۳۵ kHz و توان ۱۵۰ w/cm² که دارای دو مبدل فراصوت در زیر مخزن استیلی ظرف حمام می‌باشد استفاده شد. به‌منظور اندازه‌گیری میزان رنگ حذف شده، میزان جذب محلول‌های رنگی قبل و بعد از انجام آزمایشات از اسپکتروفتومتر جذبی UV-Vis شرکت Varian استرالیا مدل Cray 100 استفاده شد.

طراحی آزمایش

در راستای طراحی آزمایش و بهینه‌سازی شرایط رنگ‌بری این رنگ با استفاده از سیستم سونو کاتالیست، تأثیر همزمان عوامل مختلفی هم‌چون pH اولیه محلول، غلظت محلول رنگ، دوز نانو ذره مصرفی و زمان رنگ‌بری، به روش آماری CCD (Central Composite Design) و با استفاده از نرم‌افزار Expert 8.0.2 مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. در واقع برای رفع مشکل تداخل اثر عوامل مختلف بر روی یکدیگر و نیز کاهش زمان و هزینه لازم برای بهینه کردن

که در اینجا C0 بیانگر غلظت اولیه محلول رنگی و نشان دهنده غلظت محلول رنگی بعد از فرآیند رنگبری می باشد.

یافته ها

برای این طراحی و بر اساس چهار فاکتور، ۳۰ آزمایش طراحی شد که در جدول ۲ شرایط هر آزمایش ذکر شده است. به منظور به حداقل رساندن متغیرهایی که به هر دلیل قابل کنترل نیستند، ترتیب آزمایش ها به صورت تصادفی انتخاب شد. درصد رنگبری تحت شرایط متغیرهای مورد آزمایش با تاکید بر توانایی فرآیند سونو کاتالیست و نیز اهمیت مدل سازی فرآیند در محدوده ۲۰/۶۶ تا ۹۷/۳۶ درصد قرار دارد.

جدول ۲: شرایط طراحی شده برای به دست آوردن شرایط

بهینه با کمک روش CCD

Run	pH	Time/min	[TiO ₂]/g/L	[Dye]/g/L	D%
۱	۶	۶۲/۵	۱/۶۲۵	۰/۱۲	۸۵/۷۱
۲	۸	۳۳/۷۵	۰/۹۳۷۵	۰/۰۶	۶۰/۵۴
۳	۸	۹۱/۲۵	۰/۹۳۷۵	۰/۰۶	۶۶/۲۴
۴	۸	۳۳/۷۵	۰/۹۳۷۵	۰/۱	۸۳/۲۰
۵	۸	۳۳/۷۵	۲/۳۱۲۵	۰/۱	۶۲/۳۲
۶	۶	۶۲/۵	۳	۰/۰۸	۸۸/۸۱
۷	۴	۹۱/۲۵	۲/۳۱۲۵	۰/۰۶	۹۰/۸۰
۸	۶	۶۲/۵	۱/۶۲۵	۰/۰۸	۹۳/۲۹
۹	۶	۶۲/۵	۱/۶۲۵	۰/۰۸	۲۰/۶۶
۱۰	۴	۳۳/۷۵	۰/۹۳۷۵	۰/۱	۹۶/۱۶
۱۱	۶	۱۲۰	۱/۶۲۵	۰/۰۸	۳۶/۹۸
۱۲	۴	۳۳/۷۵	۲/۳۱۲۵	۰/۱	۷۵/۵۴
۱۳	۴	۹۱/۲۵	۲/۳۱۲۵	۰/۱	۶۶/۱۲
۱۴	۴	۹۱/۲۵	۰/۹۳۷۵	۰/۱	۷۶/۷۰
۱۵	۲	۶۲/۵	۱/۶۲۵	۰/۰۸	۸۱/۰۴
۱۶	۱۰	۶۲/۵	۱/۶۲۵	۰/۰۸	۶۳/۳۷
۱۷	۸	۳۳/۷۵	۲/۳۱۲۵	۰/۰۶	۴۰/۷۵
۱۸	۸	۹۱/۲۵	۰/۹۳۷۵	۰/۱	۵۵/۶۲
۱۹	۶	۶۲/۵	۱/۶۲۵	۰/۰۸	۹۷/۳۶
۲۰	۶	۶۲/۵	۰/۲۵	۰/۰۸	۸۹/۷۰
۲۱	۶	۶۲/۵	۱/۶۲۵	۰/۰۸	۸۶/۷۳
۲۲	۶	۶۲/۵	۱/۶۲۵	۰/۰۸	۸۱/۳۸
۲۳	۶	۶۲/۵	۱/۶۲۵	۰/۰۴	۷۵/۳۱
۲۴	۶	۵	۱/۶۲۵	۰/۰۸	۷۹/۰۴
۲۵	۸	۹۱/۲۵	۲/۳۱۲۵	۰/۰۶	۹۶/۲۸
۲۶	۸	۹۱/۲۵	۲/۳۱۲۵	۰/۱	۴۲/۲۳
۲۷	۴	۳۳/۷۵	۲/۳۱۲۵	۰/۰۶	۶۱/۸۰
۲۸	۶	۶۲/۵	۱/۶۲۵	۰/۰۸	۸۳/۷۹
۲۹	۴	۳۳/۷۵	۰/۹۳۷۵	۰/۰۶	۳۷/۳۵
۳۰	۴	۹۱/۲۵	۰/۹۳۷۵	۰/۰۶	۸۹/۰۷

داده های بدست آمده از رنگبری رنگزای راکتیو آبی ۱۹ با روش پیشنهادی براساس آنالیز واریانس (ANOVA) مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۳ آورده شده است. مطابق با داده های این جدول مقدار F (برابر ۷/۴۲)، نشان دهنده معنی دار بودن مدل است. براساس مقدار F محاسبه شده برای هر متغیر معنی دار بودن تاثیر آن بر پاسخ تایید شده است. مطابق با تجزیه و تحلیل صورت گرفته pH محلول ($F=۴۵/۴۸$) تاثیر گذارترین عامل در رنگبری رنگزای راکتیو آبی ۱۹ شناخته شده و متغیرهای دوز کاتالیست مصرفی، غلظت اولیه رنگ و مدت زمان واکنش به ترتیب در رده های بعدی اهمیت هستند. مقدار ضریب همبستگی مدل ($R^2=۸۷/۳۸$) به دست آمده است که نشان می دهد که بیش تر از ۸۷/۳۸ درصد از تغییر نمونه با مدل ارائه شده مطابقت و تنها ۱۲/۶۲ درصد از کل انحراف دارد.

جدول ۳: آنالیز واریانس (جمع جزئی مربع ها)

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F-Value	Prob > F
Model	۱۰۶۱۰/۲۶	۱۴	۷۵۷/۸۸	۷/۴۲	۰/۰۰۰۲ significant
A-pH	۶۶۶۶/۵۰	۱	۶۶۶۶/۵۰	۶۵/۴۸	<۰/۰۰۰۱
B-Time	۱۳۴۴/۲۵	۱	۱۳۴۴/۲۵	۱۳/۱۶	<۰/۰۰۰۱
C-TiO2	۳۳۳۱/۸۶	۱	۳۳۳۱/۸۶	۳۲/۶۱	<۰/۰۰۰۱
D-Dye	۱۹۵۵/۴۰	۱	۱۹۵۵/۴۰	۱۹/۱۴	<۰/۰۰۰۱
A2	۳۰/۳۵	۱	۳۰/۳۵	۰/۳۰	۰/۵۹۳۷
B2	۲۷۹/۶۶	۱	۲۷۹/۶۶	۲/۸۶	۰/۱۱۸۸
C2	۴۰۱/۶۹	۱	۴۰۱/۶۹	۳/۹۳	۰/۰۶۶۰
D2	۳۱۵/۵۶	۱	۳۱۵/۵۶	۳/۰۹	۰/۰۹۹۲
AB	۲۲۳/۸۰	۱	۲۲۳/۸۰	۲/۱۹	۰/۱۵۵۵
AC	۹۲۶/۵۹	۱	۹۲۶/۵۹	۹/۰۷	۰/۰۰۸۸
AD	۷۰/۹۰	۱	۷۰/۹۰	۰/۶۹	۰/۴۱۷۹
BC	۴۲/۵۶	۱	۴۲/۵۶	۰/۴۴	۰/۵۱۹۰
BD	۱۰/۱۴	۱	۱۰/۱۴	۰/۰۹۹	۰/۷۵۷۰
CD	۴/۷۷	۱	۴/۷۷	۰/۰۶۷	۰/۸۳۱۸
Residual	۱۵۳۲/۴۴	۱۵	۱۰۲/۱۶		
Lack of Fit	۱۰۶۳/۷۵	۱۰	۱۰۶/۳۷	۱/۱۳	۰/۴۷۲۵ not significant
Pure Error	۶۶۸/۶۹	۵	۹۳/۷۴		
Cor Total	۱۲۱۴۲/۷۰	۲۹			

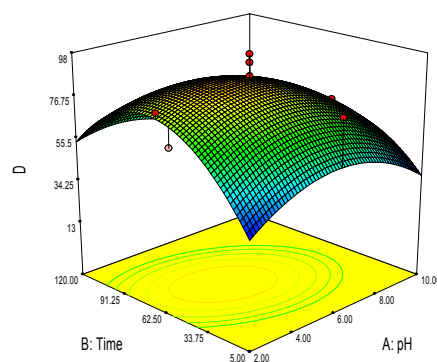
مدل رگرسیونی فاکتورهای کدگذاری شده برای عملکرد رنگبری رنگ ارائه شده توسط نرم افزار و روش CCD در معادله ۲ نشان داده شده است:

$$\text{Decolorization\%} = +59.03 - 13.91A + 0.39B + 11.79C - 2.85D + 1.05A^2 + 3.19B^2 - 3.83C^2 + 3.39D^2 + 3.74AB + 7.61AC + 2.1AD + 1.67BC - 0.88D - 0.5 \quad (2)$$

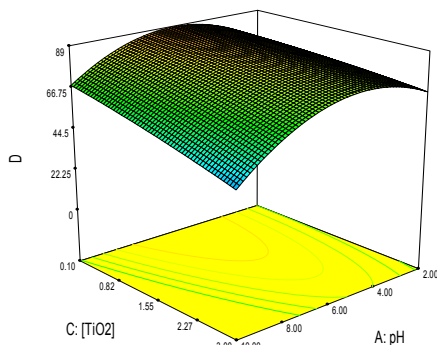
که در این معادله مقادیر کدگذاری شده‌ی A، B، C و D به ترتیب متغیرهای pH، مدت زمان رنگ‌بری، مقدار نانو ذره TiO_2 و غلظت محلول رنگی می‌باشد.

تاثیر متغیرها بر میزان رنگ‌بری از محلول‌های حاوی رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹

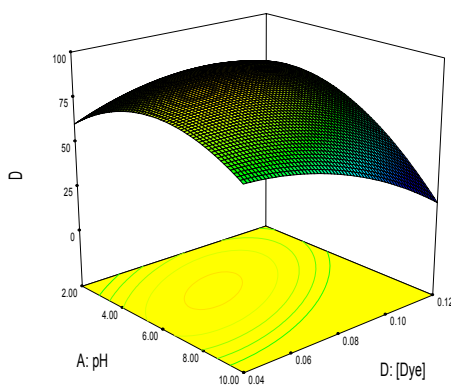
شکل ۲ الف نشان دهنده تاثیر همزمان pH و زمان بر رنگ‌بری محلول رنگ با غلظت اولیه رنگ ۰/۰۸ g/L و غلظت دی‌اکسید تیتانیوم ۱/۶۳ g/L می‌باشد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان عملیات از ۵ تا ۷۳ دقیقه میزان رنگ‌بری افزایش یافته و پس از آن سیر نزولی داشته است. از سوی دیگر در محیط‌های اسیدی ملایم تا خنثی (pH) بیش‌تر از ۴ (روند رنگ‌بری بهتر است.



شکل ۲ الف: نمودار طرح سه‌بعدی تاثیر همزمان pH و زمان بر رنگ‌بری محلول رنگی با غلظت اولیه ۰/۰۸ g/L و میزان دوز دی‌اکسید تیتانیوم ۱/۶۳ g/L



شکل ۲ ب: نمودار طرح سه‌بعدی تاثیر همزمان pH و TiO_2 بر تخریب محلول رنگی با غلظت اولیه ۰/۰۸ g/L و زمان ۶۲/۵ دقیقه



شکل ۲ ج: نمودار طرح سه‌بعدی تاثیر همزمان pH و غلظت رنگ بر میزان تخریب رنگ در غلظت دی‌اکسید تیتانیوم ۱/۶۳ g/L و زمان ۶۲/۵ دقیقه

شکل ۲ ب. تاثیر همزمان pH و غلظت TiO_2 در رنگ‌بری محلول رنگی با غلظت اولیه رنگ ۰/۰۸ g/L و زمان ۶۲/۵ دقیقه را نشان می‌دهد. بر این اساس با توجه به شکل با افزایش میزان TiO_2 در بازه مورد مطالعه میزان رنگ‌بری کاهش یافته است. نتایج حاصل

حاکی از تاثیر رنگ بری TiO_2 در معرض سیستم سونوشیمی می باشد.

شکل ۲ ج. تاثیر هم زمان pH و غلظت رنگ بر میزان رنگ بری رنگ در غلظت دی اکسید تیتانیوم 63/1 g/L و زمان ۶۲/۵ دقیقه را نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش غلظت رنگ میزان رنگ بری سیر نزولی پیدا کرده است. هم چنین نتایج نشان می دهد که با افزایش pH در محدوده خنثی روند رنگ بری افزایش یافته است.

آزمایشی براساس شرایط بهینه طراحی و انجام شد. در طی این آزمایش نمونه ای از محلول رنگی طی ۶۰ دقیقه مورد تخریب قرار گرفت، هر ۱۰ دقیقه نمونه ای از محلول جدا شده و طیف جذبی آن در دامنه ۸۰۰-۲۰۰ nm ثبت گردید، که تغییرات طیف جذبی محلول رنگی حاوی رنگ زای راکتیو آبی ۱۹ در شکل ۳ آورده شده است. در این شکل دو پیک جذبی یکی در ناحیه مرئی در ۵۹۲ nm و دیگری در ناحیه فرابنفش در ۲۹۰ nm مشاهده می شود، پیک جذبی واقع شده در ناحیه مرئی یا ۵۹۲ nm که احتمالاً مربوط به گروه آنتراکینونی رنگ زای راکتیو آبی ۱۹ است، به مرور زمان و طولانی تر شدن فرآیند سونوشیمی رنگ بری رنگ زای مذکور در حضور نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، به تدریج کاهش یافته است.

به منظور بررسی فرآیند سونوشیمی در حضور و غیاب نانوذرات تیتانیوم دی اکسید و هم چنین افزودن ماده اکسید کننده (هیدروژن پروکسید) در رنگ بری از محلول های رنگی، آزمایشی شامل بررسی روش های سونوشیمی، سونوشیمی در حضور نانوذرات تیتانیوم دی اکسید و سونوشیمی در حضور هیدروژن پروکسید انجام گرفت. نتایج حاصل از میزان رنگ بری رنگ زای راکتیو آبی ۱۹ با غلظت اولیه رنگ ۰/۰۸ g/L، pH=۶، زمان ۷۰ دقیقه، نانوذرات تیتانیوم دی اکسید به مقدار ۱/۶۳ g/L و پراکسید هیدروژن ۳ مولار انجام شد (شکل ۴). همانطور که نتایج شکل ۴ نشان می دهد روش

سونوشیمی تنها، در مدت زمان ۷۰ دقیقه به مقدار کمی موجب رنگ بری از محلول های رنگی (کم تر از ۱۵ درصد) شده است.

نتایج حاصل از فرآیند سونوشیمی با TiO_2 و فرآیند سونوشیمی با H_2O_2 مشخص کرده است که با افزودن H_2O_2 راندمان رنگ بری به میزان ۵۱/۴۵ درصد بوده است. از سوی دیگر مشاهده می شود در شرایطی که نانوذرات تیتانیوم دی اکسید به محلول رنگی تحت سونوشیمی اضافه شده، حداکثر راندمان رنگ بری در طی ۷۰ دقیقه حدود ۹۸ درصد است.

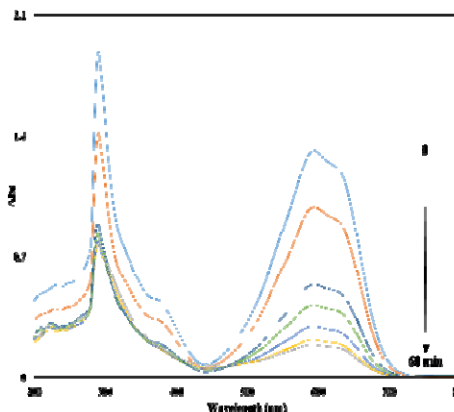
در نهایت کارایی روش پیشنهادی از نظر کاهش آلاینده های آلی نظیر اندازه گیری میزان COD مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش COD به منظور اندازه گیری غلظت ترکیباتی است که در محیط اسیدی توسط اکسیدان دی کرومات قابل اکسید شدن هستند. میزان COD محلول در شرایط بهینه قبل از انجام فرآیند تخریب و بعد از آن اندازه گیری شد که نتایج آن حاکم از کاهش ۵۷ درصد میزان COD تولیدی توسط رنگ زای با استفاده از فرآیند سونوشیمی در حضور نانوذرات TiO_2 می باشد. گرچه راندمان رنگ زدایی از محلول در طی ۶۰ دقیقه حدود ۹۴ درصد بوده است، با این حال، تنها شاهد ۵۷ درصد کاهش میزان COD تولیدی توسط رنگ زای می باشیم که نشان می دهد مولکول رنگ به صورت کامل تجزیه نشده و در اثر فرآیند پیشنهادی به مولکول های کوچک تر شکسته شده است.

لذا براساس مدل سازی صورت گرفته و شکل ها، پیش بینی شد که حداکثر راندمان رنگ بری رنگ زای ۹۴ درصد در شرایطی که pH=۶، زمان ۶۲ دقیقه، غلظت اولیه رنگ ۰/۰۸ g/L و ۱/۶۳ g/L نانوذرات تیتانیوم دی اکسید استفاده شود به دست خواهد آمد.

بحث

از آنجا که تحقیق حاضر به بررسی روش سونوشیمی در رنگبری از رنگزای راکتیو آبی ۱۹ در حضور نانوذرات تیتانیوم دی اکسید می‌پردازد، بدیهی است که مهم‌ترین دستاورد آن توصیف ارتباط بین متغیرهای مستقل موثر در تخریب رنگ نظیر مقدار کاتالیست مصرفی، غلظت اولیه رنگ، pH محلول و مدت زمان واکنش با درصد رنگبری می‌باشد. در بررسی تاثیر هم‌زمان pH و زمان بر رنگبری رنگ مذکور (شکل ۲ الف) نتایج حاصل نشان می‌دهد که هر قدر زمان تماس رنگ با حباب‌های تشکیل شده از حمام فراصوت افزایش می‌یابد تعداد ملکول‌های رنگ بیش‌تری در معرض عمل سونوشیمی و رادیکال‌های آزاد حاصل از روش قرار می‌گیرند. از طرفی با افزایش pH در محدوده قلیایی این روند سیر نزولی پیدا می‌کند زیرا در pH قلیایی امکان تشکیل یون‌های PO^{3-} و CO_3^{2-} بیش‌تر است که به‌عنوان مهارکننده رادیکال‌های آزاد هیدورکسیل عمل می‌کنند و لذا منجر به کاهش رادیکال‌های هیدورکسیل در دسترس برای رنگبری رنگ می‌شوند. این رخداد خصوصاً در pH بالای ۸ بیش‌تر اتفاق می‌افتد (۳۶). نتایج حاصل از مطالعات Dutta و همکارانش در سال ۲۰۰۹ (۳۷) و Bourikas و همکاران در سال ۲۰۰۵ با نتایج حاصل از تحقیق حاضر مطابقت دارد (۳۸).

در بررسی تاثیر هم‌زمان pH و غلظت TiO_2 در رنگبری محلول رنگی (شکل ۲ ب) مشخص شد، زمانی که TiO_2 در معرض امواج فراصوت قرار می‌گیرد به دلیل خاصیت فیزیکوشیمیایی این امواج، TiO_2 به یک کاتالیست فعال تبدیل شده است که توانایی حمله به مولکول‌های رنگ و رنگبری آن‌ها را دارد (۳۹). pH محلول می‌تواند بر روی خصوصیات بار سطحی فتوکاتالیست تاثیر بگذارد (۴۰). از طرفی در pH اسیدی



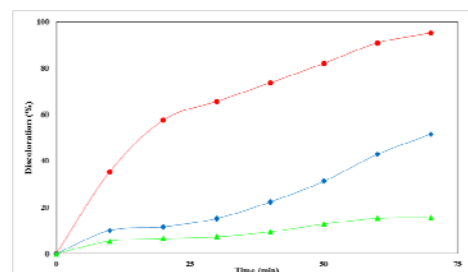
شکل ۳: تغییرات طیف جذبی محلول حاوی رنگزای راکتیو آبی ۱۹ (۰/۰۸ g/L) به‌عنوان تابعی از زمان فرآیند رنگبری به روش سونوشیمی در حضور نانوذرات TiO_2

سینتیک حذف رنگ

در جدول شماره ۴ نتایج حاصل از بررسی سینتیک مرتبه صفر، یک و دو تحت شرایط بهینه تخریب رنگ سونوشیمیایی ارائه شده است. با توجه به ضریب همبستگی به دست آمده در سه مدل سینتیکی می‌توان بیان داشت که فرآیند مورد نظر از مدل سینتیکی مرتبه یک تبعیت می‌کند.

جدول شماره ۴: نتایج حاصل از بررسی سینتیک

نوع معادله سینتیکی	$K \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
مرتبه صفر	۰/۰۰۰۸	۰/۹۴۵۷
مرتبه ۱	۰/۰۰۳۹	۰/۹۸۳۴
مرتبه ۲	۲/۷۶	۰/۸۵۱۹



شکل ۴: مقایسه راندمان رنگبری از محلول‌های حاوی رنگزای راکتیو آبی ۱۹ با روش‌های سونوشیمی (▲)، سونوشیمی در حضور هیدروژن پروکسید (◆) و سونوشیمی در حضور نانوذرات تیتانیوم دی اکسید (●) در شرایط بهینه. (غلظت اولیه رنگ ۰/۰۸ g/L، pH=۶، زمان ۷۰ دقیقه و نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ۱/۶۳ g/L و غلظت هیدروژن پروکسید ۳ مولار)

سطح نانو ذرات TiO_2 دارای بار مثبت شده و این امر سبب تخریب بیش تر رنگ راکتیو آبی ۱۹ که رنگی آنیونی است می گردد زیرا تولید رادیکال های هیدورکسیل افزایش یافته و میزان رنگ بری نیز افزایش می یابد. هم چنین کاهش راندمان در محیط بازی به دلیل منفی شدن سطح نانو ذرات TiO_2 است. هنگامی که سطح نانو ذره منفی می گردد رنگ بری این رنگ آنیونی کاهش یافته و از سوی دیگر میزان تولید رادیکال هیدورکسیل نیز کاهش می یابد. هم چنین تحت شرایط pH اسیدی، رادیکال هیدورکسیل یک اکسیدان فعال و غالب بوده و تحت شرایط pH قلیایی رادیکال هیدورکسیل حداکثر توان اکسید کنندگی خود را ندارد (۴۱، ۴۰). از سوی دیگر تاثیر فرآیند سونوشیمی در زمان طولانی سبب افزایش رنگ بری می گردد (۱۸). هم چنین ممکن است در pH اسیدی، در باند هدایت فتوکاتالیست، احیا مستقیم توسط الکترون ها نقش مهمی در تجزیه رنگ داشته باشد و سبب ایجاد شکاف احیا کننده در باندهای رنگ زرا شود (۴۲). ملکی و همکاران نیز مطالعه ای در زمینه حذف فتوکاتالیستی سونوکاتالیستی رنگ زراهای راکتیو سیاه ۵ و دیسپرس نارنجی ۲۵ انجام دادند که نتایج آزمایشات آنها تاثیر pH اسیدی را در افزایش راندمان حذف تایید می کند (۴۳). انتظار می رفت که با افزایش میزان TiO_2 ، فرآیند رنگ بری بهبود یابد، چرا که هرچه مقدار نانو ذرات افزایش یابد امکان جذب رادیکال هیدورکسیل توسط نانو ذرات بیش تر می شود، البته باید اشاره داشت که امکان جداسازی کامل نانو ذرات از محلول دشوار تر می شود، به احتمال زیاد دلیل این امر، تاثیر کم نانو ذرات نسبت به سایر پارامترهای آن است که حتی پس از فیلتراسیون مقادیری اندک از نانو ذرات در محلول باقی مانده بود، که در تعیین شدت جذب نور با اسپکتروفتومتر اختلال ایجاد کرده است.

در بررسی تاثیر هم زمان pH و غلظت رنگ بر میزان رنگ بری (شکل ۲ ج) بدیهی است هرچه غلظت

رنگ در محلول رنگی بیش تر باشد تعداد مولکول های رنگ افزایش یافته و در نتیجه مصرف رادیکال های هیدروکسیل به وسیله مولکول های رنگ بیش تر از تولید رادیکال آزاد می گردد. کاهش تعداد رادیکال های آزاد به نسبت تعداد مولکول های رنگ از کارایی سیستم، جهت تخریب رنگ می کاهد (۴۴). در مطالعه ای که توسط دارینی و همکاران برای حذف رنگ اسید بلاک ۱ از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات آهن صفر ظرفیتی انجام شد، در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، pH خنثی، غلظت جاذب ۱/۶ گرم در ۲۰۰ میلی لیتر و غلظت اولیه رنگ زرا ۲۰۰ تا ۲۵۰ میلی گرم در لیتر، مورد بررسی قرار گرفت که با افزایش غلظت اولیه رنگ، درصد حذف کاهش یافت (۴۵).

سونوشیمی اساسا مبتنی بر حفره سازی صوتی است که شامل شکل گیری، رشد و فروپاشی حباب ها در مایع می باشد. در هنگام تابش امواج فراصوت بر آب مقادیر ناچیزی از رادیکال های H و OH در حباب بوجود آمده که در گیر واکنش های متنوع دیگری از جمله تولید H_2O_2 می شوند. گونه شدید اکسنده ی OH یا با گونه های ملایم دیگر در حباب وارد واکنش شده و یا به داخل محلول می روند که در آن جا تنها به صورت حد واسط یافت می شوند (۴۶). راندمان کم فرآیند سونوشیمی به تنهایی در تخریب رنگ زرا می تواند به این دلیل باشد که گرچه امواج فراصوت موجب تولید حفرات و ایجاد حباب ها و انفجار منطقه ای می شوند و این انفجارها موجب شکست مولکول های آب و زنجیره های مولکولی گونه های آلی مجاور می شود، اما راندمان این پدیده بسیار پایین و برای تخریب کامل رنگ مناسب نیست. لذا این فرآیند به تنهایی در رنگ بری ضعیف عمل می کند. از طرف دیگر شدت تابش مورد استفاده در دستگاه فراصوت به شدت بحرانی مورد نظر نمی رسد تا حفره زایی شروع به اتفاق افتادن نماید. چون واکنش های شیمیایی با حداقل تعداد رادیکال های هیدروکسیل تشکیل شده شروع به واکنش می نمایند. در

منجر به تولید رادیکال‌های هیدروکسیل اضافی می‌شود که با آلاینده‌ها برهم کنش داشته و موجب شکستن پیوندهای حساس شده، در نتیجه نرخ تخریب رنگ افزایش می‌یابد (۴۴).

در بررسی حذف رنگ‌زای راکتیو آبی ۱۹ توسط فرایند الکتروفتون تحت شرایط بهینه نیز تابعیت فرآیند مورد نظر از مدل سینتیکی مرتبه یک گزارش شده است (۵۱).

در پایان می‌توان نتیجه گرفت که در این مطالعه رنگ راکتیو آبی ۱۹ تحت فرآیند سونوشیمی در حضور نانو ذرات TiO_2 به‌عنوان کاتالیست تخریب شد. اثر متغیرهای تاثیرگذار نظیر pH، دوز کاتالیست مصرفی، غلظت اولیه رنگ و مدت زمان واکنش به کمک روش سطح پاسخ مورد بررسی قرار گرفتند. در شرایط pH خنثی بیش‌ترین راندمان به دست آمد، هم‌چنین با افزایش غلظت رنگ‌زا مقدار رنگ‌بری کاهش می‌یابد. تحت شرایط بهینه شامل غلظت رنگ 0.08 g/L ، زمان تماس $62/5$ دقیقه، $pH=6$ و مقدار نانو ذره دی‌اکسید تیتانیوم $1/63 \text{ g/L}$ راندمان رنگ‌بری $94/7$ درصدی حاصل شد. لازم به ذکر است که این میزان رنگ‌بری بدون استفاده از مواد شیمیایی اکسند (نظیر H_2O_2 یا $HOCl$) که معمولاً باقی‌مانده آن‌ها از عوامل مخرب محیط‌زیست به شمار می‌آیند، انجام گرفته است. لذا این روش می‌تواند به‌عنوان یک روش سبز برای تخریب آلاینده‌های رنگی مورد توجه قرار گیرد.

سپاسگزاری

نویسندگان لازم می‌دانند از همکاران محترم آزمایشگاه گروه مهندسی نساجی و پلیمر دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد که در انجام این تحقیق صمیمانه ما را یاری نمودند، تشکر و قدردانی نمایند. هم‌چنین این طرح با حمایت‌های مادی و معنوی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد انجام شده است. لذا بدین وسیله مراتب قدردانی و سپاسگزاری خود را از معاونت پژوهشی و سرپرست کمیته تحقیقات اعلام می‌نمایم.

این مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل تشکیل شده در اثر تابش فراصوت به اندازه‌ای نیست که بتواند واکنش را به سمت رنگ‌بری بیش‌تر پیش برد (۴۷). این نتایج با مطالعه علیرضا سلیمانی و همکاران مطابقت دارد (۴۸). هم‌چنین نتایج تحقیق Rivera M نیز این مساله را تایید می‌نماید (۴۹).

افزودن هیدروژن پروکسید اضافی به محلول موجب بهبود روند رنگ‌بری می‌گردد، به نظر می‌رسد که هیدروژن پروکسید اضافه شده به محلول، در اثر این فعل و انفعالات، به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌گردند. در نتیجه محیط، غنی از رادیکال هیدروکسیل شده و این رادیکال‌های آزاد با مولکول‌های رنگ برهم کنش دارند، که در نهایت موجب بی‌رنگ شدن محلول می‌شوند. همانطور که گفته شد در فرآیند سونوشیمی، امواج فراصوت در محیط آبی با فرآیند حفره‌زایی یا کاویتاسیون منجر به تولید H_2O_2 می‌شوند. در اثر حضور نانو ذرات TiO_2 پیوند پراکسی (-O-O-) راحت‌تر شکسته می‌شود. به عبارت دیگر، نانو ذرات TiO_2 شکست پیوند پراکسی H_2O_2 را تسریع می‌نمایند، در نتیجه رادیکال‌های $OH\cdot$ به‌عنوان مهم‌ترین عامل تخریب رنگ با راندمان بیشتری در محیط عمل ایجاد شده و بازده فرآیند تخریب رنگ افزایش می‌یابد (۳۳). از طرفی در تعدادی از مقالات اشاره شده که در پیرامون نانو ذرات TiO_2 تشکیل جاب‌های فرآیند سونوشیمی تقویت شده و در نتیجه تشکیل جاب‌ها افزایش می‌یابد (۳۳، ۵۰).

بر اساس مقایسه تاثیر افزودن H_2O_2 و یا حذف رنگ‌زا در حضور TiO_2 پژوهشگران بر این باورند که با افزودن H_2O_2 میزان تولید رادیکال هیدروکسیل در واکنش افزایش می‌یابد. ولیکن حضور نانو ذرات TiO_2 به دلیل دارا بودن باند گپ $2/3 \text{ eV}$ و فعالیت بالا، با تابش فراصوت تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بیش‌تری نموده و قادر است با جذب رنگ بر روی سطح خود و انتقال الکترون به محیط سبب تخریب رنگ با راندمان بالایی شود. علاوه بر آن، امواج فراصوت سبب بهبود تولید رادیکال‌های آزاد شده و

References

1. Daneshvar N, Aber S, Vatanpour V, Rasoulifard MH. Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters. *J Electroanal Chem*. 2008;615(2):165-174.
2. Al-Kdasi A, Idris A, Saed K, Guan CT. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes—a review. *Global nest: the Int J*. 2004;6(3):222-230.
3. Moussavi G, Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *J Hazard Mater*. 2009;168(2):806-812.
4. Jiraratananon R, Sungpet A, Luangsowan P. Performance evaluation of nanofiltration membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt. *Desalination*. 2000;130(2):177-183.
5. Dianati Tilaki R, Kavyani S, Hassani Nejad-Darzi SK, Yazdani Cahrati J. Kinetics Study on Adsorption of Three Azo Dyes (Reactive Red 198, Cationic Red GTL 18 and Cationic Red GRL 46) by Zeolite Clinoptilolite. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2014;24(118):158-169.
6. Bellakhal N, Dachraoui M, Oturan N, Oturan M. Degradation of tartrazine in water by electro-Fenton process. *Journal de la Société Chimique de Tunisie*. 2006;8(2):223.
7. de Lima ROA, Bazo AP, Salvadori DMF, Rech CM, de Palma Oliveira D, de Aragão Umbuzeiro G. Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye processing plant effluent that impacts a drinking water source. *Mutat Res*. 2007;626(1):53-60.
8. Xu XR, Li HB, Wang WH, Gu JD. Degradation of dyes in aqueous solutions by the Fenton process. *Chemosphere*. 2004;57(7):595-600.
9. Demirbas E, Nas M. Batch kinetic and equilibrium studies of adsorption of Reactive Blue 21 by fly ash and sepiolite. *Desalination*. 2009;243(1-3):8-21.
10. Ghaneian M, Ehrampoush M, Ghanizadeh G, Dehvary M, Abootoraby M, Jasemizad T. Application of solar irradiation/K₂S₂O₈ photochemical oxidation process for the Removal of reactive blue 19 dye from aqueous solutions. *ijhe*. 2010;3(2):165-176.
11. Julson AJ, Ollis DF. Kinetics of dye decolorization in an air–solid system. *Appl Catal B*. 2006;65(3-4):315-325.
12. Azbar N, Yonar T, Kestioglu K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*. 2004;55(1):35-43.
13. Arslan I, Balcioğlu IA, Bahnemann DW. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A processes. *Dyes Pigm*. 2000;47(3):207-218.
14. He C, Yu Y, Hu X, Larbot A. Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films. *Appl Surf Sci*. 2002;200(1-4):239-247.
15. Riaz U, Ashraf S. Semi-conducting poly (1-naphthylamine) nanotubes: A

- pH independent adsorbent of sulphonate dyes. *Chem Eng Process*. 2011;174(2):546-555.
16. Zhang F, Yediler A, Liang X, Kettrup A. Effects of dye additives on the ozonation process and oxidation by-products: a comparative study using hydrolyzed CI Reactive Red 120. *Dyes Pigm*. 2004;60(1):1-7.
 17. Errais E, Duplay J, Darragi F, M'Rabet I, Aubert A, Huber F, et al. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination*. 2011;275(1-3):74-81.
 18. Mahmoodi NM, Arami M, Limaee NY. Photocatalytic degradation of triazinic ring-containing azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO₂ photoreactor: Bench scale study. *J Hazard Mater*. 2006;133(1):113-118.
 19. Bahena CL, Martínez SS, Guzmán DM, Hernández MdRT. Sonophotocatalytic degradation of alazine and gesaprim commercial herbicides in TiO₂ slurry. *Chemosphere*. 2008;71(5):982-989.
 20. Shen D, Fan J, Zhou W, Gao B, Yue Q, Kang Q. Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems. *J Hazard Mater*. 2009;172(1):99-107.
 21. Mezenner NY, Bensmaili A. Kinetics and thermodynamic study of phosphate adsorption on iron hydroxide-eggshell waste. *Chem Engin J*. 2009;147(2-3):87-96.
 22. Abdelsalam ME, Birkin PR. A study investigating the sonoelectrochemical degradation of an organic compound employing Fenton's reagent. *Phys Chem Chem Phys*. 2002;4(21):5340-5345.
 23. Chen X, Mao SS. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chem Rev*. 2007;107(7):2891-2959.
 24. Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *J Photochem. Photobiol.* 2000;1(1):1-21.
 25. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev*. 1995;95(1):69-96.
 26. Shiraishi Y, Saito N, Hirai T. Adsorption-driven photocatalytic activity of mesoporous titanium dioxide. *J Am Chem Soc*. 2005;127(37):12820-12822.
 27. Zhan S, Chen D, Jiao X, Song Y. Mesoporous TiO₂/SiO₂ composite nanofibers with selective photocatalytic properties. *Chem Commun*. 2007(20):2043-2045.
 28. Liu S, Yu J, Jaroniec M. Tunable photocatalytic selectivity of hollow TiO₂ microspheres composed of anatase polyhedra with exposed {001} facets. *J Am Chem Soc*. 2010;132(34):11914-11916.
 29. Lazar MA, Daoud WA. Selective adsorption and photocatalysis of low-temperature base-modified anatase nanocrystals. *Rsc Adv*. 2012;2(2):447-452.

30. Lorimer J, Mason T, Plattes M, Phull S, Walton D. Degradation of dye effluent. *Pure Appl Chem*. 2001;73(12):1957-1968.
31. Vajnhandl S, Le Marechal AM. Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5. *J Hazard Mat*. 2007;141(1):329-335.
32. Şayan E, Edecan ME. An optimization study using response surface methods on the decolorization of Reactive Blue 19 from aqueous solution by ultrasound. *Ultrason Sonochem*. 2008;15(4):530-538.
33. Radi MA, Nasirizadeh N, Rohani-Moghadam M, Dehghani M. The comparison of sonochemistry, electrochemistry and sonoelectrochemistry techniques on decolorization of CI Reactive Blue 49. *Ultrason Sonochem*. 2015;27:609-615.
34. Siddique M, Farooq R, Khan ZM, Khan Z, Shaikat S. Enhanced decomposition of reactive blue 19 dye in ultrasound assisted electrochemical reactor. *Ultrason Sonochem*. 2011;18(1):190-196.
35. Rezaee A, Ghaneian M, Taghavinia N, Aminian M, Hashemian S. TiO₂ nanofibre assisted photocatalytic degradation of reactive blue 19 dye from aqueous solution. *Environ Technol*. 2009;30(3):233-239.
36. He Z, Lin L, Song S, Xia M, Xu L, Ying H, et al. Mineralization of CI Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism. *Sep Purif Technol*. 2008;62(2):376-381.
37. Dutta S, Parsons SA, Bhattacharjee C, Jarvis P, Datta S, Bandyopadhyay S. Kinetic study of adsorption and photo-decolorization of Reactive Red 198 on TiO₂ surface. *Chem Eng J*. 2009;155(3):674-679.
38. Bourikas K, Styliadi M, Kondarides DI, Verykios XE. Adsorption of acid orange 7 on the surface of titanium dioxide. *Langmuir*. 2005;21(20):9222-9230.
39. Toor AP, Verma A, Jotshi C, Bajpai P, Singh V. Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor. *Dyes and pigments*. 2006;68(1):53-60.
40. Mahmoodi NM, Arami M, Limaee NY, Tabrizi NS. Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst. *Chem Engin J*. 2005;112(1):191-196.
41. Kansal SK, Ali AH, Kapoor S. Photocatalytic decolorization of bieberich scarlet dye in aqueous phase using different nanophotocatalysts. *Desalination*. 2010;259(1):147-155.
42. Ghanbarian M, Mahvi AH, Nabizadeh R, Saeedniya S. A pilot study of RO16 discoloration and mineralization in textile effluents using the nanophotocatalytic process. *J of Water and Wastewater*. 2009;20(1):45-51.
43. Maleki A, Mahvi AH, Ebrahimi R, Zandsalimi Y. Study of photochemical and sonochemical processes efficiency for degradation of dyes in aqueous solution. *Korean J Chem Eng*. 2010;27(6):1805-1810.
44. He Z, Song S, Zhou H, Ying H, Chen J. CI Reactive Black 5 decolorization by combined sonolysis and ozonation.

- Ultrason Sonochem. 2007;14(3):298-304.
45. Dareini F, Amini MA, Zarei SH, Saghi MH. Removal of Acid Black 1 dye from aqueous solution using nano-iron particles. 2014;20(5):782-790.
46. Barros WR, Steter JR, Lanza MR, Motheo AJ. Degradation of amaranth dye in alkaline medium by ultrasonic cavitation coupled with electrochemical oxidation using a boron-doped diamond anode. *Electrochimica Acta*. 2014;143:180-187.
47. Gogate PR, Pandit AB. A review of imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods. *Advances Environ Res* 2004;8(3):553-597.
48. Soleymani AR, Saien J, Chin S, Le HA, Park E, Jurng J. Modeling and optimization of a sono-assisted photocatalytic water treatment process via central composite design methodology. *Process Saf Environ Prot*. 2015;94:307-314.
49. Rivera M, Pazos M, Sanromán M. Improvement of dye electrochemical treatment by combination with ultrasound technique. *J Chem Tech Biotech*. 2009;84(8):1118-1124.
50. Sathishkumar P, Mangalaraja RV, Rozas O, Mansilla HD, Gracia-Pinilla M, Anandan S. Low frequency ultrasound (42kHz) assisted degradation of Acid Blue 113 in the presence of visible light driven rare earth nanoclusters loaded TiO₂ nanophotocatalysts. *Ultrason Sonochem*. 2014;21(5):1675-1681.
51. Malakootian M, Asadi A, Mahvi AH. Decolorization of Reactive Blue 19 dye in dying industry wastewater by electro-Fenton process. *Journal of Environment Science and Technology*. 2011;16(93):159-167.