

## Survey the Effect of Photocatalytic Process of UV+ZnO on the Degradation of Sulfur B Dye from Aqueous Solutions

Yasamin S<sup>1</sup>, Hoseini M<sup>2</sup>, Sheikhansari E<sup>3</sup>, Rezaei R<sup>4,5</sup>, Amarloei A<sup>6</sup>, Mazloomi S<sup>\*6,7</sup>

1.MSc in Environmental Engineering, Department of Environmental Engineering, Faculty of Environment and Energy, Science and Research Branch of Islamic Azad University, Tehran, Iran

2.PhD Student in Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health, Faculty of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3.PhD Student in Chemistry, Department of Chemistry, Faculty of Chemistry, Islamic Azad University, Arak, Iran

4. Environmental Health Research Center, Research Institute for Health Development, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran.

5. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

6. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran

7. Biotechnology and Medicinal Plants Research Center, Faculty of Medicine, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran

\* *Corresponding author.* Tel: +988432235733, Fax: +988432235733, E-mail: sajad.mazloomi@yahoo.com

Received: Jun 21, 2016 Accepted: Dec 12, 2017

### ABSTRACT

**Background & objectives:** Sulfur B dye is one of the used dyes in the textile industry which is disposed into the wastewater in the large amount during textile industry activities. In this research, the photocatalytic degradation of sulfur B dye was investigated using ZnO as a photocatalyst under UV irradiation in aqueous solutions.

**Methods:** In this experimental study, a 2.8 L reactor is used. The effect of operational factors including photocatalyst (0.1-4000 mg/l), dye concentration (1-400 mg/l) and the initial pH (3-11) were investigated in the steady UV intensity on dye removal. Dye concentration was measured by spectrophotometer at 550 nm wavelength.

**Results:** The result of this study reveals that by increasing the pH from 3 to 11, the efficiency of dye removal increases from 28 to 90%, respectively. Increment of the initial dye concentration from 1 to 400 mg/l reduces the dye removal from 94 to 57%, respectively. By increasing catalyst to initial dye up to 3 mg/l, the dye removal increases to 94% without any further dye removal efficiency by adding the ratio.

**Conclusion:** The results showed that concurrent existence of catalyst and UV is necessary for further dye removal. Increasing pH value can produce higher hydroxyl radical, which can increase dye removal. Increasing initial dye concentration prevents efficient light penetration through the solution and thus dye removal is reduced. Increasing the amount of nanoparticle dosage increases the presence of active sites to produce more hydroxyl radicals.

**Keywords:** Advanced Oxidation; Photocatalyst; Sulfur Dye B; UV+ZnO; Aqueous Solutions

## بررسی تاثیر فرآیند اکسیداسیون پیشرفته UV+ZnO در تجزیه رنگ گوگرد B از محیط‌های آبی

سیامک یاسمین<sup>۱</sup>، مهدی حسینی<sup>۲</sup>، الهام شیخ انصاری<sup>۳</sup>، رضا رضایی<sup>۴</sup>، علی عمارلوئی<sup>۵</sup>، سجاد مظلومی<sup>۶</sup> و \*

۱. کارشناسی ارشد محیط زیست، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۲. دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۳. دانشجوی دکتری شیمی، گروه شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک، اراک، ایران

۴. گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت محیط و مواد غذایی، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

۵. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

۶. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایلام، ایلام، ایران

۷. مرکز تحقیقات زیست فناوری و گیاهان دارویی، دانشکده پزشکی، دانشگاه علوم پزشکی ایلام، ایلام، ایران

\* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۸۴۳۲۲۳۵۷۳۳. فکس: ۰۸۴۳۲۲۳۵۷۳۳. ایمیل: sajad.mazloomi@yahoo.com

### چکیده

**زمینه و هدف:** رنگ گوگردی B یکی از رنگ‌های صنعتی مورد استفاده در صنایع نساجی می‌باشد که به مقدار زیاد در طی فرآیندهای صنایع نساجی وارد فاضلاب این صنایع می‌شود. در این تحقیق به مطالعه تجزیه فتوکاتالیستی رنگ گوگردی B با استفاده از نانوذره اکسید روی (ZnO) به عنوان کاتالیست در محیط آبی تحت تابش اشعه UV پرداخته شده است.

**روش کار:** در این مطالعه آزمایشگاهی که از یک راکتور به حجم ۲/۸ لیتر استفاده شد، اثر فاکتورهای بهره برداری از قبیل مقدار فتوکاتالیست (۰/۱ تا ۴۰۰ mg/l)، غلظت رنگ (۱ تا ۴۰۰ mg/l) و pH اولیه (۱۱-۳) در شدت تابش ثابت UV بر راندمان حذف رنگ مورد بررسی قرار گرفتند. غلظت رنگ توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۵۰ nm قرائت شد.

**یافته ها:** نتایج این مطالعه نشان داد که افزایش pH باعث افزایش راندمان حذف رنگ از ۲۸ درصد در pH=۳ تا ۹۰ درصد در pH=۱۱ می‌شود. افزایش غلظت اولیه رنگ تا ۴۰۰ mg/l باعث کاهش راندمان حذف رنگ از ۹۴ به ۵۷ درصد می‌شود. افزایش دوز کاتالیست تا نسبت کاتالیست به رنگ برابر با ۳ mg/l در غلظت‌های پایین رنگ، باعث افزایش حذف رنگ تا ۹۴ درصد شد و بعد از این نسبت، تاثیر در حذف ناچیز بود.

**نتیجه گیری:** وجود همزمان کاتالیست و تابش نور UV برای تجزیه بیشتر رنگ ضروری می‌باشد. افزایش مقدار pH می‌تواند باعث تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل شود که می‌تواند باعث افزایش حذف رنگ شود. افزایش غلظت اولیه رنگ باعث عدم نفوذ مناسب نور به داخل محلول شده و در نتیجه حذف رنگ کاهش می‌یابد. افزایش مقدار نانوذره باعث افزایش وجود سایت‌های فعال در جهت تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل می‌شود.

**واژه های کلیدی:** اکسیداسیون پیشرفته، فتوکاتالیست، رنگزای گوگردی B، UV+ZnO، محیط‌های آبی

پذیرش: ۹۶/۹/۲۱

دریافت: ۹۵/۴/۱

(۲،۱). تخلیه مستقیم فاضلاب صنعت نساجی به داخل مجاری فاضلابرو و یا در محیط باعث مشکلات زیست محیطی متعددی می‌شود (۳). عمده آلودگی صنایع

**مقدمه**  
فاضلاب صنایع نساجی، گروهی از فاضلاب‌های صنعتی هستند که حاوی مواد رنگزا می‌باشند

نساجی ناشی از فرآیندهای مختلف از قبیل فرآیندهای فرآوری مرطوب، صیقل دادن، رنگ‌زدایی، رنگ‌زایی و غیره بوده که بسته به مقدار پارچه تولید شده، منجر به تخلیه روزانه ۱۰-۱ میلیون لیتر ناشی از فرآیندهای مختلف می‌شود (۴،۵). امروزه رنگ‌های سنتتیک به طور گسترده و در حجم بالا تولید می‌شوند، این در حالی است که بیشتر آن‌ها حاوی مواد خطرناک می‌باشند. به طور کلی تصفیه فاضلاب‌های رنگی مربوط به صنایع نساجی آسان نیست. رنگ‌ها دارای ریشه سنتتیک و ساختار مولکولی آروماتیک هستند. این ساختارها این ترکیبات را در مقابل تجزیه بیولوژیک مقاوم می‌کنند. به هنگام ساخت و رنگ کردن منسوجات، تمامی رنگ استفاده نمی‌شود و ممکن است مقداری از آن وارد محیط زیست شده و باعث افزایش غلظت آنها در محیط زیست شوند (۵). نیمی از همه رنگ‌های مورد استفاده برای پارچه‌های سلولزی، رنگ‌های سولفور هستند. بین همه رنگ‌های سنتتیک، در بین رنگ‌های صنعتی، رنگ‌های سولفور به دلیل داشتن دامنه وسیعی از رنگ‌ها، ارزان قیمت بودن و مناسب به هنگام شستشوی لباس‌ها مقبولیت مطلوبی دارند. رنگ‌های سولفور عمدتاً برای رنگ آمیزی منسوجات سلولزی یا مخلوط فیبرهای سلولزی با فیبرهای سنتتیک استفاده می‌شود (۶). اما از این دسته رنگ‌ها نیز برای رنگ آمیزی ابریشم و کاغذ در مقادیر محدود و در برخی موارد برای چرم استفاده می‌شوند. تقریباً ۱۰ تا ۲۰ درصد از رنگ‌های سولفور وارد فاضلاب می‌شوند (۷)، که در نهایت این پساب‌های فرآیندهای رنگ‌رزی حاوی رنگ‌های فیکس نشده روی منسوجات، مواد آلی باقیمانده، غلظت‌های بالای سولفیدها و غلظت‌های بالای نمک‌های غیر آلی از قبیل تیوسولفات سدیم می‌باشد (۸،۹). سولفید هیدروژن آزاد شده باعث مخاطرات زیست محیطی، خوردگی سیستم‌های فاضلاب، آسید به تصفیه خانه‌ها، pH بالا و بوهای نامطبوع

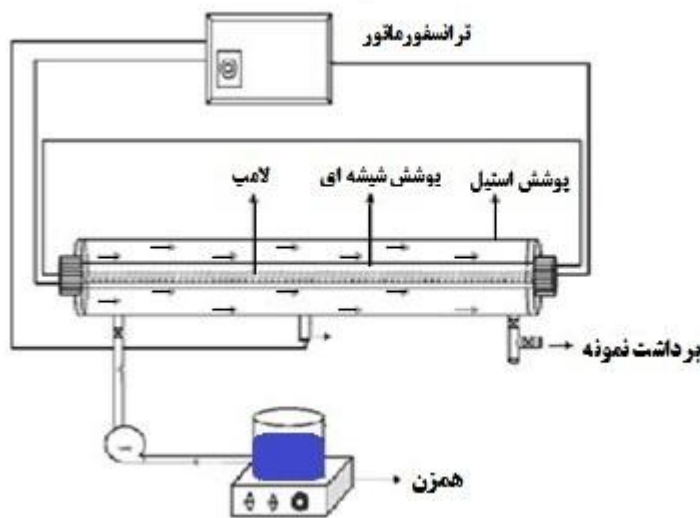
می‌شود. تیوسولفات سدیم یک اکسیدکننده قوی بوده و باعث واکنش‌های گرماده قوی و رهاسازی دی اکسید سولفور و سولفید هیدروژن می‌شود (۶). با توجه به استانداردهای موجود جهت تخلیه پساب به داخل آب‌های پذیرنده، و یا در نظر گرفتن مشکلاتی که در کاربرد روش‌های متداول جهت جداسازی رنگ وجود دارد، انتخاب روشی مناسب که بتواند کارایی بالایی جهت حذف رنگ داشته باشد و از طرفی نسبت به سایر روش‌ها مشکلات کمتری داشته باشد، ضروری به نظر می‌رسد (۳،۱۰). استفاده از روش‌های متداول تصفیه این گونه فاضلاب‌ها منجر به تولید لجن به مقدار زیادی می‌شود و اغلب از طرفی استانداردهای تخلیه پساب نیز رعایت نمی‌شود (۱،۳،۱۱). به دلیل پایداری بالای این ترکیبات در محیط، سیستم‌های تصفیه بیولوژیکی برای حذف آنها ناکارآمد هستند که در نهایت منجر به تخلیه فاضلاب‌های به شدت رنگی از تصفیه خانه‌ها می‌شوند. همچنین برخی از این مواد رنگ‌زا در حین تصفیه بیولوژیکی تحت شرایط بی‌هوازی، به آمین‌های آروماتیک خطرناک مبدل می‌شوند (۱۲). اگرچه روش‌های الکتروشیمیایی باعث حذف رنگ تا بیش از ۹۰ درصد می‌شوند، اما رسیدن به این مقدار حذف نیاز به مصرف بالای انرژی و تقلیل pH تا حد ۱/۳ دارد (۳). روش‌های غشایی قابلیت خوبی برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی دارند اما در بهترین حالت فقط ۶۰ درصد آن به صورت آب تصفیه شده است و مابقی آن به شکل فاضلاب خارج می‌شود که برای خود فاضلاب تولیدی می‌بایست اقدامات بعدی انجام بگیرد (۱۳،۱۴). هر چند که استفاده از کربن فعال باعث افزایش راندمان حذف برخی ترکیبات رنگی می‌شود اما در حذف برخی دیگر از جمله رنگ‌های سولفور زیر ۲۰ درصد گزارش شده است (۱). فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته در طول دهه‌های اخیر اهمیت یافته و این روش‌ها قادرند رنگ را در محیط آبی تخریب نمایند (۲،۱۰،۱۵). می‌توان از نانوذره  $\text{TiO}_2$  و

هیدروکسید سدیم از نمایندگی شرکت مرک خریداری شد. همه محلول‌ها با آب دوبار تقطیر ساخته می‌شدند. همانطور که در شکل ۱ آمده است راکتور فتوکاتالیستی مورد استفاده در این پژوهش به حجم ۲/۸ لیتر و شامل یک استوانه فلزی مجهز به لامپ کم فشار UVA با قدرت ۱۴ W و میزان شدت جریان ۴۲۵ mA به اندازه ۱۴×۲/۵ اینچی در مرکز راکتور بود. لامپ توسط یک غلاف کوارتز محافظت می‌شد و جهت تعیین اثر اکسیدروی، ذرات اکسید روی به محلول افزوده می‌شد، در نهایت امر، جهت جداسازی ذرات از سانتریفوژ با قدرت چرخش rpm ۶۰۰۰ به مدت ۱۰ دقیقه و عبور از صافی ۰/۴۵ میکرومتر استفاده شد. جهت ممانعت از تاثیر سانتریفوژ و کاغذ صافی در میزان حذف رنگزا، در تمامی مراحل نمونه کنترل نیز مورد بررسی قرار می‌گرفت.

ZnO در فرآیندهای فتوکاتالیستی استفاده کرد. نانوذره ZnO به دلیل قیمت مناسب و قابلیت‌های بالای آن، می‌تواند به عنوان یک کاتالیست مناسب برای افزایش راندمان فرآیندهای اکسیداسیون کاتالیستی در حذف آلاینده باشد (۱۶-۱۸). دلیل انتخاب رنگزای سولفور آبی استفاده گسترده این ماده در صنایع نساجی می‌باشد. لذا هدف از این پژوهش، استفاده از فرآیند اکسیداسیون پیشرفته UV+ZnO در حذف رنگ سولفور آبی B از محیط‌های آبی می‌باشد.

### روش کار

این مطالعه یک مطالعه تجربی آزمایشگاهی بود. در این مطالعه به بررسی راندمان حذف رنگ سولفور آبی B با کمک لامپ UV در حضور ذرات اکسید روی (ZnO) در شرایط مختلف زمانی و pH پرداخته شد. تمام مواد شیمیایی از قبیل ZnO (خلوص بالای ۹۹٪ و اندازه ذرات زیر ۴۰۰ nm)، اسید کلریدریک و



شکل ۱. شماتیک کلی راکتور

پژوهش از اکسید روی (ZnO) به عنوان کاتالیست در غلظت‌های مختلف (۱ تا ۴۰۰ mg/l) ساخته شد. این رنگ آنیونی است و برای حل شدن در آب به دو برابر مقدار خودش سولفید جامد نیاز دارد. در این

فاضلاب سنتتیک حاوی رنگزای سولفور آبی B در غلظت‌های مختلف (۱ تا ۴۰۰ mg/l) ساخته شد. این رنگ آنیونی است و برای حل شدن در آب به دو برابر مقدار خودش سولفید جامد نیاز دارد. در این

کاغذ صافی، توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مقادیر رنگ باقیمانده اندازه‌گیری می‌شد. همانطور که از نتایج شکل ۳ پیداست در حضور ZnO نور UV، مقدار تجزیه رنگ به بیش از ۹۵ درصد در زمان تماس ۲ ساعت می‌رسد. این در حالی است که مقدار حذف در غیاب نور UV به کمتر از ۱۰ درصد و به کمتر از ۱ درصد در صورت حضور نور UV به تنهایی می‌رسد.

در مرحله بعد آزمایش، رنگ (DC) در دامنه غلظت ۱ تا ۴۰۰ mg/l ساخته شد و در هر غلظت مشخص ZnO در دامنه غلظت ۰/۱ تا ۴۰۰۰ mg/l استفاده شد (نسبت ZnO:dye برابر ۰/۱ تا ۱۰ حاصل گردید). همانطور که از شکل ۴ پیداست با افزایش نسبت مقدار ZnO به غلظت رنگ (DC)<sup>۳</sup> از ۰/۱ به ۱۰، راندمان حذف رنگ نیز افزایش می‌یابد.

اثر pH بر روی حذف رنگ سولفور B در محدوده ۱۱-۳ مطالعه شد. مقدار pH محلول قبل از پرتودهی ثابت نگه داشته شد و در طول فرآیند کنترل pH وجود نداشت. شکل ۵ نشان می‌دهد که کارایی تجزیه رنگ با افزایش pH نیز افزایش می‌یابد.

تأثیر غلظت رنگ در فرآیند فتوکاتالستی حذف رنگ در دامنه غلظت ۱ تا ۴۰۰ mg/l مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این مطالعه نشان داد که در تمامی مقادیر pH، با کاهش غلظت اولیه رنگ، راندمان حذف افزایش می‌یابد (شکل ۶).

حذف رنگ‌زای مورد نظر مورد مطالعه قرار گرفت. برای ترسیم منحنی کالیبراسیون و همچنین قرائت غلظت‌های مختلف رنگ‌زای سولفور آبی B از دستگاه اسپکتروفتومتر مدل T<sub>8</sub>.UV/VIS استفاده شد. حداکثر طول موج جذب رنگ مورد نظر برابر ۵۵۰ نانومتر حاصل شد. پس از ترسیم منحنی کالیبراسیون در غلظت ۰-۵۰۰ mg/l با  $R^2 > 0.997$  مقدار باقیمانده رنگ پس از هر مرحله اکسیداسیون توسط دستگاه اسپکتروفتومتر سنجیده می‌شد. از دستگاه pH متر نوع pH-Meter E520 برای قرائت اولیه و همچنین تنظیم pH نمونه‌ها استفاده شد. نتایج طیف‌سنجی پرتو ایکس<sup>۱</sup> (XRD) و اشکال میکروسکوب الکترونی روبشی<sup>۲</sup> (SEM) در شکل ۲ آمده است. حداکثر پیک XRD در زاویه تابش ۳۰-۴۰ = ۲ حاصل شد. اشکال SEM از تشکیل کریستال‌های ZnO به صورت توده‌های مشخص نشان می‌دهد.

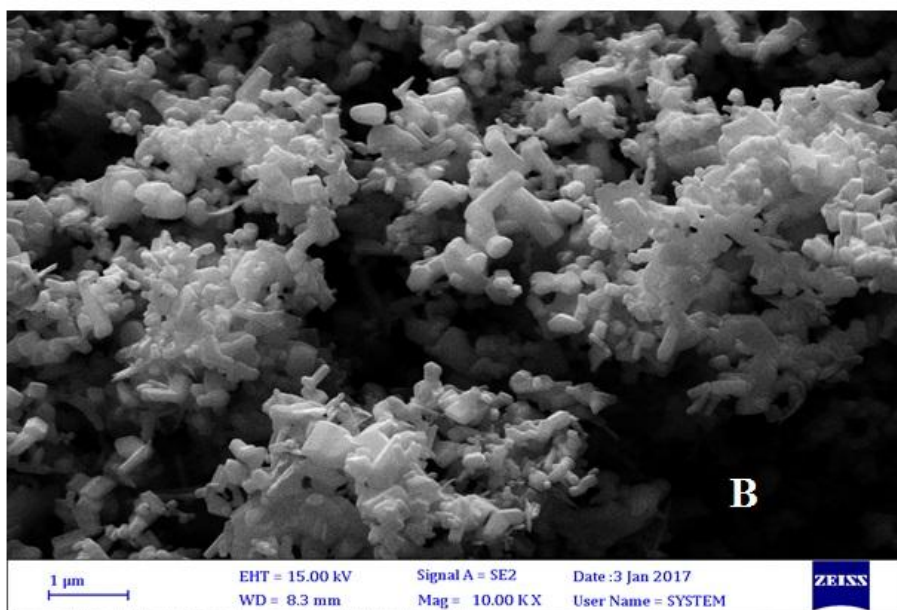
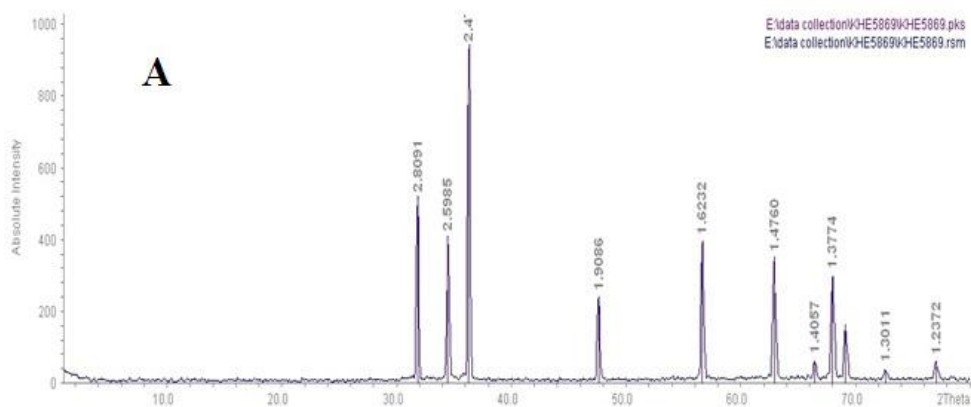
#### یافته‌ها

ابتدا غلظت ۱۰۰ mg/l از رنگ گوگردی B با مقدار مشخصی از کاتالیست ZnO به مدت ۳۰ دقیقه در فضای تاریک روی همزن قرار گرفت، هدف از این جذب حداکثری رنگ بر روی نانو ذره ZnO بود. در حین آزمایش هیچگونه فراریتی از محلول مشاهده نشد. در طی بازه‌های زمانی مختلف، مقدار ۱ ml از محلول رنگی برداشته و به ۱۰ ml آب مقطر اضافه می‌شد و پس از عمل سانتریفیوژ نمونه و عبور از

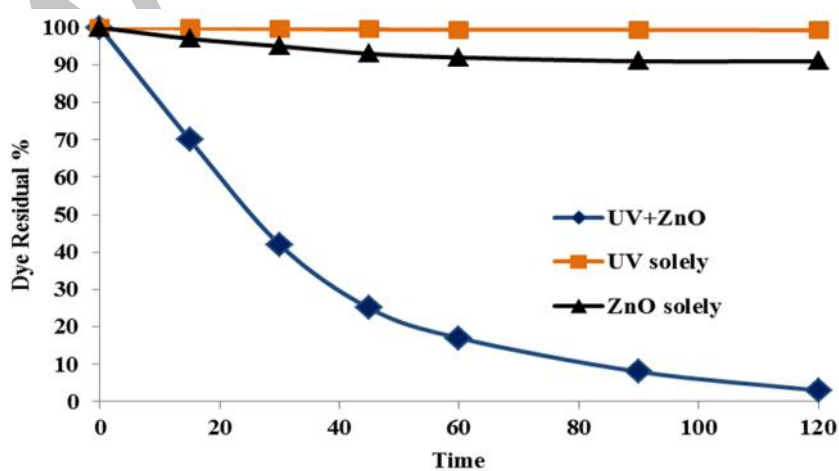
<sup>3</sup> Dye Concentration

<sup>1</sup> X-Ray Diffraction

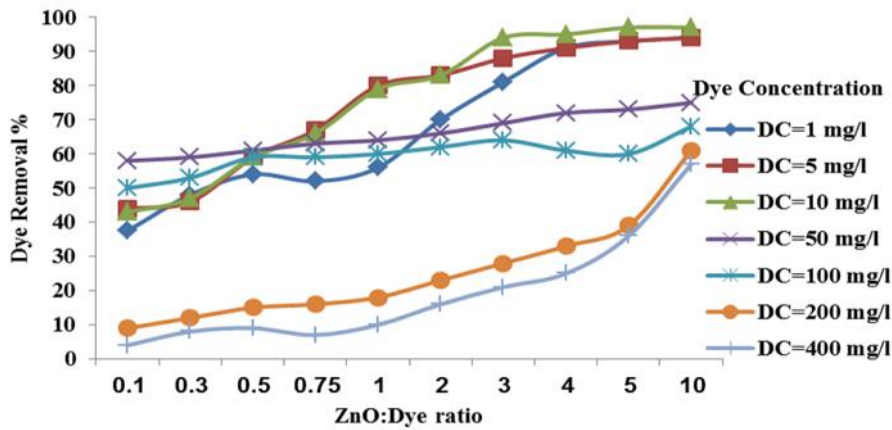
<sup>2</sup> Scanning Electron Microscope



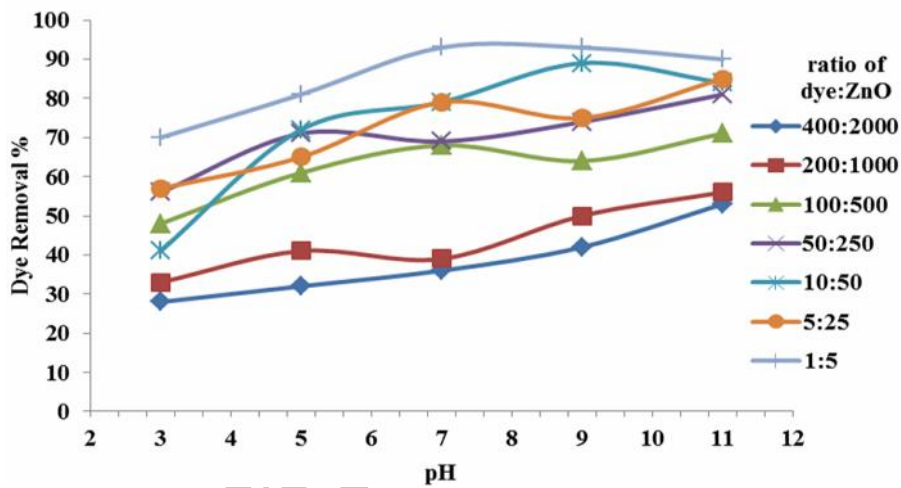
شکل ۲. مشخصات ZnO: (A) الگوی قرار پراکنش اشعه ایکس (XRD) و (B): عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)



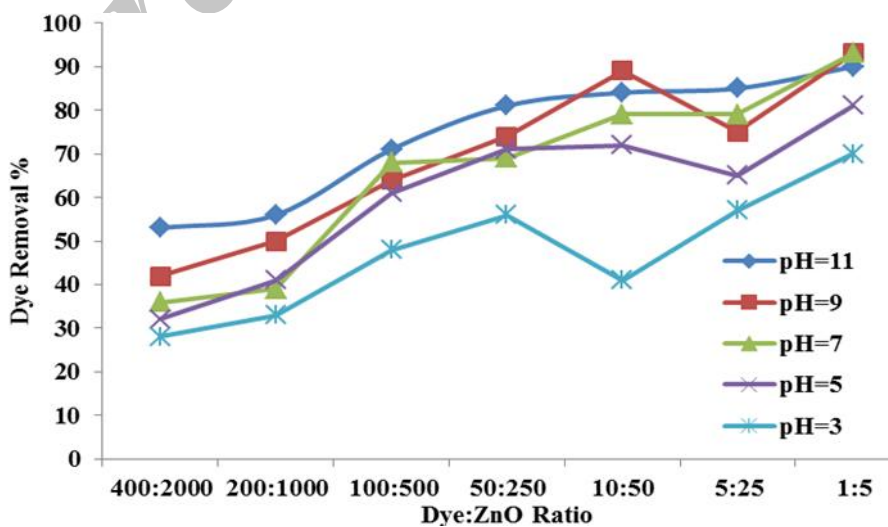
شکل ۳. تاثیر نور UV و نانوذره ZnO بر حذف رنگ سولفور B در سه حالت ZnO به تنهایی، UV به تنهایی و UV+ ZnO



شکل ۴. راندمان حذف رنگ در نسبت‌های مختلف ZnO:dye در غلظت‌های مختلف رنگ از ۱-۴۰۰ mg/l و نانوذره ۱-۴۰۰ mg/l.



شکل ۵. راندمان حذف رنگ در نسبت‌های مختلف ZnO:dye در pH‌های مختلف



شکل ۶. تأثیر غلظت‌های مختلف ZnO:dye و pH=۳-۱۱ بر راندمان حذف رنگ سولفور B

جهت تفسیر فرآیندهای حذف رنگ سولفور آبی توسط فرآیند فتوکاتالیستی UV-ZnO از مدل‌های درجه ۱ (رابطه ۱) و ۲ (رابطه ۲) استفاده شد.

$$\frac{d[C]}{dt} = -K_1[C] \quad \text{رابطه ۱}$$

$$\frac{d[C]}{dt} = -K_2[C]^2 \quad \text{رابطه ۲}$$

مطالعه سینتیک واکنش نشان داد که با کاهش غلظت رنگ از ۴۰۰ به ۱ mg/l، ثابت میزان واکنش درجه اول و دوم به ترتیب از  $0.025 \text{ min}^{-1}$  و  $0.0013 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  به  $0.062 \text{ min}^{-1}$  و  $0.0042 \text{ L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  افزایش می‌یابد (شکل ۳، جدول ۱).

جدول ۱. ثابت میزان تجزیه رنگ در راکتور فتوکاتالیستی UV+ZnO در غلظت‌های ۱-۴۰۰ mg/l رنگ سولفور آبی

غلظت اولیه (mg/l)	K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
۴۰۰	۰/۰۲۵	۰/۹۸۴۲	۰/۰۰۱۳	۰/۹۳۷۲
۲۰۰	۰/۰۳۱۴	۰/۹۹۱۳	۰/۰۰۱۸	۰/۹۶۲۲
۱۰۰	۰/۰۴۳۵	۰/۹۷۵۴	۰/۰۰۳۱	۰/۹۵۲۴
۵۰	۰/۰۴۹۲	۰/۹۸۲۴	۰/۰۰۳۵	۰/۹۳۱۶
۱۰	۰/۰۵۱۶	۰/۹۸۸۴	۰/۰۰۳۸	۰/۹۴۸۲
۵	۰/۰۵۵	۰/۹۷۹۵	۰/۰۰۳۹	۰/۹۵۶۳
۱	۰/۰۶۲	۰/۹۹۱۶	۰/۰۰۴۲	۰/۹۴۹۲

به منظور اقتصادی بودن فرآیند فتوکاتالیستی، به مطالعه دوز بینه نانوذره ZnO پرداخته شد نتیجه مطالعات سینتیکی غلظت‌های مختلف ZnO در بازه غلظت ۱-۱۰ mg/l در جدول ۲ آمده است. با افزایش

دوز نانوذره تا ۳ mg/l، ثابت واکنش‌های درجه ۱ و ۲ زیاد می‌شود که این نشان‌دهنده افزایش راندمان حذف رنگ می‌باشد و بعد از ۳ mg/l افزایشی مشاهده نمی‌شود.

جدول ۲. ثابت میزان تجزیه رنگ در راکتور فتوکاتالیستی UV+ZnO در غلظت‌های مختلف نانوذره ZnO

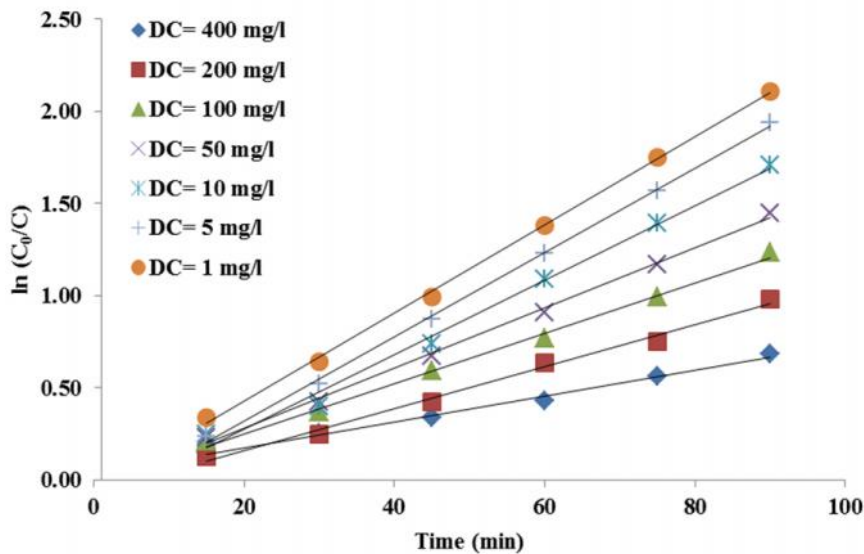
دوز اولیه (mg/l)	K (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (L mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
۰/۱	۰/۰۱۵۱	۰/۹۵۰۲	۰/۰۰۷۲	۰/۸۵۲۲
۰/۳	۰/۰۱۴۳	۰/۹۷۰۳	۰/۰۰۶۳	۰/۹۱۱۳
۰/۵	۰/۰۱۵۶	۰/۹۶۰۴	۰/۰۰۸۴	۰/۹۲۱۴
۰/۷۵	۰/۰۱۷۷	۰/۹۸۱۲	۰/۰۰۷۸	۰/۸۸۰۲
۱	۰/۰۲۱۵	۰/۹۹۶۲	۰/۰۰۱۱	۰/۸۹۵۸
۲	۰/۰۲۱۴	۰/۹۷۲۳	۰/۰۰۱۳	۰/۸۹۲۵
۳	۰/۰۲۲۲	۰/۹۸۱۲	۰/۰۰۱۵	۰/۹۲۱۱
۴	۰/۰۲۱۸	۰/۹۹۱۵	۰/۰۰۱۳	۰/۸۹۱۵
۵	۰/۰۲۰۱	۰/۹۷۴۰	۰/۰۰۱۰	۰/۹۳۴۴
۱۰	۰/۰۲۰۳	۰/۹۶۳۵	۰/۰۰۰۹	۰/۹۰۳۳

پس از جذب رنگ بر روی نانوذره ZnO و رسیدن به تعادل جذب و وا جذب رنگ بر روی نانوذره به مدت ۳۰ دقیقه، پس از انجام واکنش در هر بازه زمانی غلظت باقیمانده (C) اندازه‌گیری می‌شود و با توجه به غلظت اولیه رنگ (C<sub>0</sub>) آنالیز کینتیکی انجام گرفت. با توجه به مقادیر R<sup>2</sup> حاصل شده می‌توان دریافت که

رنگ‌زدایی فتوکاتالیستی گوگردی B از سینتیک درجه یک<sup>۱</sup> پیروی می‌کند. در شکل ۷ رابطه خطی بین غلظت رنگزا و زمان واکنش مربوط به سینتیک درجه یک آمده است.

<sup>۱</sup> First-Order

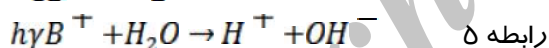




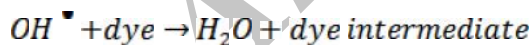
شکل ۷. کینتیک حذف رنگ سولفور B در غلظت‌های مختلف رنگ (۱-۴۰۰ mg/l) و pH=7

### بحث

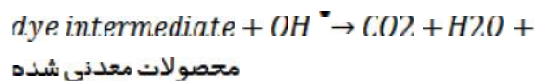
احتمال دارد که این گونه‌های تولیدشده مجدداً ترکیب شده و انرژی به شکل گرما تولید شود و یا با مولکول‌های اکسیژن یا آب وارد واکنش شده و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد کند که اکسیداسیون مولکول‌های رنگ را تسریع می‌بخشد (رابطه ۴ تا ۷) (۱۲، ۱۹-۲۱).



رابطه ۶

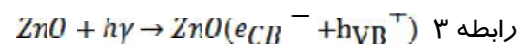


رابطه ۷



با افزایش دوز نانو ذره ZnO در فرآیند فتوکاتالیزتی، راندمان حذف رنگ سولفور B نیز افزایش یافت (شکل ۴). این می‌تواند بیانگر وجود سایت‌های فعال بیشتر بر روی سطح کاتالیست و نفوذ نور UV به داخل سوسپانسیون باشد (۲۲). دیگر

نتیجه این مطالعه نشان می‌دهد که حضور همزمان نور UV و نانوذره ZnO به عنوان کاتالیست در تجزیه رنگ سولفور آبی B موثر می‌باشد (شکل ۳). نتایج این مطالعه مشابه نتایج تحقیقات سوبانا<sup>۱</sup> و همکاران بود. آنها دریافتند که نور UV در حضور ZnO می‌تواند بطور موثری در حذف رنگ AR18 موثر باشد، همچنین افزودن  $(NH_4)_2S_2O_8$  و  $KBrO_3$  در راکتور UV-ZnO می‌تواند راندمان حذف رنگ را افزایش دهد، اما  $H_2O_2$  تاثیر عکس دارد که می‌تواند به دلیل جذب حداقلی آن بر روی ZnO باشد (۱۲). قابلیت نیمه رسانا بودن ZnO که به عنوان یک حساس کننده عمل کرده و در نتیجه قابلیت تجزیه نوری رنگ را بهبود می‌بخشد که این امر می‌تواند در نتیجه ساختار الکترونیکی و انتقال الکترون باند پر ظرفیت و باند خالی الکترونیکی نانوذره ZnO باشد. وقتی که نانوذره نیمه رسانا تحت تابش انرژی بزرگتر از انرژی پیوندی ( $E_g$ ) قرار گیرند باعث برانگیخته شدن الکترون‌های با انرژی بالا و تولید حفره می‌شود (رابطه ۳).



<sup>1</sup> Sobana

می‌توانند مقدار قابل توجه و بیشتر از کاتالیست جذب کنند و خود این امر کارایی کاتالیست را کاهش می‌دهد (۲۹،۲۸،۱۲).

### نتیجه گیری

در این مطالعه، تجزیه فتوکاتالیستی رنگ آبیونی گوگردی B مورد مطالعه قرار گرفت. از ZnO به عنوان نانوذره کاتالیستی استفاده شد. بطوری که استفاده آن به تنهایی و یا استفاده از نور UV به تنهایی تاثیر قابل توجهی در راندمان حذف این رنگزا نداشت ولی به هنگام استفاده همزمان نور UV و نانوذره ZnO، راندمان حذف این رنگزا به طور قابل توجهی افزایش می‌یافت. نتایج این مطالعه نشان داد که مقدار تجزیه رنگزای مورد نظر بطور قابل توجهی متاثر از زمان تابش نور، غلظت اولیه رنگ، مقدار ZnO و pH محلول است. در pH اسیدی تجزیه رنگ بهتر از شرایط قلیایی بود بطوری که در pH=۱۱ حداکثر حذف رنگ حاصل شد و با افزایش غلظت رنگ راندمان حذف کاهش می‌یافت بطوری که با افزایش غلظت رنگ مقدار K کاهش می‌یافت تا حدی که در غلظت ۴۰۰ mg/l به  $0.25 \text{ min}^{-1}$  می‌رسید. نتایج این تحقیق نشان داد که ZnO به عنوان یک فتوکاتالیزور نیمه رسانا می‌تواند به عنوان یک ابزار قوی در حذف رنگ گوگردی B از فاضلاب مورد استفاده قرار گیرد. این فرآیند می‌تواند به عنوان یک راهکار اقتصادی و عملی برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی مشابه توصیه شود.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب تشکر خود را از مسئولین آزمایشگاه دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایلام بخاطر حمایت‌های انجام گرفته اعلام می‌دارند.

مطالعات نتایج مشابهی حاصل کردند (۲۳،۱۲). در مطالعه ای که دانشور و همکاران بر روی حذف رنگ اسید رد ۱۴ انجام دادند دریافتند که استفاده از ZnO می‌تواند یک جایگزین مناسب برای  $\text{TiO}_2$  برای تصفیه فاضلاب باشد. آنها دریافتند که استفاده از نور UV به تنهایی تاثیر چندانی در حذف رنگ اسید رد ۱۴ ندارد و افزودن ZnO و کنترل پارامترهای pH، مقدار فتوکاتالیست نیز در راندمان حذف تاثیر دارند (۲۴). نتایج مطالعات متعدد نشان داده است که pH نقش موثری در فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی آلپینده‌های مختلف دارد (۲۵،۱۸). در pH پایین راندمان حذف کمتر بوده (شکل ۵) که این می‌تواند در نتیجه تجزیه ZnO شده باشد. در مقادیر pH پایین، ZnO می‌تواند با اسید وارد واکنش شده و تولید نمک کند. نقطه صفر بار<sup>۱</sup> ZnO برابر ۹ می‌باشد. در مقادیر بالاتر از این pH، سطح ZnO دارای بار منفی می‌باشد که بیانگر جذب  $\text{OH}^-$  بر روی سطح آن می‌باشد (۲۷،۲۶). وجود مقادیر زیاد یون  $\text{OH}^-$  بر روی سطح ذره و همچنین در محیط واکنش، باعث افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ( $\text{OH}^\bullet$ ) می‌شود. بنابراین pH بالاتر در حذف رنگ در حضور ZnO مطلوبتر می‌باشد (۲۵،۱۸،۱۲).

همانطور که نتایج این تحقیق نشان داد، افزایش غلظت رنگ، راندمان حذف رنگ را کاهش می‌دهد (شکل ۶). نتایج مشابه این مطالعه نشان داد که در راکتور فتوکاتالیستی افزایش غلظت رنگ، باعث کاهش راندمان حذف رنگ می‌شود (۱۲). با افزایش غلظت رنگ، مقدار جذب رنگ بر روی سطح کاتالیست افزایش می‌یابد که خود این امر بر فعالیت کاتالیستی ZnO اثر می‌گذارد. همچنین افزایش غلظت رنگ، عبور نور در همه نقاط راکتور را محدود می‌سازد. در غلظت‌های بالای رنگ، مولکول‌های رنگ

<sup>1</sup> Zero-Point Charge

**References**

- 1- Pala A, Tokat E. Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives. *Water Research*. 2002; 36(11): 2920-5.
- 2- Arslan I, Balcioglu IA. Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C and their sequential application. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2001; 76(1): 53-60.
- 3- Radha KV, Sridevi V, Kalaivani K. Electrochemical oxidation for the treatment of textile industry wastewater. *Bioresource Technology*. 2009; 100(2): 987-90.
- 4- Kazembigi F, Soheil Arezoomand H, Faraji H, Mazloomi S, Mohammadi Moghadam F, Nourmoradi H. Removal of methylene blue from aqueous solutions using raw and modified rice husk. *Veliger*. 2014; 53: 1-7.
- 5- He F, Hu W, Li Y. Biodegradation mechanisms and kinetics of azo dye 4BS by a microbial consortium. *Chemosphere*. 2004; 57(4): 293-301.
- 6- Nguyen TA, Juang R-S. Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: a review. *Chemical engineering journal*. 2013; 219(5): 109-17.
- 7- Ajmal A, Majeed I, Malik RN, Idriss H, Nadeem MA. Principles and mechanisms of photocatalytic dye degradation on TiO<sub>2</sub> based photocatalysts: a comparative overview. *Rsc Advances*. 2014; 4(70): 37003-26.
- 8- Robinson J. Sulphur dyes and the environment. *Coloration Technology*. 1995; 111(6): 172-5.
- 9- Ogunlaja O, Aemere O. Evaluating the efficiency of a textile wastewater treatment plant located in Oshodi, Lagos. *African Journal of Pure and Applied Chemistry*. 2009; 3(10): 189-96.
- 10- Ahmad A, Mohd-Setapar SH, Chuong CS, Khatoon A, Wani WA, Kumar R, et al. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Advances*. 2015; 5(39): 30801-18.
- 11- Türgay O, Ersöz G, Atalay S, Forss J, Welander U. The treatment of azo dyes found in textile industry wastewater by anaerobic biological method and chemical oxidation. *Separation and Purification Technology*. 2011; 79(1): 26-33.
- 12- Sobana N, Swaminathan M. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO. *Separation and Purification Technology*. 2007; 56(1): 101-7.
- 13- Ciardelli G, Corsi L, Marcucci M. Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry. *Resources, Conservation and Recycling*. 2001; 31(2): 189-97.
- 14- Yigit N, Uzal N, Koseoglu H, Harman I, Yukseler H, Yetis U, et al. Treatment of a denim producing textile industry wastewater using pilot-scale membrane bioreactor. *Desalination*. 2009; 240(1): 143-50.
- 15- Fongsatitkul P, Elefsiniotis P, Yamasmit A, Yamasmit N. Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry. *Biochemical Engineering Journal*. 2004; 21(3): 213-20.
- 16- Suárez-Parra R, Hernández-Pérez I, Rincón ME, López-Ayala S, Roldán-Ahumada MC. Visible light-induced degradation of blue textile azo dye on TiO<sub>2</sub>/CdO-ZnO coupled nanoporous films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2003; 76(2): 189-99.
- 17- Neppolian B, Sakthivel S, Arabindoo B, Palanichamy M, Murugesan V. Degradation of textile dye by solar light using TiO<sub>2</sub> and ZnO photocatalysts. *Journal of Environmental Science & Health Part A*. 1999; 34(9): 1829-38.
- 18- Lizama C, Freer J, Baeza J, Mansilla HD. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions. *Catalysis Today*. 2002; 76(2): 235-46.
- 19- Daneshvar N, Rasoulifard M, Khataee A, Hosseinzadeh F. Removal of CI Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *Journal of Hazardous Materials*. 2007; 143(1): 9.
- 20- Konstantinou IK, Albanis TA. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004; 49(1): 1-14.

- 21- Daneshvar N, Aber S, Dorraji MS, Khataee A, Rasoulifard M. Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. *Separation and purification Technology*. 2007; 58(1): 91-8.
- 22- Goncalves MS, Oliveira-Campos AM, Pinto EM, Plasencia PM, Queiroz MJR. Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO<sub>2</sub>. *Chemosphere*. 1999; 39(5): 781-6.
- 23- Kartal ÖE, Erol M, O uz H. Photocatalytic destruction of phenol by TiO<sub>2</sub> powders. *Chemical engineering & technology*. 2001; 24(6): 645-9.
- 24- Daneshvar N, Salari D, Khataee AR. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2004; 162(2-3): 317-22.
- 25- Sakthivel S, Neppolian B, Shankar M, Arabindoo B, Palanichamy M, Murugesan V. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2003; 77(1): 65-82.
- 26- Chakrabarti S, Dutta BK. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of hazardous materials*. 2004; 112(3): 269-78.
- 27- Daneshvar N, Salari D, Khataee A. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2004; 162(2): 317-22.
- 28- Daneshvar N, Salari D, Khataee A. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003; 157(1): 111-6.
- 29- Villaseñor J, Mansilla HD. Effect of temperature on kraft black liquor degradation by ZnO-photoassisted catalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 1996; 93(2): 205-9.

Archive of SID