

حذف رنگزای اسید اورانژ ۷ توسط سامانه ازن زنی / فتوکاتالیستی ارتقا یافته

فرهاد قادری، بیتا آیتی*، حسین گنجی دوست، رسول صراف مأموری

تهران، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، گروه مهندسی محیط زیست

چکیده: در این پژوهش، تصفیه پساب دارای رنگزای آزویی اسید اورانژ ۷ مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به قابلیت پایین فرایند فتوکاتالیستی معمول نسبت به فرایند ازن زنی در تصفیه پساب‌های رنگی و نیز به دلیل توانایی بالای ازن در حذف رنگ، از سامانه ازن زنی / فتوکاتالیستی ارتقا یافته (تثبیت شده - معلق) به وسیله نانوذره‌های TiO_2 برای تصفیه استفاده شد. اثر pH (۳، ۵، ۷ و ۹) و غلظت اولیه (۵، ۳۵ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر) بر راندمان حذف بار آلی در فرایند فتوکاتالیستی و سامانه ازن زنی / فتوکاتالیستی بررسی شد. مقدار بهینه پارامترهای مؤثر بر سامانه ازن زنی / فتوکاتالیستی در تصفیه پساب واقعی، از روش طراحی سطح پاسخ با تابع هدف بیشینه حذف بار آلی برای متغیرهای pH (۵)، توان منبع نور (۱۱۹٫۹W)، میزان ازن تزریقی (۱٫۲ g/h)، غلظت نانوماده (۱۲۸ mg/L) و زمان ماند (۲٫۹۵ روز) به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: آزو، ازن، فتوکاتالیست، سطح پاسخ.

KEY WORDS: Azo; Ozon; Photocatalyst; Response surface.

مقدمه

رنگی شدن منابع آب به دلیل کاهش نفوذ نور در آب، از انجام مناسب فعالیت‌های فتوسنتزی جلوگیری می‌کند [۵]. همچنین وجود ترکیب‌های حلقوی در بیشتر رنگزها، عامل سرطانزایی و سمیت آنها است [۴] بنابراین رنگزها را در دسته آلاینده‌های خطرناک زیست‌محیطی قرار می‌دهند [۶] و تصفیه آنها پیش از تخلیه به محیط غیر قابل انکار است.

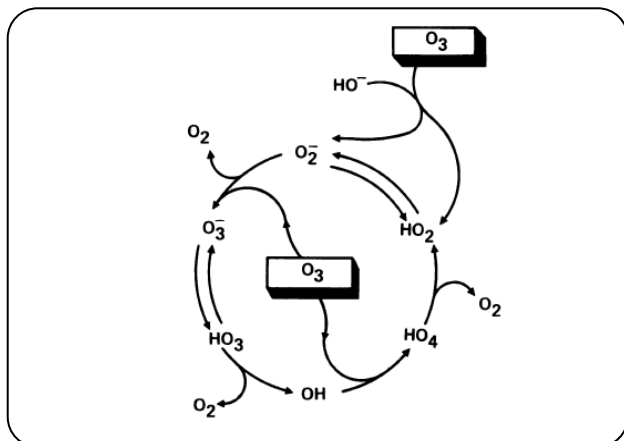
از میان رنگزهای صنعتی گوناگون، اسید اورانژ ۷^(۱) با میزان واردات ۷۵۳۵ تن در سال [۷] یکی از رنگزهای آزویی است که به دلیل مصرف در صنایع نساجی اهمیت زیادی در مباحث زیست محیطی دارد [۸، ۹]. در سال‌های اخیر تصفیه این رنگزها به روش‌های گوناگونی مورد بررسی

رنگزها از جمله ترکیب‌های شیمیایی مورد استفاده در صنعت هستند. بیش از ۱۰۰۰۰۰ نوع رنگز در فرایندهای صنعتی گوناگون تولید می‌شوند که به‌طور عمده در صنایع نساجی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱]. تولید سالانه مواد رنگز در جهان بالغ بر 7×10^5 تن می‌باشد [۲]. ۱ تا ۱۵ درصد مواد رنگز در طی فرایندهای رنگرزی و پرداخت، هدر رفته و به صورت پساب وارد محیط زیست می‌شوند [۳]. ورود پساب‌های رنگی به منابع آبی افزون بر ایجاد ظاهری نامطلوب، قابلیت استفاده از آب در مصارف گوناگون شهری، کشاورزی و صنعتی را کاهش داده و سبب نامناسب شدن محیط برای کاربردهای تفریحی مانند شنا، ماهیگیری و گردشگری می‌شود [۴].

*عهده دار مکاتبات

+E-mail: ayati_bi@modares.ac.ir

(۱) Acid orange 7



شکل ۱ - چگونگی تعامل ازن با ترکیب‌های موجود در آب [۲۰].

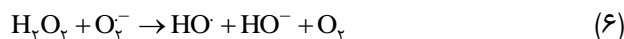
رادیکال هیدروکسیل را دارد. رادیکال هیدروکسیل در صورت استفاده نشدن در فرایندهای اکسایش با ازن موجود در محلول ترکیب شده و به HO_۴ تبدیل می‌شود که این مولکول با از دست دادن اکسیژن، مولکول آب را تولید می‌کند (شکل ۱).

امروزه پژوهش‌های بسیاری در زمینه فرایند فتوکاتالیستی و ازن‌زنی صورت گرفته است. به‌عنوان نمونه، *Alinsafi* و همکاران، تجزیه رنگزهای راکتیو آزوئی و فتالوسیانین فلزی و پساب‌های نساجی دارای همین رنگزها را با نانو ذره‌های TiO_۲ تثبیت شده بر روی صفحه شیشه‌ای و الیاف پشم شیشه بافته نشده در برابر پرتوهای خورشیدی مطالعه کردند [۲۱]. در پژوهش‌های دیگر *Jeon* و همکاران از نانورشته‌های کامپوزیتی PVA/PAAc/TiO_۲/CNTs^(۲) برای تصفیه پساب رنگی دارای CBB^(۳) [۲۲] و *Khanna* و *Shetty* از ساختار نانویی دارای هسته Ag و پوسته TiO_۲ برای تصفیه پساب دارای Acid Yellow 17 در برابر نور خورشید استفاده کردند [۲۳]. *Chen* و *Kuo* تصفیه Acid Orange 10 را با نانوذره‌های TiO_۲ در حضور نور خورشید عبوری از لنز Fresnel [۲۴] و *Giwa* تصفیه پساب دارای Reactive Yellow 81 و Reactive Violet 1 را با نانوکاتالیست TiO_۲ [۲۵] بررسی کردند. همچنین *Wu* و همکاران پساب نساجی دارای یک ماده رنگزای راکتیو [۲۶] و *Chen* و همکاران آب دارای رنگزهای راکتیو Blue 19 و Orange 13 [۲۷] را با ازن‌زنی رنگبری کردند. در راکتور ستونی نیمه پیوسته (SBBCR)^(۴) پس از ازن‌زنی پساب دارای ماده رنگزای Sirius Blue SBRR رنگبری شد [۲۸].

قرار گرفته است. به‌عنوان نمونه از راکتور الکتریکی [۱۰]، فرایند UV/H_۲O_۲ در فتوراکتور حلقوی با جریان پیوسته (ACFP)^(۱) [۱۱]، کاتالیست NaNO_۲/FeCl_۳ [۱۲]، واکنش فتوکاتالیستی Bi_۲TiO_۷ [۱۳] و TiO_۲ اصلاح شده با آهن و کربن [۱۴] و فرایند فتون غیرهمگن با مگنت وانادیوم - تیتانیوم طبیعی [۱۵] در مطالعه‌های پیشین استفاده شده است.

تاکنون حذف رنگ به کمک روش‌های گوناگون فیزیکی، شیمیایی و زیستی مورد مطالعه قرار گرفته است. در این بین، روش‌های فیزیکی مانند رسوب‌دهی مستقیم (لخته سازی)، جداسازی (فرانسیفیه و اسمز معکوس) و جذب سطحی با کربن فعال منجر به حذف و تخریب مولکول آلاینده نمی‌شوند و فقط آن را از یک محیط به محیط دیگر انتقال می‌دهند [۱۶]. روش‌های زیستی نیز به دلیل سمیت و سخت تجزیه‌پذیر بودن رنگزهای حلقوی راندمان مناسبی نداشته‌اند. مطالعه‌های آزمایشگاهی نشان داده که پساب رنگی سخت تجزیه‌پذیر را می‌توان با فرایندهای اکسایش پیشرفته از جمله فتوکاتالیستی و ازن‌زنی رنگ‌زدایی و تصفیه کرد [۱۷].

در فرایند فتوکاتالیستی معمول، مولکول‌های آب با حفره‌های موجود و مولکول‌های اکسیژن با الکترون‌های تولیدی طبق معادله‌های (۱) تا (۶) واکنش می‌دهند. رادیکال آنیون سوپر اکسید به دست آمده از واکنش (۲) طی معادله (۴) با پروتون موجود در محیط واکنش داده و HO_۲ تولید می‌کند که طی معادله‌های (۵) و (۶) منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود [۱۸، ۱۹].



در فرایند ازن‌زنی، پس از واکنش ازن با آنیون هیدروکسیل، O_۲⁻ به دست آمده، الکترون اضافی خود را به سایر مولکول‌های ازن موجود در محیط داده و O_۳⁻ تولید می‌شود. آنیون ازن در فرایندی برگشت‌پذیر به HO_۲ تبدیل می‌شود که توانایی تولید

(۱) Annular continuous-flow photoreactor

(۲) Poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid)/titanium(IV) oxide/carbon nanotubes

(۳) Coomassie brilliant blue R-250

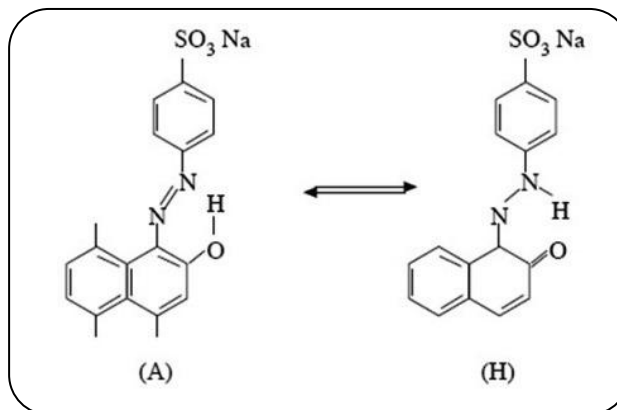
(۴) Semi-batch bubble column reactor

$K_2Cr_2O_7$ (فراورده‌ی شرکت Merck آلمان)، Ag_2SO_4 (فراورده‌ی شرکت Merck آلمان)، H_2SO_4 (با خلوص ۹۸ درصد، فراورده‌ی شرکت داکتر مجلی ایران)، KHP (فراورده‌ی شرکت Hach آمریکا) برای اندازه‌گیری COD و NaOH و HCl (فراورده‌ی شرکت Merck آلمان) برای تنظیم pH استفاده شدند. KI (فراورده‌ی شرکت Merck آلمان) برای تخریب ازن خروجی از سامانه و سیلیکاژل (فراورده‌ی شرکت سیلیکای درخشان ایران) برای خشک کردن گاز ورودی به دستگاه آنالیز کننده ازن از دیگر مواد مورد استفاده بودند. پساب واقعی نیز از صنعت نساجی لاله مهرگان قم تأمین شد.

دستگاه تولید کننده ازن با نام تجاری ARDA (مدل COG-5S ساخت کشور فرانسه)، اسپکتروفومتر (ساخت شرکت Cary مدل 50 Conc برای تعیین غلظت رنگزا، COD و جذب نور در محلول در طول موج‌های گوناگون)، COD راکتور (فراورده‌ی شرکت Hach برای اندازه‌گیری COD)، pH متر (دستگاه Metrohm مدل ۶۹۱ برای اندازه‌گیری pH)، روتامتر (ساخت شرکت Fischer porter آلمان با ظرفیت بیشینه ۱ L/min برای اندازه‌گیری شدت جریان گاز ازن و اکسیژن) و رگلاتور (ساخت شرکت Zinser برای تنظیم فشار)، حمام اولتراسونیک (مدل Fungilab UE-6SFD برای پخش نانو ذره‌ها در فاز مایع قبل از پوشش‌دهی بر سطوح آکنه‌ها)، همزن (ساخت شرکت IKA آلمان جهت ایجاد اختلاط)، لامپ UV-A، ۱۲۰ وات (ساخت شرکت Narva برای فعال سازی نانو مواد)، پمپ هوا (با نام تجاری Atinan A6500 برای هوادهی سامانه) و پمپ غلتکی (ساخت شرکت Heidolph مدل PD-5001 برای چرخش آب) تجهیزهای اصلی مورد استفاده بودند.

روش کار

در این مطالعه از یک راکتور از جنس پلکسی گلاس به حجم کلی و مفید به ترتیب ۳٫۸ و ۲٫۶ لیتر و اندازه‌های داخلی $10 \times 15 \text{ cm}^2$ استفاده شد (شکل ۳). در بخش ازن‌زنی، گاز ازن توسط دستگاه تولید کننده ازن تولید و پس از پخش در راکتور، از محلول ۲٪ KI عبور داده می‌شد. در بخش فتوکاتالیستی، از ۱۵ قطعه دایروی شکل از جنس پلکسی گلاس به ضخامت ۱ و قطر ۲۰ میلی‌متر به عنوان آکنه (که در محتوای راکتور معلق بودند) برای پوشش‌دهی نانو ذره‌های TiO_2 استفاده شد. بدین منظور، مقدار 1010 g/m^2 چسب اپوکسی HEC-8^(۱) به وسیله یک تیغه فلزی صاف روی تمام سطح پلکسی گلاس پخش و حجمی



شکل ۲- ساختار شیمیایی اسید اورانژ ۷ در محیط آبی (A) حالت آزیومی (H) حالت هیدراته [۹].

از آنجا که ازن به سرعت رنگ‌های محلول در آب را حذف کرده ولی معایبی مانند بوی شدید، هزینه بالا و نیمه عمر کوتاه دارد [۲۹] و تصفیه فتوکاتالیستی معمول پساب رنگی نیز با وجود اقتصادی بودن با مشکل‌های اجرایی مانند جلوگیری رنگ از رسیدن نور به فتوکاتالیست در حجم‌های زیاد رو به رو است [۳۰]؛ بنابراین هدف اصلی از انجام این پژوهش، پیشنهاد روشی مناسب در کاهش نقاط ضعف دو فرایند و استفاده از قابلیت‌های آنها در تصفیه پساب رنگی دارای ماده رنگزای اسید اورانژ ۷ است. همچنین برای اولین بار برای رفع عیب اصلی سامانه‌های فتوکاتالیستی دوغابی (جداسازی نانو مواد قبل از مراحل تصفیه بعدی یا تخلیه در محیط) و بهبود راندمان پایین‌تر سامانه‌های تثبیت شده از فرایند ارتقا یافته با کاربرد همزمان دو روش به صورت تثبیت شده - معلق استفاده شد.

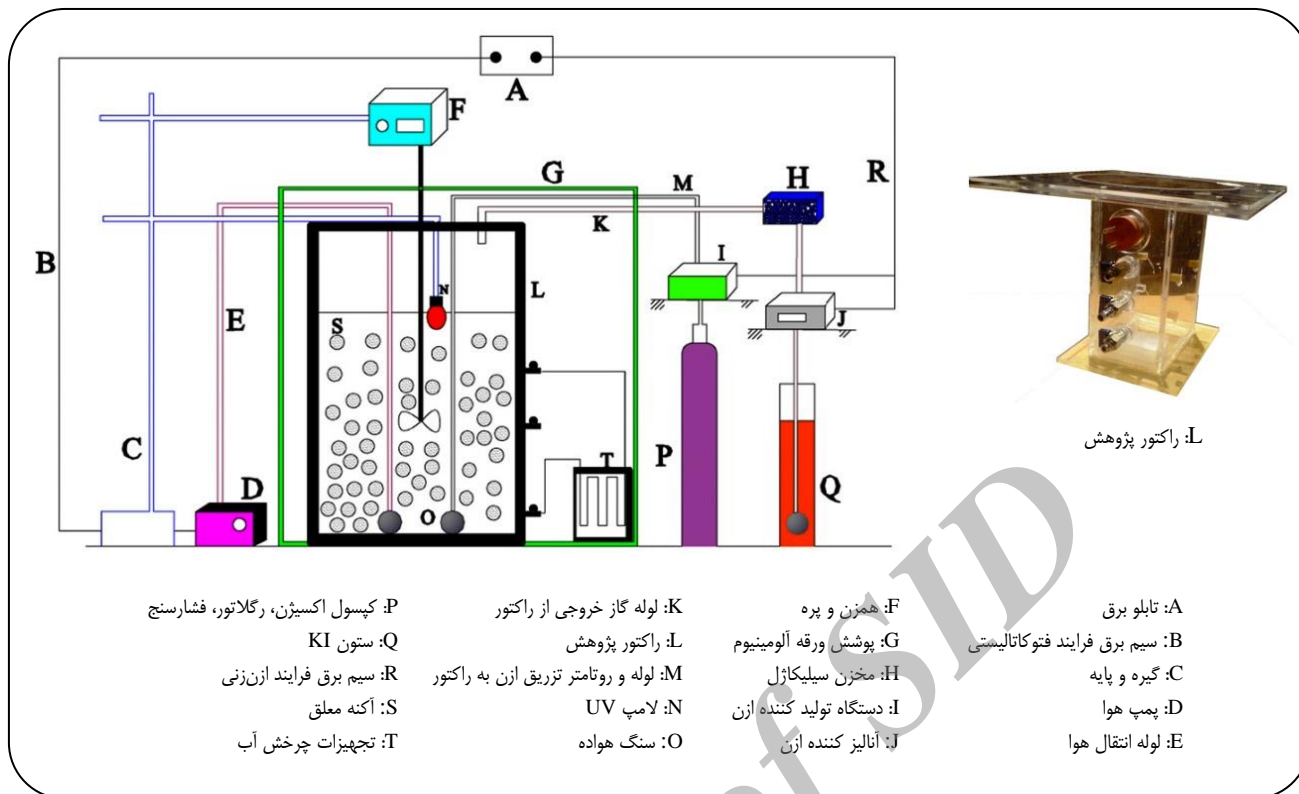
بخش تجربی

مواد و تجهیزات

محلول رنگی مورد استفاده از ترکیب آب مقطر و اسید اورانژ ۷ (فراورده‌ی شرکت Merck آلمان) تهیه و در بازه‌ی غلظت ۵-۵۰ mg/L استفاده شد. اسید اورانژ ۷ با فرمول مولکولی $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ دارای یک گروه آزو (N=N) و عامل کمک رنگی $NaSO_3$ دارای بیشترین میزان جذب در طول موج ۴۸۵ نانومتر می‌باشد که دو صورت ساختار شیمیایی آن در محیط آبی در شکل ۲ ارایه شده است.

در این پژوهش از نانو ذره‌های TiO_2 (P25) (فراورده‌ی شرکت Degussa آلمان)، $HgSO_4$ (فراورده‌ی شرکت BDH انگلستان)،

(1) Epoxy adhesive HEC-8



شکل ۳- سامانه مورد استفاده در پژوهش.

شایان ذکر اینکه کلیه آزمایش‌ها در دمای محیط آزمایشگاه (۲۲ درجه سلسیوس) انجام گرفت و در آزمایش‌های بررسی یک عامل در زمان (OFAT)^(۱) پارامترهای غلظت رنگزا و COD سه بار تکرار شدند به گونه‌ای که انحراف معیار نسبی (R.S.D)^(۲) یک درصد به دست آمد که بیانگر تکرارپذیری آزمایش‌ها بود.

پس از انجام بخش آزمایشگاهی، از آزمون t مستقل^(۳) برای مقایسه فرایندهای ازن زنی و فتوکاتالیستی و از مدل درجه دوم (Quadratic) طراحی آزمایش سطح پاسخ (RSM) برای تعیین سطوح بهینه متغیرهای مؤثر در حذف رنگزا و بار آلی استفاده شد. متغیرها و مقدارهای سطوح هر عامل برای طراحی آزمایش‌های پژوهش در جدول ۱ ارایه شده است.

برای صحت سنجی نتیجه‌های طراحی آزمایش از آزمایش‌های OFAT استفاده شد. در این آزمایش‌ها، اثر پارامترهای pH و غلظت آلاینده بر راندمان حذف رنگزا و COD در فرایندهای فتوکاتالیستی تثبیت شده - معلق (که پس از این فرایند فتوکاتالیستی نامیده می‌شود) و ازن زنی بررسی شد (جدول ۲).

از سوسپانسیون یکنواخت TiO_2 با غلظت 2 g/L بر روی آن ریخته شد. با توجه به آب دوست بودن چسب پس از تبخیر آب، 20 g/m^2 نانو ماده به سطح آکنه چسبیدند. پس از مرحله خشک شدن، آکنه‌ها با آب شسته شدند تا مقدار نانو مواد بسیار کمی که پوشش داده نشده بودند از سطح آن‌ها زدوده شوند.

برای انجام آزمایش‌ها، پس از تعیین میزان جذب بیشینه رنگزا و تعیین رابطه میان میزان جذب و غلظت رنگزا، از معادله (۷) برای بررسی میزان حذف رنگزا (به‌عنوان پارامتر اصلی) استفاده شد که A_1 و A_2 به ترتیب غلظت نمونه اولیه و تصفیه شده است.

$$\text{حذف رنگزا (\%)} = \left(\frac{A_1 - A_2}{A_1} \right) \times 100 \quad (7)$$

از آنجا که حذف رنگزا به معنی تجزیه کامل ترکیب‌های حلقوی میانی و حذف کامل بار آلی نیست، حذف COD (دستورالعمل 5220 D [۳۱]) نیز برای اطمینان از مناسب بودن محلول برای تخلیه به محیط مورد بررسی قرار گرفت. نکته

(1) One Factor At Time

(2) Relative Standard Deviation

(3) Independent t test

جدول ۱- متغیرها و مقدارهای سطح‌های هر عامل برای طراحی آزمایش‌های پساب سنتزی.

فرایند	pH			غلظت رنگزا (mg/L)			ازن تزریقی (g/h)			توان منبع نوری (W)			غلظت نانو ماده (mg/L)			زمان ماند (h)		
	+۱	۰	-۱	+۱	۰	-۱	+۱	۰	-۱	+۱	۰	-۱	+۱	۰	-۱	+۱	۰	-۱
سطوح روش RSM	۹	۷	۵	۳۵	۴۲٫۵	۵۰	-	-	-	۱	۰٫۷۵	۰٫۵	-	-	-	-	-	-
ازن زنی	۹	۷	۵	۳۵	۴۲٫۵	۵۰	-	-	-	۱	۰٫۷۵	۰٫۵	-	-	-	-	-	-
فتوکاتالیستی	۹	۷	۵	۳۵	۴۲٫۵	۵۰	-	-	-	۱	۰٫۷۵	۰٫۵	-	-	-	-	-	-
ازن زنی / فتوکاتالیستی	۹	۷	۵	۳۵	۴۲٫۵	۵۰	-	-	-	۱	۰٫۷۵	۰٫۵	-	-	-	-	-	-

جدول ۲- ویژگی‌های فرایندها در آزمایش‌های OFAT.

پارامتر	میزان
حالت بهره‌برداری	ناپایسته ^(۱)
زمان ماند	تا حذف کامل رنگزا
pH	۳، ۵، ۷ و ۹
غلظت رنگزا (mg/L)	۵۰، ۳۵، ۵
COD اولیه (mg/L)	۵۸/۸، ۳۶/۵، ۷
میزان ازن تزریقی (gr/hr)	۱/۲، ۰/۷۵

(^۱) Batch

فتوکاتالیستی و ازن زنی/فتوکاتالیستی بر اساس نتیجه‌های طراحی آزمایش‌های ارایه شده است. از آنجا که حذف رنگزا در سامانه ازن زنی/فتوکاتالیستی فقط توسط ازن صورت می‌گیرد، سطح‌های بهینه فرایندهای ازن زنی و ازن زنی/فتوکاتالیستی همانند است.

در این پژوهش برای تجزیه و تحلیل بهتر نتیجه‌ها، از روش سطح پاسخ استفاده شد که جدول ۴ آنالیز واریانس عامل‌های اصلی را برای تمامی فرایندها در هر یک از دو پاسخ (راندمان حذف رنگزا و بار آلی) نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود، در فرایند ازن زنی اثر pH، غلظت اولیه رنگزا، زمان ماند، مقدار ازن تزریقی و در فرایند فتوکاتالیستی اثر pH، غلظت اولیه رنگزا، زمان ماند، غلظت نانوماده و توان منبع نوری در حذف رنگزا و بار آلی معنی‌دار هستند. همچنین در سامانه ازن زنی/فتوکاتالیستی در حذف رنگزا همان پارامترهای مؤثر بر فرایند ازن زنی مطرح هستند در حالی که در حذف بار آلی اثر pH، غلظت اولیه رنگزا، زمان ماند، مقدار ازن تزریقی، غلظت نانوماده و توان منبع نوری معنی‌دار می‌باشند. با توجه به استفاده از ازن برای حذف رنگزا در سامانه تلفیقی، کمیت‌های جدول آنالیز واریانس برای این متغیر وابسته در فرایندهای ازن زنی و ازن زنی/فتوکاتالیستی همانند است.

در پایان سطح‌های +۱ و -۱ برای متغیرهای pH (۵ و ۹)، ازن تزریقی (۰٫۵ و ۱g/h)، غلظت نانوماده (۱۲۸ و ۱۹۱mg/L)، توان منبع نوری (۱۲۸ و ۱۹۱W) و زمان ماند (۲ و ۵ روز) در فرایند منتخب پژوهش از روش سطح پاسخ برای پساب واقعی در نظر گرفته و فرایند بهینه شد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی کیفیت پوشش دهی

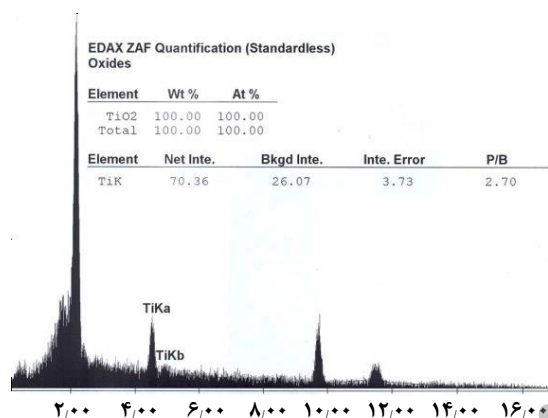
برای اطمینان از مناسب بودن پوشش به دست آمده، تصویرهای گوناگون SEM و آنالیز EDX گرفته شد که نمونه‌ای از آن در شکل ۴ ارایه شده است. تصویر SEM، سطح پوشیده شده نانو ذره‌های غیر آگلومره را نشان می‌دهد به گونه‌ای که ذره علامت گذاری شده بر روی تصویر دارای اندازه ۵۸ nm می‌باشد. نتیجه آنالیز EDX نیز وجود ترکیبی غیر از نانو ذره را نمی‌کند و نشان دهنده پوشش کامل سطح با نانو ذره‌ها است.

تعیین مقدارهای بهینه متغیرها و تحلیل آماری نتیجه‌ها

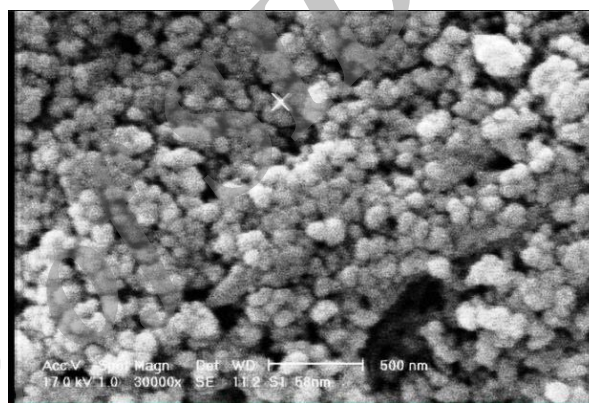
در جدول ۳، سطوح بهینه عامل‌های مؤثر بر فرایندهای ازن زنی،

جدول ۳- سطح‌های بهینه عامل‌های مؤثر بر فرایندهای پژوهش.

پاسخ	فرایند / عوامل مؤثر	pH	غلظت اولیه رنگزا (mg/L)	مقدار ازن تزریقی (g/h)	غلظت نانوماده (mg/L)	توان منبع نوری (W)
حذف رنگزا	ازن زنی	۹	۵۰	۱٫۲	-	-
	فتوکاتالیستی	۳	۵۰	-	۱۲۸	۱۹۹٫۹۹
	ازن زنی / فتوکاتالیستی	۹	۵۰	۱٫۲	-	-
حذف بار آلی	ازن زنی	۹	۵۰	۱٫۲	-	-
	فتوکاتالیستی	۳	۵۰	-	۱۲۸	۱۱۹٫۹۷
	ازن زنی / فتوکاتالیستی	۵	۴۹٫۹۵	۱٫۲	۱۲۸٫۵۹	۱۲۰



(ب)



(الف)

شکل ۴- بررسی کیفیت پوشش دهی الف: تصویر SEM، ب: آنالیز EDAX.

بررسی اثر pH

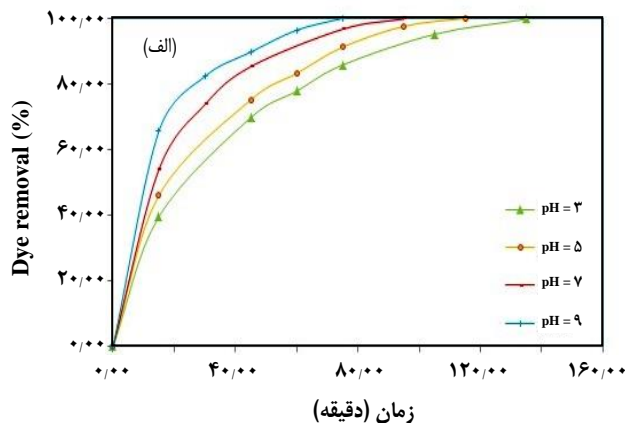
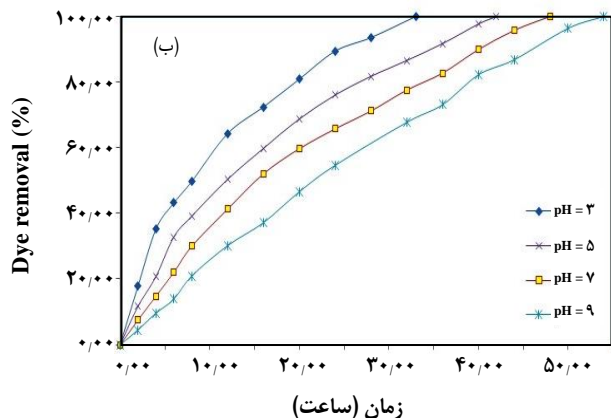
بر اساس نتیجه‌های طراحی آزمایش، با افزایش pH راندمان حذف ماده رنگزا در فرایند فتوکاتالیستی کاهش و در فرایند ازن زنی افزایش می‌یابد که با آزمایش OFAT صحت سنجی شد (شکل ۵). همان گونه که دیده می‌شود، راندمان حذف رنگزا در فرایند ازن زنی در pH های ۳، ۵، ۷ و ۹ به ترتیب در زمان‌های ۱۳۵، ۱۱۵، ۹۵ و ۷۵ دقیقه به ۱۰۰ درصد رسیده در حالی که در فرایند فتوکاتالیستی در این pH ها پس از ۳۳ ساعت به ترتیب ۱۰۰، ۸۶، ۷۷ و ۶۷ درصد از رنگزا حذف شده است.

تأثیر مثبت pH قلیایی بر افزایش راندمان تصفیه پساب‌های رنگی و نساجی با ازن زنی در پژوهش‌های پیشین نیز گزارش شده است [۲۷، ۲۸، ۳۲] زیرا نیمه عمر مولکول ازن در محدوده بازی کمتر بوده و افزایش نرخ تجزیه این مولکول و تولید رادیکال

هیدروکسیل در pH های قلیایی رخ می‌دهد در حالی که در pH های اسیدی، مولکول ازن آلاینده را به‌طور مستقیم اکسید می‌کند [۳۳]. در فرایند فتوکاتالیستی نیز اثر pH و رفتار آمفوتری TiO_2 به دلیل نیروهای الکترواستاتیکی بین نانوماده و فتوکاتالیست، سبب ضعیف شدن توان اکسیدی حفره‌های تولیدی در شرایط بازی و تولید فراورده‌های میانی متفاوت در pH های گوناگون می‌شود [۱۸]. در شبکه TiO_2 ، اتم تیتانیوم سطحی با هیدرات‌های اولیه در محیط آبی عامل‌دار شده و به صورت $>Ti-OH$ در سطح شبکه نانومواد قرار می‌گیرد [۳۴]. نقطه بی‌باری الکتریکی برای TiO_2 در pH معادل ۵/۹ گزارش شده است [۳۵]. در واکنش‌های (۸) و (۹)، pH محلول بر اساس نقطه بی‌باری الکتریکی بر چگونگی یونی شدن سطح TiO_2 تأثیر می‌گذارد و باعث رفتار آمفوتری نانوماده TiO_2 در شرایط گوناگون می‌شود [۱۸].

جدول ۴- آنالیز واریانس فرایندهای پژوهش.

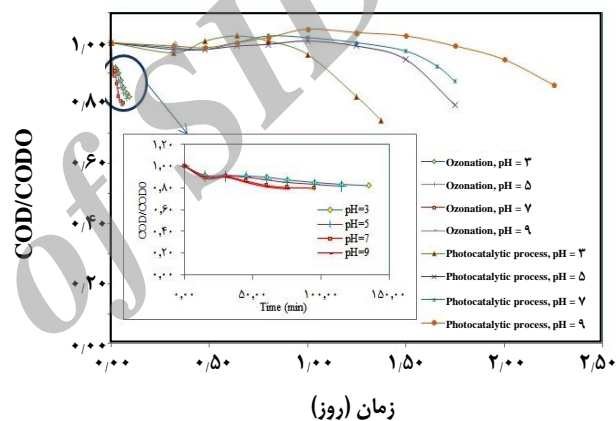
کمیته	پایخ	فرایند / عوامل موثر	pH	غلظت اولیه رنگزا	مقدار ازن تزریقی	غلظت نانوماده	توان منبع نوری	زمان ماند	خطا / سایر عوامل
Sum of Square	حذف رنگزا	ازن زنی	۱۸۹۳٫۲۳	۵۹۲٫۰۰	۳۵۹۳٫۸۸	-	-	۸۶۲۶٫۰۴	۱۴۶۵٫۱۸
	حذف بار آلی	فتوکاتالیستی	۳۹۸۵٫۳۳	۱۱۳۹٫۵۲	-	۱۰۷۰٫۷۲	۲۳۷۷٫۷۷	۹۰۷۰٫۹۴	۳۹۸۶٫۱۰
		ازن زنی / فتوکاتالیستی	۱۸۹۳٫۲۳	۵۹۲٫۰۰	۳۵۹۳٫۸۸	-	-	-	۸۶۲۶٫۰۴
Mean Square	حذف رنگزا	ازن زنی	۶۵۴٫۳	۱۸۹٫۸۴	۱۱۴۲٫۰۲	-	-	۱۸۷۲٫۶۷	۳۶۲٫۲۹
	حذف بار آلی	فتوکاتالیستی	۲۴۵۳٫۸۱	۱۵۰۵٫۷۳	-	۴۷۴٫۲۶	۷۸۳٫۷۲	۳۸۱۸٫۳۴	۲۳۲۲٫۲۴
		ازن زنی / فتوکاتالیستی	۵۹۶٫۱۴	۶۳۳٫۲۳	۹۴۳٫۲۲	۵۱٫۳۶	۳۶۹٫۲۲	۱۹۷۲٫۹۵	۵۹۵٫۶۷
F Value	حذف رنگزا	ازن زنی	۱۸۹۳٫۲۳	۵۹۲٫۰۰	۳۵۹۳٫۸۸	-	-	۸۶۲۶٫۰۴	۹۷٫۶۸
	حذف بار آلی	فتوکاتالیستی	۳۹۸۵٫۳۳	۱۱۳۹٫۵۲	-	۱۰۷۰٫۷۲	۲۳۷۷٫۷۷	۹۰۷۰٫۹۴	۱۳۷٫۴۵
		ازن زنی / فتوکاتالیستی	۱۸۹۳٫۲۳	۵۹۲٫۰۰	۳۵۹۳٫۸۸	-	-	-	۹۷٫۶۸
P Value	حذف رنگزا	ازن زنی	۱۹٫۳۸	۶٫۰۶	۳۶٫۷۹	-	-	۸۸٫۳۱	-
	حذف بار آلی	فتوکاتالیستی	۲۸٫۹۹	۸٫۲۹	۷٫۷۹	۱۷٫۳۰	۶۵٫۹۹	۱۷٫۳۰	-
		ازن زنی / فتوکاتالیستی	۱۹٫۳۸	۶٫۰۶	۳۶٫۷۹	-	-	-	۸۸٫۳۱
P Value	حذف رنگزا	ازن زنی	۰٫۰۰۰۵	۰٫۰۲۶۴	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۰۹۲	۰٫۰۰۰۳	۰٫۰۰۰۱	-
	حذف بار آلی	فتوکاتالیستی	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۰۷۴	-	۰٫۰۰۹۲	۰٫۰۰۰۳	۰٫۰۰۰۱	-
		ازن زنی / فتوکاتالیستی	۰٫۰۰۰۵	۰٫۰۲۶۴	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۰۹۲	۰٫۰۰۰۳	۰٫۰۰۰۱	-
P Value	حذف رنگزا	ازن زنی	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۱۳۴	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۰۰۱	-
	حذف بار آلی	فتوکاتالیستی	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۰۰۲	-	۰٫۰۲۱۳	۰٫۰۰۴	۰٫۰۰۰۱	-
		ازن زنی / فتوکاتالیستی	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۱۴۳	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۰۰۱



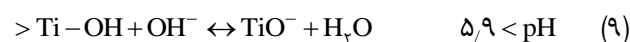
شکل ۵ - اثر pH بر راندمان حذف رنگزا در فرایندهای الف: از نرنی و ب: فتوکاتالیستی ($O_3 = 1/2 \text{ g/h}$, $[TiO_2] = 128 \text{ mg/L}$, $C = 50 \text{ mg/L}$).

که دافعه الکترواستاتیک بین سطح نانو ماده و آلاینده، منجر به کاهش راندمان تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده در این شرایط می‌شود [۳۶]. به‌طور همانند طبق نتیجه‌های طراحی آزمایش، فرایند از نرنی در محدوده بازی و فرایند فتوکاتالیستی در محدوده اسیدی، راندمان حذف بار آلی بیشتری دارند که آزمایش OFAT طبق شکل ۶ نتیجه‌های همانندی دارد.

بر اساس نتیجه‌های به دست آمده در pHهای گوناگون، فرایند از نرنی برای حذف رنگزا مناسب‌تر از فرایند فتوکاتالیستی است. همچنین قابلیت رنگبری فرایندهای از نرنی و فتوکاتالیستی در pHهای گوناگون بسیار بهتر از توانایی آن‌ها در حذف COD است. با توجه به نقش پیوندهای کروموفور^(۱) از جمله پیوند $N=N$ آزو به عنوان عامل رنگ [۲۸] و تجزیه سریع آن در pHهای بازی و اسیدی، حذف رنگ راندمان مناسب‌تری نسبت به حذف بار آلی دارد. زیرا در حذف بار آلی بایستی تمامی پیوندهای ساختار مولکول از جمله حلقه‌های بنزنی شکسته شوند. با توجه به ساختار حلقوی ماده رنگزای اسید اورانژ ۷، بسته به نوع و قدرت اکسید کننده و فراورده‌های میانی، راندمان حذف COD و رنگزا تغییر می‌کند [۳۷] که دلیل تفاوت فرایندهای از نرنی و فتوکاتالیستی می‌باشد. در پژوهش‌های پیشین بر روی اثر از نرنی بر ترکیب‌های حلقوی مطالعه شده [۳۲، ۳۸، ۳۹] تصفیه پساب نساجی با از نرنی همزمان با حذف ۸۶ تا ۹۶ درصد رنگزا، ۳۳ تا ۳۹ درصد حذف COD گزارش شده است [۳۲]. نکته شایان ذکر اینکه از نرنی تمایل و توانایی بیشتری در حذف پیوندهای کروموفور دارد [۲۸].

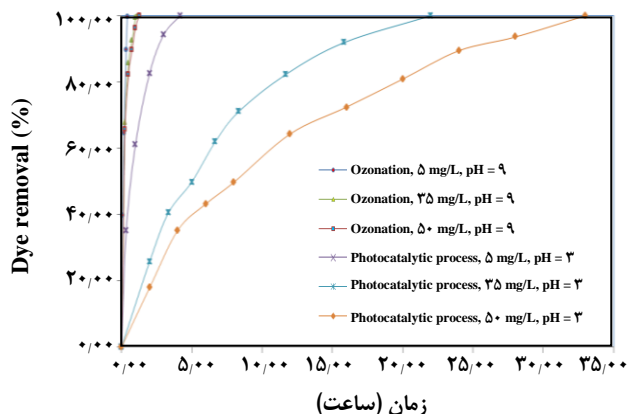


شکل ۶ - اثر pH بر حذف بار آلی با فرایندهای از نرنی و فتوکاتالیستی ($O_3 = 1/2 \text{ g/h}$, $[TiO_2] = 128 \text{ mg/L}$, $C = 50 \text{ mg/L}$).

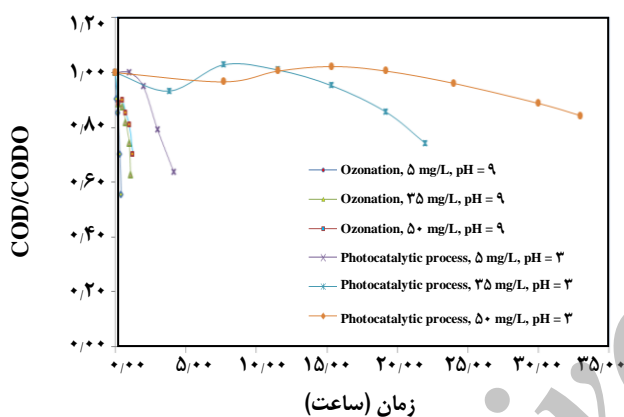


در شرایط اسیدی سطح فتوکاتالیست TiO_2 با دریافت پروتون موجود در محیط دارای بار مثبت شده که این مسئله باعث ایجاد جاذبه الکترواستاتیکی بین آلاینده (اسید اورانژ در محیط آبی با از دست دادن Na^+ دارای بار منفی می‌شود) و سطح نانوماده TiO_2 می‌شود و چون حفره تولیدی در فرایند فتوکاتالیستی به طور مستقیم باعث اکسایش رنگزای اسید اورانژ ۷ می‌شود، بنابراین جاذبه الکترواستاتیکی در محیط اسیدی افزایش راندمان تصفیه رنگزا را به همراه دارد اما در pHهای بالاتر از ۵/۹، سطح TiO_2 ، یون هیدروکسیل را جذب کرده و دارای بار سطحی منفی می‌شود

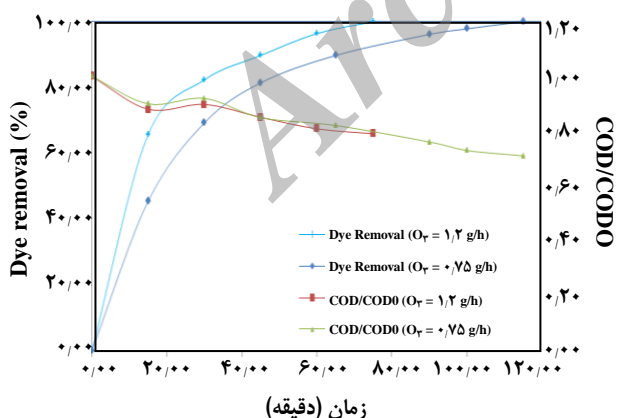
(۱) Chromophores



شکل ۷- اثر غلظت اولیه رنگزا بر راندمان حذف رنگزا در فرایندهای ازن‌زنی و فتوکاتالیستی ($O_3=1/2g/h$, $[TiO_2]=128 mg/L$, $C=50 mg/L$).



شکل ۸- اثر غلظت اولیه بر حذف بار آلی با فرایندهای ازن‌زنی و فتوکاتالیستی ($O_3=1/2g/h$, $[TiO_2]=128 mg/L$, $pH_{photocatalytic}=3$, $pH_{ozonation}=9$).



شکل ۹- اثر مقدار ازن تزریقی بر راندمان حذف رنگزا و بار آلی ($C=50 mg/L$, $pH=9$).

بررسی اثر غلظت اولیه رنگزا

بر اساس نتیجه‌های طراحی آزمایش با افزایش غلظت اولیه فرایندهای فتوکاتالیستی و ازن‌زنی راندمان حذف رنگزا کاهش می‌یابد. برای بررسی صحت نتیجه‌ها، آزمایش OFAT برای فرایندهای ازن‌زنی و فتوکاتالیستی به ترتیب در pHهای ۳ و ۹ انجام شد (شکل ۷). در پژوهش بر روی تصفیه رنگزای دایرکت بلو (۱) (۷۱) با ازن [۲۸] و اسید اورانژ ۲۰ توسط فرایند فتوکاتالیستی [۱۸] نیز نتیجه‌های همانندی گزارش شده است. در این پژوهش با توجه به افزایش غلظت آلاینده و ثابت بودن میزان اکساینده، نسبت اکساینده به آلاینده کاهش یافته و بنابراین با افزایش غلظت آلاینده، کاهش راندمان حذف رنگزا دیده می‌شود. همچنین کاهش عبور نور به دلیل حضور بیشتر مولکول‌های ماده رنگزا با افزایش غلظت می‌تواند یکی از علت‌های کاهش راندمان فرایند فتوکاتالیستی باشد.

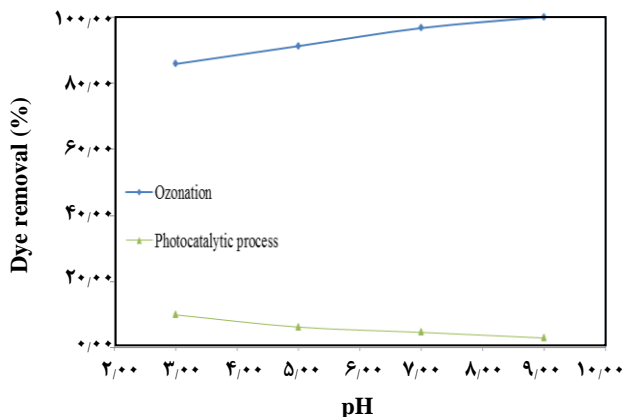
بنا بر نتیجه‌های طراحی آزمایش حذف بار آلی، کارایی هر دو فرایند با افزایش غلظت اولیه نیز کاهش یافت که برای بررسی بیشتر، از آزمایش OFAT استفاده شد (شکل ۸).

بر اساس نتیجه‌های به دست آمده، در غلظت‌های اولیه گوناگون راندمان حذف رنگزا بسیار بالاتر از راندمان حذف بار آلی بود. همان‌گونه که در شکل‌های ۷ و ۸ دیده می‌شود، زمان لازم برای حذف کامل رنگزا با غلظت‌های ۵، ۳۵ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر در فرایند ازن‌زنی به ترتیب ۲۵، ۶۵ و ۷۵ دقیقه می‌باشد درحالی که میزان بار آلی حذف شده در این مدت ۴۴، ۳۷ و ۳۰ درصد می‌باشد. در فرایند فتوکاتالیستی نیز در این غلظت‌ها، مدت زمان حذف رنگزا به ترتیب ۴/۱۷، ۲۲ و ۳۳ ساعت و میزان بار آلی حذف شده در این مدت ۳۷، ۲۵، ۱۵ درصد است. با توجه به نتیجه‌ها، میانگین رنگزای حذف شده در واحد زمان در شرایط بهینه برای فرایندهای ازن‌زنی و فتوکاتالیستی به ترتیب ۱۰۴ و ۳/۹۳ میلی‌گرم بر ساعت به دست آمد.

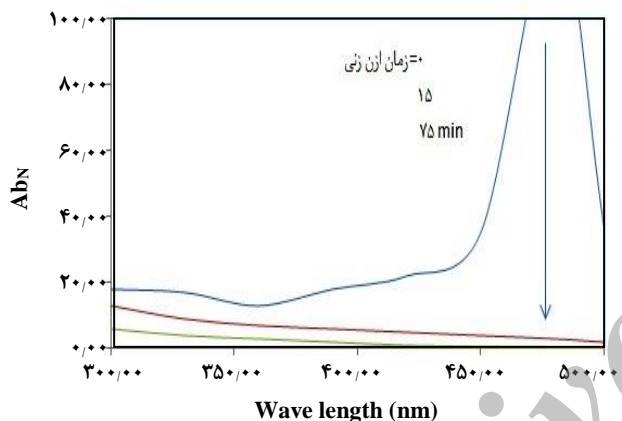
بررسی اثر مقدار ازن تزریقی

طبق طراحی آزمایش صورت گرفته، با افزایش مقدار ازن تزریقی راندمان حذف رنگزا و بار آلی در فرایند ازن‌زنی افزایش می‌یابد که برای بررسی صحت موضوع، آزمایش OFAT در دو مقدار ازن انجام شد (شکل ۹). همان‌گونه که انتظار می‌رفت، با افزایش مقدار ازن تزریقی راندمان فرایند ازن‌زنی بهبود یافت

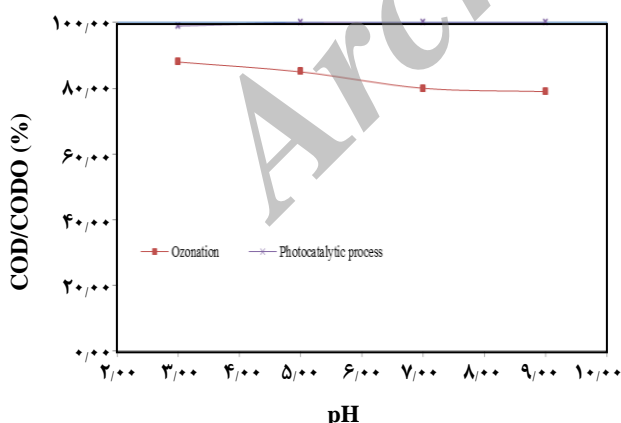
(۱) Direct Blue 71



شکل ۱۰- راندمان فرایندهای ازن زنی و فتوکاتالیستی در حذف رنگزا (O₃=۱/۲g/h, [TiO₂]=۱۲۸mg/L, t=۷۵ min, C=۵۰mg/L)



شکل ۱۱- اثر ازن زنی بر میزان نور جذبی محلول در بازه ۳۰۰-۵۰۰nm (O₃=۱/۲g/h, C=۵۰mg/L, pH=۳)



شکل ۱۲- راندمان فرایندهای ازن زنی و فتوکاتالیستی در حذف بار آلی (O₃=۱/۲g/h, [TiO₂]=۱۲۸mg/L, t=۷۵ min, C=۵۰mg/L)

و راندمان ۱۰۰ درصد برای غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر از رنگزا در هنگام تزریق ۱/۲ و ۰/۷۵ گرم بر ساعت ازن به ترتیب پس از ۱۱۵ و ۷۵ دقیقه به دست آمد.

انتخاب فرایند مناسب برای حذف رنگزا

در شکل ۱۰ راندمان فرایندهای ازن زنی و فتوکاتالیستی در حذف رنگزا برای محلول با غلظت رنگزای ۵۰ میلی گرم بر لیتر و pHهای گوناگون پس از گذشت ۷۵ دقیقه (زمان لازم برای رنگبری با ازن زنی در pH=۹) ارایه شده است. همان گونه که دیده می شود، با اختلاف بسیار زیاد راندمان حذف رنگزا در فرایند ازن زنی مناسب تر از فرایند فتوکاتالیستی است. طبق آزمون t مستقل^(۱) نیز اختلاف شرایط بهینه این دو فرایند برای پاسخ حذف رنگزا معنی دار است (p=۰/۰۰۲).

نتیجه های بررسی تاثیر ازن بر میزان نور جذبی در شکل ۱۱ ارایه شده است.

همان گونه که دیده می شود، در بازه ۴۵۰-۵۰۰nm (که پیوند آزوبی بیشترین جذب را دارد)، افت ارتفاع منحنی جذب بسیار زیاد است در حالی که در بازه های دیگر کمتر می باشد. این مطلب توانایی بالای ازن در شکستن پیوند آزوبی نسبت به سایر پیوندهای موجود در ساختار رنگزا را نشان می دهد. در نتیجه با توجه به کاهش ۱۰۰ درصدی میزان نور جذبی پس از ۷۵ دقیقه ازن زنی و عبور کامل نور از آب، راندمان فرایند فتوکاتالیستی در حذف بار آلی بهبود پیدا می کند که می تواند در تصفیه پساب رنگی استفاده شود.

انتخاب فرایند مناسب برای حذف بار آلی

در شکل ۱۲، راندمان فرایندهای ازن زنی و فتوکاتالیستی در حذف بار آلی محلول ۵۰ میلی گرم بر لیتر رنگزا با pHهای گوناگون پس از گذشت ۷۵ دقیقه ارایه شده است. با توجه به نتیجه های آزمون t مستقل (معنی دار نبودن اختلاف شرایط بهینه این دو فرایند در حذف بار آلی با مقدار p=۰/۹۸) و اطلاعات آزمایشگاهی (اختلاف کم راندمان حذف بار آلی و تفاوت زیاد راندمان حذف رنگزا در دو فرایند)، سامانه تلفیقی ازن زنی/فتوکاتالیستی برای تصفیه پساب رنگی پیشنهاد می شود.

انتخاب فرایند مناسب برای تصفیه پساب رنگی

با توجه به نتیجه های به دست آمده و توانایی فرایند ازن زنی در حذف رنگ و بهبود راندمان فرایند فتوکاتالیستی در حذف

(۱) Independent t test

جدول ۵ - آنالیز واریانس راندمان حذف بار آلی پساب واقعی با فرایند ازن زنی/فتوکاتالیستی.

کمیت / متغیر	pH	مقدار ازن تزریقی	غلظت نانوماده	توان منبع نوری	زمان ماند	خطا/سایر عوامل
مجموع توان های دوم	۴۶۰٫۲۴	۷۷٫۹۶	۶۱٫۹۱	۹۱٫۰۹	۱۱۷۷٫۵۳	۴۰٫۳۳
میانگین توان های دوم	۴۶۰٫۲۴	۷۷٫۹۶	۶۱٫۹۱	۹۱٫۰۹	۱۱۷۷٫۵۳	۱۱٫۸۶
مقدار F	۳۸٫۸	۶٫۵۷	۵٫۲۲	۷٫۶۸	۹۹٫۲۷	-
مقدار P	<۰٫۰۰۰۱	۰٫۰۱۵	۰٫۰۲۸۷	۰٫۰۰۹	<۰٫۰۰۰۱	-

جدول ۶ - مقایسه نتایج رنگزدایی Acid orange 7 در این پژوهش با سایر مطالعه ها.

فرایند	زمان ماند (h)	رنگزای تجزیه شده (mg/h)	رنگزدایی (%)	مرجع
اکسیداسیون مرطوب با کاتالیست $\text{NaNO}_2/\text{FeCl}_3$	۴	۱	۱۰۰	[۱۲]
واکنش فتوکاتالیستی $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ تحت نور مرئی	۶	۰٫۳۳	۸۰	[۱۳]
واکنش فتوکاتالیستی ذرات TiO_2 اصلاح شده با آهن	۵	۰٫۸	۹۵	[۱۴]
استفاده از $(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{S})$ در واکنش غیر همگن شبه فتون	۱	۳٫۵	۱۰۰	[۴۰]
فرایند ازن زنی	۱/۲۵	۹۱٫۸	۱۰۰	این تحقیق
فرایند فتوکاتالیستی ذرات TiO_2 تحت نور UV-A	۳۳	۳٫۹۳	۱۰۰	این تحقیق

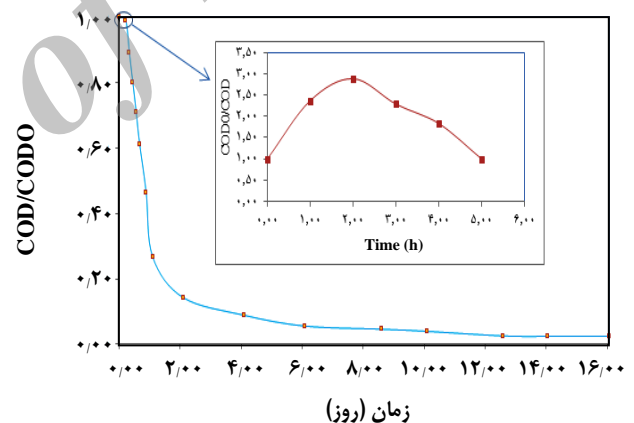
بهینه بر اساس همین آزمون آماری سامانه ازن زنی/ فتوکاتالیستی در حذف بار آلی اختلاف معنی داری با فرایندهای ازن زنی ($p=۰/۰۲۵$) و فتوکاتالیستی ($p=۰/۰۲۲$) دارد. بنابراین سامانه ازن زنی/ فتوکاتالیستی به عنوان مناسب ترین فرایند برای تصفیه کامل پساب پیشنهاد می شود.

بررسی قابلیت سامانه ازن زنی/ فتوکاتالیستی در تصفیه پساب واقعی

جدول ۵ آنالیز واریانس پارامترهای سامانه ازن زنی/ فتوکاتالیستی در تصفیه پساب واقعی (COD اولیه ۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر) را نشان می دهد. در تحلیل صورت گرفته به روش سطح پاسخ در شرایط بهینه شامل pH معادل ۵، توان منبع نوری ۱۲۰ وات، $1/2 \text{ g/h}$ دوز ازن، 128 mg/L نانو ماده و زمان $2/95$ روز، راندمان حذف بار آلی ۸۹ درصد برآورد شد که با نتیجه های آزمایشگاهی ($90/05$ درصد)، $1/2$ درصد تفاوت داشت. روند حذف COD در این شرایط بهینه در شکل ۱۳ ارایه شده است.

مقایسه نتیجه های رنگزدایی در این پژوهش با سایر مطالعه ها

بر اساس مقایسه نتیجه های این پژوهش با سایر مطالعه ها (جدول ۶)، توانایی بالای فرایند فتوکاتالیستی ارتقا یافته با استفاده از آکنه های معلق پوشش داده شده با نانومواد نسبت به سایر فرایندهای فتوکاتالیستی مشخص می شود.



شکل ۱۳ - روند حذف COD پساب واقعی در شرایط بهینه سامانه ازن زنی/ فتوکاتالیستی.

بار آلی و نیز برتری فرایند فتوکاتالیستی نسبت به ازن زنی از نظر اقتصادی [۲۹، ۳۰]، قابلیت سامانه ازن زنی/ فتوکاتالیستی در تصفیه پساب رنگی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به حذف رنگزا توسط ازن در سامانه تلفیقی، شرایط بهینه و داده های این سامانه با فرایند ازن زنی برای پاسخ حذف رنگزا یکی است و هیچ اختلاف آماری ندارد ($p=1$) ولی اختلاف شرایط بهینه سامانه ازن زنی/ فتوکاتالیستی و فرایند فتوکاتالیستی بر اساس آزمون t مستقل در حذف رنگزا معنی دار است ($p=۰/۰۰۲$). همچنین در شرایط

نتیجه گیری

با توجه به توانایی گاز ازن در حذف رنگزا و نیز مزاحمت رنگ در دریافت فوتون‌های نوری توسط نانو مواد، با کاربرد فرایند ازن‌زنی به عنوان پیش تصفیه‌ای مناسب برای فرایند فتوکاتالیستی، راندمان سامانه ارتقا داده شد. در نتیجه با توجه به هزینه فرایند ازن‌زنی، برای کاهش معایب و استفاده همزمان از محاسن هر دو فرایند، سامانه ازن‌زنی / فتوکاتالیستی در تصفیه پساب رنگی پیشنهاد می‌شود.

طبق نتیجه‌های آزمایشگاهی و طراحی آزمایش صورت گرفته، شرایط بهینه سامانه ازن‌زنی / فتوکاتالیستی در تصفیه پساب صنعت

مراجع

- [1] Hosseini S.D., Asghari F.S., Yoshida H., [Decomposition and Decoloration of Acid Orange 7 Using Sub-Critical Water Method](#), In: "Proceeding of the World Congress on Engineering and Computer Science, San Francisco", USA, 1, 20-22 (2009).
- [2] Gomes A.C., Nunes J.C., Simões R.M.S., [Determination of Fast Ozone Oxidation Rate for Textile Dyes by Using a Continuous Quench-Flow System](#), *Haz. Mat. J.*, **178**: 57-65 (2010).
- [3] Mohan S.V., Roa N.C., Prasad K.K., Karthikeyan J., [Treatment of Simulated Reactive Yellow 22 \(Azo\) Dye Effluents Using Spirogyra Species](#), *Waste Manage.*, **22**: 575-582 (2002).
- [4] Hameed B.H., Ahmad A.L., Latiff K.N.A., [Adsorption of Basic Dye \(Methylene Blue\) onto Activated Carbon Prepared from Rattan Sawdust](#), *Dyes Pigment*, **75**(1): 143-149 (2007).
- [5] Kouba J.F., Zhuang P., [Color Removal for Textile Dyeing Wastewater](#), *Fluid/Particle Sep. J.*, **7**(3): 87-90 (1994).
- [6] Lu X., Yang B., Chen J., Sun R., [Treatment of Wastewater Containing Azo Dye Reactive Brilliant Red X-3B Using Sequential Ozonation and Upflow Biological Aerated Filter Process](#), *Haz. Mat. J.*, **161**: 241-245 (2009).
- [7] وزارت بازرگانی، آمار واردات کشور، (۱۳۸۹).
- [8] Esther F., Tibor C., Gyula O., [Removal of Synthetic Dyes from Wastewaters](#), *Env. Inter.* **30**: 953-971 (2004).
- [9] Aksu S.K., Gucer S., [Investigations on Solar Degradation of Acid Orange 7 \(C.I. 15510\) in Textile Wastewater with Micro-and Nanosized Titanium Dioxide](#), *Turkish J. Eng. Env. Sci.*, **34**: 275-279 (2010).
- [10] Peng Y., Fu D., Liu R., Zhang F., Liang X., [NaNO₂/FeCl₃ Catalyzed Wet Oxidation of the Azo Dye Acid Orange 7](#), *Chemosphere*, **71**: 990-997 (2008).
- [11] Zhao H.Z., Sun Y., Xu L.N., Ni J.R., [Removal of Acid Orange 7 in Simulated Wastewater Using A Three-Dimensional Electrode Reactor: Removal Mechanisms and Dye Degradation Pathway](#), *Chemosphere*, **78**: 46-51 (2010).

- [12] Behnajady M.A., Modirshahla N., Shokri M., Vahid B., [Design Equation with Mathematical Kinetic Modeling for Photooxidative Degradation of C.I. Acid Orange 7 in an Annular Continuous-Flow Photoreactor](#), *Haz. Mat. J.*, **165**: 168-173 (2009).
- [13] Zhu X., Zhang J., Chen F., [Hydrothermal Synthesis of Nanostructures Bi₁₂TiO₂₀ and Their Photocatalytic Activity on Acid Orange 7 under Visible Light](#), *Chemosphere*, **78**: 1350-1355 (2010).
- [14] Wu Y., Zhang J., Xiao L., Chen F., [Properties of Carbon and Iron Modified TiO₂ Photocatalyst Synthesized at Low Temperature and Photodegradation of Acid Orange 7 under Visible Light](#), *Appl. Surf. Sci.*, **256**: 4260-4268 (2010).
- [15] Liang X., Zhong Y., Zhu S., Zhu J., Yuan P., He H., Zhang J., [The Decolorization of Acid Orange II in Non-homogeneous Fenton Reaction Catalyzed by Natural Vanadium-Titanium Magnetite](#), *Haz. Mat. J.*, **181**: 112-120 (2010).
- [16] Aguedach A., Brosillon S., Morvan J., Lhadi E.K., [Photocatalytic Degradation of Azo-Dyes Reactive Black 5 and Reactive Yellow 145 in Water Over a Newly Deposited Titanium Dioxide](#), *Appl. Catal. B.*, **57**: 55-62 (2005).
- [17] Arslan İ., Balcioglu I.A., Bahnmann D.W., [Advanced Chemical Oxidation of Reactive Dyes in Simulated Dyehouse Effluents by Ferrioxalate-Fenton/UV-A and TiO₂/UV-A Processes](#), *Dyes Pigm.*, **47**: 207-218 (2000).
- [18] Papadam T., Xekoukoulotakis N.P., Poulis I., Mantzavinos D., [Photocatalytic Transformation of Acid Orange 20 and Cr\(VI\) in Aqueous TiO₂ Suspensions](#), *J. Photoch. Photobio. A.*, **186**: 308-315 (2007).
- [19] Mirkhani V., Tangestaninejad S., Moghadam M., Habibi M.H., Rostami-Vartooni A., [Photocatalytic Degradation of Azo Dyes Catalyzed by Ag Doped TiO₂ Photocatalyst](#), *J. Iran. Chem. Soc.*, **6**(3): 578-587 (2009).
- [20] Glaze W.H., [Reaction Products of Ozone: A Review](#), *Environ. Health Persp.*, **69**: 151-157 (1986).
- [21] Alinsafi A., Evenou F., Abdulkarim E.M., Pons M.N., Zahraa O., Benhammou A., Yaacoubi A., Nejmeddine A., [Treatment of Textile Industry Wastewater by Supported Photocatalysis](#), *Dyes Pigm.*, **74**: 439-445 (2007).
- [22] Jeon S., Yun J., Lee Y.S., Kim H., [Preparation of Poly\(vinyl alcohol\)/poly\(acrylic acid\) /TiO₂/carbon Nanotube Composite Nanofibers and Their Photobleaching Properties](#), *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**(1): 487-491 (2012).
- [23] Khanna A., Shetty K.V., [Solar Photocatalysis for Treatment of Acid Yellow-17 \(AY-17\) Dye Contaminated Water Using Ag@TiO₂ Core-Shell Structured Nanoparticles](#), *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.*, **20**(8), 5692-5707 (2013).
- [24] Kuo W.S., Chen W.Y., [Solar Photocatalytic Degradation of Azo dye in Aqueous TiO₂ Suspension Assisted by Fresnel Lens](#), *Inter. J. Photo.*, **2012**: 1-7 (2012).

- [25] Giwa A., Nkeonye P.O., Bello K.A., Kolawole E.G., [Solar Photocatalytic Degradation of Reactive Yellow 81 and Reactive Violet 1 in Aqueous Solution Containing Semiconductor Oxides](#), *Inter. J. Appl. Sci. Tech.*, **2**(4): 90-105 (2012).
- [26] Wu J., Doan H., Upreti S., [Decolorization of Aqueous Textile Reactive Dye by Ozone](#), *Chem. Eng. J.*, **142**: 156-160 (2008).
- [27] Chen T.Y., Kao C.M, Hong A., Lin C.E., Liang S.H., [Application of Ozone on the Decolorization of Reactive Dyes-Orange 13 and Blue 19](#), *Desalination*, **249**: 1238-1242 (2009).
- [28] Turhan K., Turgut Z., [Decolorization of Direct Dye in Textile Wastewater by Ozonation in A Semi-Batch Bubble Column Reactor](#), *Desalination*, **242**: 256-263 (2009).
- [29] Zille A., "[Laccase Reactions for Textile Applications](#)", Ph.D. Thesis, Universidade do Minho, Portugal, (2005).
- [30] Xiao Q., Zhang J., Xiao C., Si, Z. Tan X., [Solar Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Carbon-Doped TiO₂ Nanoparticles Suspension](#), *Sol. Energy*, **82**: 706-713 (2008).
- [31] APHA, "[Standard Method for the Examination Water and Wastewater](#)", AWWA and WPCF, USA, Washington, DC. (2005).
- [32] Somensi C.A., Simionatto E.L., Bertoli S.L., Wisniewski J.A., Radetski C.M., [Use of Ozone in A Pilot-Scale Plant for Textile Wastewater Pre-Treatment: Physico-Chemical Efficiency, Degradation by-Products Identification and Environmental Toxicity of Treated Wastewater](#), *Haz. Mat. J.*, **175**: 235-240 (2010).
- [33] Elovitz M.S., Von Gunten U., [Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes](#), *Ozone Sci. Eng.* **21**(3): 239-260 (1999).
- [34] Hoffman M.R., Martin S., Choi W., Bahnemann D., [Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis](#), *Chem. Rev.*, **95**: 69-96 (1995).
- [35] Kosmulski M., [The Significance of the Difference in the Point of Zero Charge between Rutile and Anatase](#), *Adv. Colloid Interface Sci.*, **99**: 255-264 (2002).
- [36] Ishibashi K., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K., [Quantum Yields of Active Oxidative Species Formed on TiO₂ Photocatalyst](#), *J. Photochem. Photobiol. A*, **134**: 139-142 (2000).
- [37] Delnavaz M., Ayati B., Ganjidoost H., Sanjabi S., [Optimization of Photo-Catalytic Process by TiO₂ Nano Powder Immobilized on Concrete Surface for Treatment of Phenolic Wastewater](#), *Environmental Engineering and Management Journal*, **10**(10): 1459-1466 (2011).

[۳۸] بهین، جمشید؛ دلماس، میشل؛ اثر pH بر سینتیک واکنش ازن - لیگنین در مرحله رنگبری خمیر کاغذ

با درصد خشکی بالا، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۲۲: ۴۹ تا ۵۸ (۱۳۸۲).

[۳۹] خلیلی، علی اصغر؛ شکرریز، مرضیه؛ تقی پور، سهراب؛ حاجی علی اکبری، فروزان؛ بررسی پارامترهای موثر در سنتز N (۱ و ۳ دی متیل بوتیل) N' فنیل پارافیلین دی آمین به عنوان آنتی اوزونان و آنتی اکسیدان

الاستومرهای طبیعی و سنتزی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۲) ۳۱: ۱ تا ۱۲ (۱۳۹۱).

- [40] Guo L.Q., Chen F., Fan X.Q., Cai W.D., Zhang J.L., S-doped Fe₂O₃ as a Highly Active Heterogeneous Fenton-Like Catalyst Towards the Degradation of Acid Orange 7 and Phenol, *Appl. Catal. B. Environ.*, **96**: 162-168 (2010).

Archive of SID