

تعیین سینیتیک و کارایی فرآیند فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم در حذف رنگ RB5 [Reactive Black 5] و سیانید از محلول‌های آبی

محمدرضا سمرقندی^۱ مهدی شیرزاد سبینی^۲ افشین ملکی^۳ سید جواد جعفری^۳ فاطمه ناظمی^۴

چکیده

سابقه و هدف: یکی از عمده‌ترین آلاینده‌های محیط زیست که در پساب صنایع مختلف وجود دارد رنگ و سیانید می‌باشند که برای انسان و محیط زیست آلودگی ایجاد می‌کند. هدف از این تحقیق بررسی سینیتیک و کارایی فرآیند فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم در حذف رنگ RB5 [Reactive Black 5] و سیانید از محلول‌های آبی در سیستم ناپیوسته بود.

مواد و روش‌ها: این تحقیق یک نوع مطالعه بنیادی-کاربردی بود. ابتدا طراحی و ساخت راکتور صورت گرفت و بعد از آن با ثابت نگه داشتن بقیه عوامل موثر، مقدار بهینه TiO_2 که برابر 1 g/l بود به دست آمد. سپس با ثابت نگه داشتن مقدار نانوذرات TiO_2 ، تاثیر pH، غلظت اولیه رنگ و سیانید و زمان واکنش بررسی گردید.

یافته‌ها: نتایج مشخص ساخت که کارایی حذف رنگ RB5 و سیانید با افزایش غلظت اولیه رنگ و سیانید کاهش می‌یابد. همچنین مشخص گردید که با افزایش زمان واکنش و مقدار اولیه نانوذرات TiO_2 ، کارایی حذف افزایش می‌یابد. همچنین سینیتیک واکنش با معادله شبه درجه یک Hinshelwood-Langmuir تعیین گردید.

استنتاج: به طور کلی نتایج نشان داد که می‌توان از فرآیند TiO_2/UV به عنوان یک روش موثر در حذف رنگ و سیانید از محیط‌های آبی استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، فتوکاتالیست، رنگ RB5، سیانید، مدل سینیتیکی

مقدمه

سالیانه مقادیر زیادی فاضلاب از منابع خانگی، کشاورزی و صنعتی وارد محیط زیست می‌شود که حاوی غلظت بالایی از مواد شیمیایی آلی و غیرآلی نظیر حلال‌های هیدروکربنه، سیانید، فلزات سنگین، حشره کش‌ها و رنگ‌ها می‌باشد. سمیت، پایداری و غلظت بالای آلاینده‌ها اثرات زیست محیطی، اقتصادی و بهداشتی زیادی ایجاد

می‌کند. آلودگی آب یکی از بزرگترین مشکلات ناشی از این آلاینده‌ها می‌باشد (۱). ضمن این که آلاینده‌های ناشی از منابع طبیعی نیز به طریق مختلف از جمله در حین عبور آب از خاک‌ها، صخره‌ها و سنگ‌ها و از طریق رواناب‌ها وارد منابع آب می‌گردد. یکی از راهکارهای رساندن آب سالم به دست مصرف کننده، تصفیه آب‌های

مؤلف مسئول: مهدی شیرزاد سبینی - کردستان: خیابان پردیس، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، مرکز تحقیقات بهداشت محیط E-mail: mehdi_dshirzad@yahoo.com

۱. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

۲. مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان

۳. دانشجوی کارشناسی ارشد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

۴. کارشناس آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

تاریخ دریافت: ۸۹/۶/۲ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۸۹/۹/۲۰ تاریخ تصویب: ۸۹/۱۱/۲۴

آلوده تا رسیدن به استانداردهای مورد نظر می‌باشد (۲). مصرف رنگ در صنایع نساجی دنیا بیش از ده هزار تن در سال تخمین زده می‌شود که با این میزان مصرف، سالیانه ۱۰۰۰ تن از رنگ مصرفی وارد پساب این صنایع می‌گردد. با تخلیه ترکیبات رنگی در آب‌های پذیرنده، میزان اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی آب نیز افزایش می‌یابد. رنگ‌ها همچنین سبب ممانعت از انتقال کامل نور به داخل آب شده و در نتیجه موجب کاهش عمل فتوسنتز و متعاقب آن کاهش اکسیژن محلول در آب می‌گردد. علاوه بر آن اکثر رنگ‌های مصرفی صنایع نساجی منشأ آلی داشته و عمدتاً از نمک‌های دی‌آزو (Diazo)، فتالوسیانین (Phthalocyanine) و آنتراکینون (Anthroquinone) که دارای حلقه بنزن می‌باشند، تهیه شده‌اند که می‌تواند سمی و سرطانزا باشند. بنابراین حذف رنگ از این گونه پساب‌ها ضرورت خاصی خواهد داشت (۵-۲). اکثر رنگ‌های مورد استفاده صنایع نساجی به دلیل ایجاد کمپلکس‌های قوی، از نظر بیولوژیکی غیر قابل تجزیه بوده و فرآیندهای تصفیه متداول فاضلاب مانند جذب سطحی، انعقاد و لخته‌سازی، روش مؤثری برای حذف آن‌ها محسوب نمی‌گردد. همچنین این روش‌ها معمولاً تولید مقادیر قابل توجهی از لجن می‌نمایند که مشکلات زیست محیطی دیگری را به دنبال خواهد داشت (۴، ۶، ۷). سیانید نیز یکی از مواد صنعتی مهم است که در فرآیندها و تولیدات مختلف استفاده می‌شود. سیانید از طریق فاضلاب‌های تولیدی از صنایع آبکاری، معادن استخراج طلا، آفت‌کش‌ها، صنایع فرآوری فلزات، سیلوهای گندم، کارخانجات تولید آهن و فولاد به محیط زیست، آب‌های سطحی و زیر زمینی وارد می‌شود، سیانید در محیط حرکت می‌کند و بسیار سمی و سرطان‌زا می‌باشد. تحقیقات زیادی بر روی حذف سیانید انجام شده و بسیاری از فرآیندهای تصفیه برای حذف آن مورد بررسی قرار گرفته است. فرآیند قلیایی کردن، کلرزنی، اکسیداسیون با هوا و فرآیندهای غشایی مانند اسمز

معکوس و الکترودیالیز نیز از روش‌های حذف سیانید محسوب می‌گردند (۸). فرآیندهای تصفیه متداول فاضلاب مانند جذب سطحی، انعقاد و لخته‌سازی، روش مؤثری برای حذف سیانید محسوب نمی‌گردد. همچنین این روش‌ها معمولاً تولید مقادیر قابل توجهی لجن می‌نمایند که مشکلات زیست محیطی دیگری را دنبال خواهد داشت. امروزه فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به دلیل کارایی بسیار بالا و همچنین عدم ایجاد آلودگی‌های ثانویه بسیار مورد توجه قرار گرفته و برای حذف انواع مختلفی از آلاینده‌ها از قبیل رنگ‌ها و سیانید مورد استفاده قرار می‌گیرند (۹). به طوری که Muruganandham و Swaminiathan در سال ۲۰۰۴ بر روی تجزیه فتوکاتالیستی رنگ‌های آزو با استفاده از TiO_2 مطالعه انجام دادند (۷). همپنین Dabrowski و همکاران در سال ۲۰۰۲ حذف فتوکاتالیستی سیانید با استفاده از TiO_2 را مورد بررسی قرار دادند (۸). TiO_2 به علت جذب فرابنفش و پایداری زیاد به طور وسیع برای تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات شیمیایی در محیط‌های آبی استفاده می‌شود. TiO_2 دارای سه شکل کریستالی آناتاس، روتیل و بروکیت می‌باشد. از بین این ترکیبات آناتاس پایدارترین و بروکیت ناپایدارترین می‌باشد. دگوسا P25 که از دو شکل TiO_2 (تقریباً ۷۰ درصد آناتاس و ۲۵ درصد روتیل) به ابعاد ۲۱ نانومتر تشکیل شده، به علت پایداری شیمیایی، قابلیت تکثیر و فعال بودن، به طور وسیعی در مطالعات تجزیه فتوکاتالیستی استفاده می‌شود (۱۳-۱۰).

باتوجه به معایب روش‌های حذف متداول رنگ و سیانید و محاسن روش‌های اکسیداسیون پیشرفته شامل اکسیداسیون توسط UV/ TiO_2 ، در این مطالعه کارایی حذف رنگ Reactive Black 5 (RB5) و سیانید با استفاده از اشعه UV در حضور نانو ذرات دی اکسیدتیتانیوم مورد بررسی قرار گرفت. عوامل مؤثر مورد بررسی شامل pH، غلظت اولیه رنگ و سیانید، زمان واکنش و مقدار اولیه نانو ذرات TiO_2 بود. همچنین

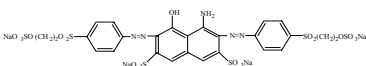
قسمت بیرونی با یک راکتور بزرگتر به حجم ۱۰ لیتر با آب برای نگهداری محلول در دمای ۲۵°C پوشیده شده است. همه آزمایشات فتوکاتالیستی در راکتور به حجم ۱۰۰۰ ml انجام شد. در طول آزمایشات محلول به طور مداوم هم زده شد.

سینتیک واکنش با معادله شبه درجه یک Hinshelwood-Langmuir تعیین گردید.

مواد و روش ها

این مطالعه یک مطالعه بنیادی-کاربردی می باشد که در سیستم ناپوسته انجام گردید. به طور کلی مراحل تحقیق در زیر شرح داده شده است.

جدول شماره ۱: مشخصات فیزیکوشیمیایی رنگ RB5

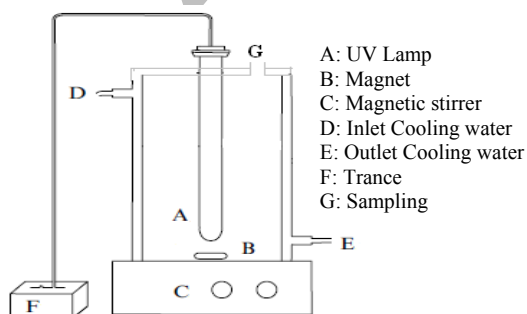
Color index name	C.I. Reactive Black 5 (RB5)
Chemical structure	
Chemical class	Anionic, diazo
Molecular formula	C ₂₆ H ₂₁ Na ₄ N ₃ O ₁₉ S ₆
Color index number	۲۰۵۰۵
λ _{max} (nm)	۵۹۸
M _w (g/mol)	۹۹۱/۸

تهیه مواد شیمیایی مورد نیاز

رنگ Reactive Black 5 (RB5) نیز از شرکت الوان ثابت تهیه گردید و بقیه مواد شیمیایی مورد نیاز از شرکت Merck آلمان تهیه شد. ساختار رنگ Reactive Black 5 (RB5) با فرمول شیمیایی (C₂₆H₂₁Na₄N₃O₁₉S₆) در جدول شماره ۱ نشان داده شده است. TiO₂ دگوسا P25 (تقریباً ۷۰ درصد آنتاس و ۲۵ درصد روتیل) با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد و سطح ویژه (BET) ۵۰ ± ۱۵ m²/g به ابعاد ۲۱ نانومتر از شرکت آئروکسید (Evonik Industries, Degussa GmbH) (Inorganic material produktssicherheit IM-IM-PS) تهیه گردید. به طور کلی مشخصات فیزیکی و شیمیایی دی اکسید تیتانیوم تهیه شده در جدول شماره ۲ آورده شده است. از لامپ UV فشار متوسط ۱۲۵ وات با طول موج ۲۴۷/۳ نانومتر و شدت لامپ ۱۰۲۰ میکرووات بر سانتی متر مربع در فاصله ۵ سانتی متر، از شرکت شکوفان توسعه ایران (Arda France) به عنوان منبع تشعشع استفاده گردید.

جدول شماره ۲: مشخصات فیزیکی و شیمیایی دی اکسید تیتانیوم

مقدار	واحد	مشخصات
۵۰±۱۵	m ² /g	سطح ویژه
۲۱	nm	میانگین اندازه ذرات
≈۰/۱۳	g/L	دانسیته
≤ ۱/۵	درصد وزنی	میزان رطوبت
۳/۵ - ۴/۵	—	pH
≥ ۹۹/۵	درصد وزنی	میزان خلوص
≤ ۰/۳	درصد وزنی	میزان اکسید آلومینیوم
≤ ۰/۲	درصد وزنی	میزان اکسید سیلیسیم
≤ ۰/۰۱	درصد وزنی	میزان اکسید آهن
≤ ۰/۳	درصد وزنی	میزان اسید کلریدریک
≤ ۰/۰۵	درصد وزنی	سرریز الک



تصویر شماره ۱: شماتیک راکتور مورد استفاده در مطالعه حاضر

طراحی و ساخت راکتور

راکتور مورد استفاده در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است. همانطور که در تصویر مشاهده می شود راکتور مورد مطالعه از دو قسمت تشکیل شده است. قسمت بیرونی راکتور حاوی محلولی به حجم ۲ لیتر و قسمت درونی برای محفظه نصب لامپ UV می باشد.

۱۰ ml و ۳۰ ml از محلول بترتیب جهت تعیین غلظت باقیمانده رنگ و سیانید برداشته شد. برای تعیین مدل سینتیکی نیز تعداد نمونه‌هایی باید در نظر گرفت. با توجه به توضیحات ذکر شده و متغیرهای مورد مطالعه تعداد نمونه‌هایی که باید مورد آزمایش قرار گیرد ۲۰۰ نمونه محاسبه گردید. برای اجتناب از نور خورشید همه نمونه‌ها در محفظه تاریک نگهداری شد. جهت حذف نانوذرات TiO_2 ، نمونه با دور ۴۰۰۰ rpm به مدت ۴۰ دقیقه سانتریفوژ شد (301, Japan-Sigma) و غلظت باقیمانده رنگ و سیانید به ترتیب توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (UV-VIS 1700 Simadzo, Japan) در طول موج ۵۹۸ نانومتر و روش تیتراسیون بر اساس کتاب روش‌های استاندارد (۱۴) برای آزمایشات آب و فاضلاب اندازه‌گیری گردید.

یافته‌ها

تاثیر مقدار اولیه نانو ذرات TiO_2 بر روی کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیستی با تغییر در مقدار اولیه نانو ذرات TiO_2 (۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۰/۷۵، ۲، ۳ گرم در لیتر) در $pH=7$ و غلظت اولیه رنگ و سیانید 100 mg/l بعد از زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه بررسی شد. در نمودار شماره ۱ نتایج حاصل از تاثیر مقدار اولیه نانو ذرات TiO_2 بر روی کارایی فرآیند حذف نشان داده شده است. همان‌طور که از نمودار شماره ۱ مشخص است کارایی حذف با افزایش مقدار اولیه نانو ذرات TiO_2 تا جایی افزایش و سپس کاهش می‌یابد به طوری که وقتی مقدار اولیه نانو ذرات TiO_2 از ۰/۲۵ به ۳ گرم در لیتر افزایش می‌یابد. کارایی حذف رنگ با افزایش مقدار اولیه نانو ذرات TiO_2 از ۰/۲۵ g/l تا ۱ g/l از ۵۳/۴۵ درصد به ۸۹/۹۹ درصد افزایش و سپس با افزایش مقدار اولیه نانو ذرات TiO_2 به ۳ g/l از ۸۲/۳ درصد کاهش یافت (نمودار شماره ۱-ب)، اما کارایی حذف سیانید با افزایش مقدار اولیه نانو ذرات TiO_2 از ۰/۲۵ تا ۱ g/l از ۷۶/۶ درصد به ۸۰ درصد افزایش و سپس با

تهیه محلول استوک رنگ *Reactive Black 5* و سیانید محلول مادر رنگ *Reactive Black 5* (1000 mg/l) با استفاده از حل کردن ۱ g/l رنگ *Reactive Black 5* در آب بدون یون تهیه شد. محلول مادر سیانید نیز با حل کردن سیانید سدیم در آب بدون یون تهیه شد. برای جلوگیری از تغییرات غلظت، محلول مادر رنگ *Reactive Black 5* و سیانید در یخچال نگهداری شد. جهت تنظیم pH از اسید کلریدریک و سود یک نرمال استفاده گردید.

آزمایشات فتوکاتالیستی

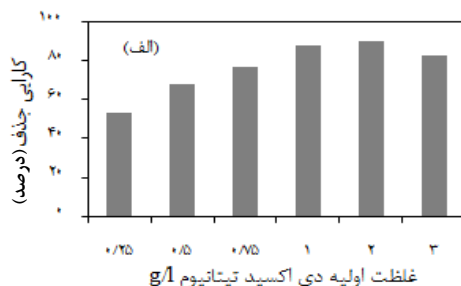
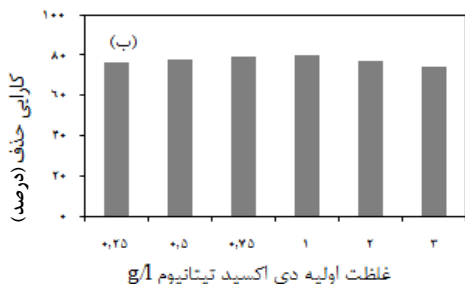
عوامل مورد بررسی در این پژوهش شامل مقدار اولیه نانوذرات TiO_2 (۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۰/۷۵، ۲، ۳ گرم در لیتر) غلظت اولیه رنگ و سیانید (۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر)، pH اولیه (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) و زمان واکنش ۱۵ تا ۱۸۰ دقیقه می‌باشند. برای آغاز آزمایش‌های فتوکاتالیستی ابتدا محلول حاوی نانو ذرات TiO_2 و رنگ و سیانید در تاریکی بعد از ۳۰ دقیقه به تعادل رسید. بعد از به تعادل رسیدن، لامپ UV روشن و محلول به طور مداوم توسط همزن مغناطیسی (HI-190 M, Singapore) هم زده شد. حجم نمونه با توجه به متغیرهای مورد بررسی شامل pH، مقدار اولیه نانوذرات، زمان تماس و غلظت اولیه رنگ و سیانید، ۲۰۰ نمونه برآورد گردیده است. چگونگی محاسبه حجم نمونه به این صورت بوده است که با توجه به متغیرهای مورد بررسی هر بار یک پارامتر، متغیر در نظر گرفته شده و بقیه پارامترها ثابت بوده اند. (ابتدا دوز بهینه نانوذرات TiO_2 در شرایط ثابت $pH=7$ ، زمان واکنش برابر با ۱۲۰ دقیقه، غلظت اولیه رنگ و سیانید 100 mg/l ، برابر با ۱ g/l بدست آمد. سپس آزمایشات با ثابت نگه‌داشتن سه متغیر و تغییر دادن یک متغیر انجام گردید. برای مثال در $pH=7$ و غلظت اولیه دی اکسید تیتانیوم ۱ g/l، غلظت‌های مختلف رنگ و سیانید به راکتور اضافه گردید و در زمان‌های تماس مشخص،

K_1 = ثابت سینتیک (1/min)

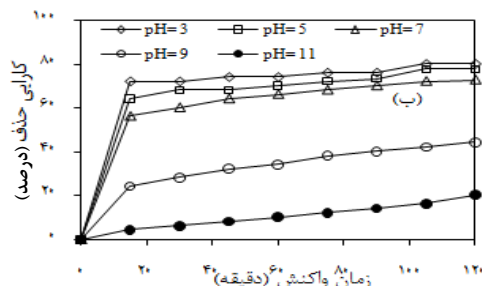
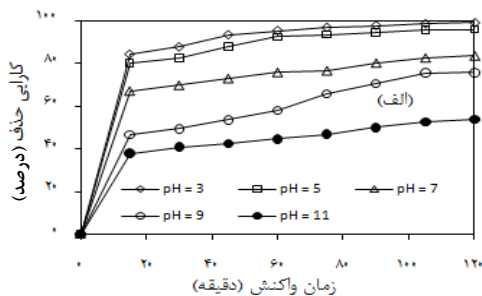
T = زمان تشعشع (min)

C_0 = غلظت اولیه رنگ و سیانید (mg/l)

C_t = غلظت رنگ و سیانید در زمان t (mg/l)



نمودار شماره ۱: تاثیر مقدار اولیه نانو ذرات TiO_2 بر روی کارایی فرآیند حذف رنگ (الف) و سیانید (ب) (pH=7، غلظت اولیه رنگ و سیانید 100 mg/l، زمان واکنش 120 دقیقه)



نمودار شماره ۲: تاثیر pH اولیه محلول بر روی کارایی فرآیند حذف رنگ (الف) و سیانید (ب) (غلظت اولیه رنگ و سیانید 100 mg/l، مقدار نانو ذرات TiO_2 1g/l)

افزایش مقدار اولیه نانوذرات TiO_2 به 3 g/l به 74/4 درصد کاهش یافت. (چون در مقدار اولیه نانو ذرات TiO_2 بالای 1 g/l کارایی حذف جزئی بود، بهترین مقدار اولیه نانو ذرات TiO_2 ، 1 g/l انتخاب شد).

تاثیر pH اولیه محلول بر کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیستی با تغییر در pH اولیه محلول تحت شرایط ثابت غلظت اولیه رنگ و سیانید 100 mg/l و مقدار نانوذرات دی اکسید تیتانیوم 1 g/l در زمان‌های مختلف بررسی شد. در نمودار شماره ۲ نتایج حاصل از تاثیر pH بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ (الف) و سیانید (ب) نشان داده شده است. همانطوری که مشاهده می گردد با افزایش pH کارایی فرآیند کاهش یافت. به طوری که با افزایش pH از 3 به 11 کارایی حذف رنگ و سیانید برتریب از 98/83 درصد به 53/78 درصد و از 77/3 درصد به 20/4 درصد کاهش یافت.

تاثیر غلظت اولیه رنگ 5 Reactive Black و سیانید بروی کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیستی با تغییر در غلظت اولیه رنگ و سیانید 50، 100 و 200 میلی گرم در لیتر، در pH=7 و مقدار دی اکسید تیتانیوم 1 g/l در زمان‌های مختلف بررسی شد. در نمودار شماره ۳ نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه رنگ (الف) و سیانید (ب) بر کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیستی نشان داده شده است. همانطور که از نمودار شماره ۳ مشخص است کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه رنگ و سیانید کاهش یافت. به طوری که وقتی غلظت رنگ از 50 mg/l به 200 mg/l افزایش یافت کارایی حذف رنگ و سیانید به ترتیب از 99/82 درصد به 90/13 درصد و از 80 درصد به 63/2 درصد کاهش یافت.

همچنین به علت این که غلظت اولیه رنگ و سیانید در این مطالعه پایین بود سینتیک واکنش با معادله شبه درجه یک Hinshelwood-Langmuir توصیف شد (16،15).

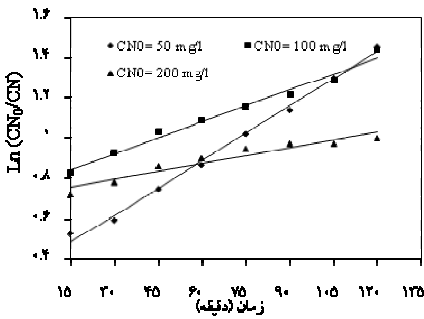
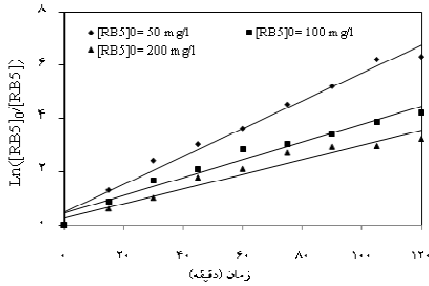
این معادله به صورت زیر نوشته می شود.

$$K_1 t = [d_i / C_0] d$$

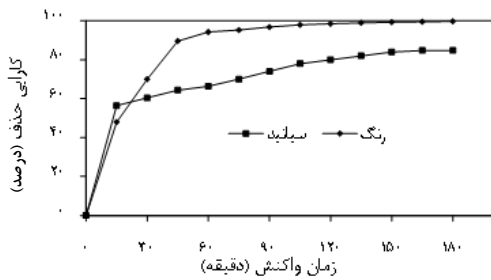
این معادله به صورت زیر خطی می شود.

$$\ln [C_0 / C_t] = K_1 t$$

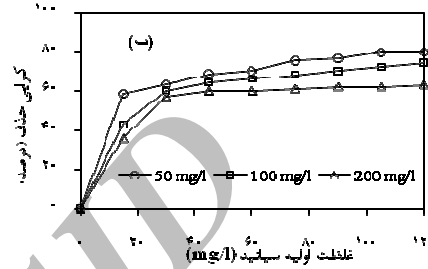
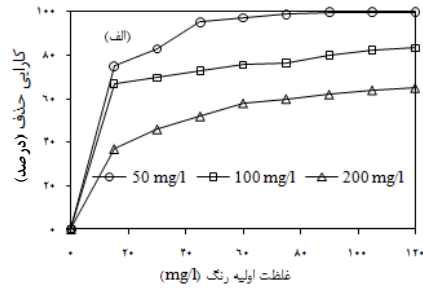
درصد و از ۵۶/۴ درصد به ۸۴/۴ درصد افزایش می یابد.



نمودار شماره ۴: نمودار سینتیکی کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیستی (مقدار نانو ذرات TiO_2 1g/l، pH=7)



نمودار شماره ۵: تاثیر زمان واکنش بر روی کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیستی (غلظت اولیه رنگ و سیانید 100mg/l، مقدار نانوذرات TiO_2 1g/l، pH=7)



نمودار شماره ۳: تاثیر غلظت اولیه رنگ (الف) و سیانید (ب) بر روی کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیستی (pH=7، مقدار نانو ذرات TiO_2 1g/l)

به طور کلی نتایج حاصل از داده های سینتیکی بر روی کارایی حذف در نمودار شماره ۴ و جدول شماره ۳ نشان داده شده است.

تاثیر زمان واکنش بر روی کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیستی با تغییر در زمان تماس واکنش از ۱۵ تا ۱۸۰ دقیقه در pH=7، مقدار اولیه دی اکسید تیتانیوم 1g/l و غلظت اولیه رنگ و سیانید 100mg/l بررسی شد. همان طور که از نمودار شماره ۵ مشخص است کارایی حذف با افزایش زمان واکنش افزایش می یابد به طوری که وقتی زمان واکنش ۱۵ دقیقه به ۱۸۰ دقیقه افزایش می یابد کارایی حذف رنگ و سیانید به ترتیب از ۴۸ درصد به ۹۹/۸۸

جدول شماره ۳: داده های سینتیکی کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات TiO_2

Second-order		First-order		Zero-order		[RB5] ₀ (mg/L)
R ²	k ₂ (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	k ₀ (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	
۰/۷۲۷	۰/۱۲۲	۰/۹۸۲	۰/۰۵۲	۰/۶۵	۰/۷۱۸	۵۰
۰/۹۰۵	۰/۰۰۵	۰/۹۶۷	۰/۰۳۳	۰/۷۹	۰/۲۵	۱۰۰
۰/۹۱۷	۰/۰۰۱	۰/۹۴۷	۰/۰۲۷	۰/۶۸۶	۰/۱۳۲	۲۰۰
Second-order		First-order		Zero-order		[CN] ₀ (mg/L)
R ²	k ₂ (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	k ₀ (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	
۰/۷۸۶	۰/۱۷۳	۰/۹۹۴	۰/۰۰۹	۰/۹۶۳	۰/۱۷۳	۵۰
۰/۹۷۹	۰/۱۷۴	۰/۹۸۲	۰/۰۰۵	۰/۹۶۲	۰/۰۳	۱۰۰
۰/۹۹۱	۰/۱۷۶	۰/۹۱۹	۰/۰۰۲	۰/۸۴	۰/۰۰۵	۲۰۰

بحث

سطح نانوذرات TiO_2 دارای بار منفی شده که باعث کاهش جذب رنگ آنیونی و سیانید شده، که خود باعث کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل و همانطور کاهش میزان تجزیه در محیط بازی می شود در نتیجه کارایی حذف کاهش می یابد (۲۰، ۲۱). به طوری که طی تحقیقی که Kaur و Singh بر روی حذف فتوکاتالیستی رنگ Reactive Red 198 با استفاده از TiO_2 انجام دادند به این نتیجه رسیدند که در شرایط ثابت با افزایش pH از ۳ به ۱۱ کارایی حذف کاهش می یابد (۲۲). همچنین طی تحقیق دیگری که Barakat بر روی حذف فتوکاتالیستی سیانید با استفاده از TiO_2 انجام داد به این نتیجه رسید که در شرایط ثابت با افزایش pH از ۷ به ۱۱ کارایی حذف کاهش می یابد (۲۳).

در بررسی تاثیر غلظت اولیه رنگ و سیانید بر روی کارایی حذف فتوکاتالیستی مشخص شد که حذف فتوکاتالیستی رنگ و سیانید با افزایش غلظت اولیه رنگ و سیانید کاهش یافت. دلیل این امر آن است که با افزایش غلظت اولیه رنگ و سیانید مولکول های رنگ و سیانید بیشتری روی سطح TiO_2 جذب می شود. مقدار زیاد جذب رنگ و سیانید بر روی سطح TiO_2 از واکنش مولکول های رنگ و سیانید با حفره های فوتونی تولید شده و رادیکال هیدروکسیل به علت عدم تماس مستقیم بین آن ها جلوگیری می کند بنابراین کارایی فرآیند کاهش می یابد. به علت اینکه غلظت اولیه رنگ و سیانید در این مطالعه پایین بود سینتیتیک واکنش با معادله شبه درجه یک Hinshelwood-Langmuir توصیف شد. به طوری که طی تحقیقی که Muruganandham بر روی حذف فتوکاتالیستی رنگ Reactive Black 5 با استفاده از TiO_2 انجام دادند به این نتیجه رسید که در شرایط ثابت با افزایش غلظت اولیه رنگ از 10^{-4} mol/l به $10^{-4} \times 6/93$ ، کارایی حذف از $98/74$ به $20/37$ کاهش می یابد (۲۱). همچنین نتایج حاصله با نتایجی که Bozzi و همکاران بر روی حذف

در بررسی تاثیر مقدار اولیه نانوذرات TiO_2 و زمان واکنش بر روی کارایی حذف فتوکاتالیستی مشخص شد که حذف فتوکاتالیستی رنگ و سیانید با افزایش مقدار اولیه نانوذرات TiO_2 و زمان تماس تشعشع افزایش یافت زیرا محل های جذب و همچنین تولید الکترون های آزاد در باند رسانا با افزایش دوز کاتالیست و زمان تماس تشعشع افزایش می یابد. همانطور که ذکر شد افزایش کارایی به عنوان یک اثر مثبت تلقی شده، اما به عنوان یک اثر منفی افزایش مقدار اولیه نانوذرات TiO_2 باعث ایجاد کدورت شده که باعث کاهش شدت نور UV و همچنین کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل می شود. چون اثر مثبت بیشتر از اثر منفی بود (۱۷) و به علت این که به طور کلی کارایی حذف در غلظت بالای 1 g/l از نانوذرات TiO_2 جزیی بود در این مطالعه دوز بهینه نانوذرات TiO_2 1 g/l تعیین گردید. به طوری که طی تحقیقی که Muruganandham و همکاران بر روی حذف فتوکاتالیستی رنگ Reactive Yellow 14 با استفاده از TiO_2 انجام دادند به نتیجه مشابه رسیدند (۱۸). همچنین نتایج حاصله با نتایجی که Barakat بر روی حذف فتوکاتالیستی سیانید با استفاده از TiO_2 انجام دادند مطابقت دارد (۱۹).

در بررسی تاثیر pH بر روی کارایی فرآیند حذف فتوکاتالیستی همانطور که در نمودار شماره ۲ مشاهده می شود pH محلول نقش مهمی را در واکنش فتوکاتالیستی ایفا می کند و با کاهش pH کارایی حذف افزایش می یابد. دلیل افزایش کارایی حذف در pH های از حد متوسط به پایین آن است که در pH متوسط به پایین سطح نانو ذرات TiO_2 دارای بار مثبت شده و باعث جذب بیشتر رنگ آنیونی Reactive Black 5 و سیانید می شوند، که در نتیجه جذب بیشتر رنگ و سیانید، تولید رادیکال هیدروکسیل و همانطور میزان تجزیه در محیط اسیدی بیشتر می شود در نتیجه کارایی حذف افزایش می یابد. کاهش راندمان در محیط بازی به این دلیل است که

حذف فتوکاتالیستی رنگ آنیونی Reactive Black 5 و سیانید با کاهش pH به علت مثبت شدن بار سطح نانو ذرات TiO_2 و همان‌طور جذب بیشتر رنگ آنیونی Reactive Black 5 و سیانید و افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل افزایش یافت. به‌طور کلی نتایج نشان داد که می‌توان از فرآیند TiO_2/UV به عنوان یک روش موثر در حذف رنگ و سیانید از محیط‌های آبی استفاده کرد.

سپاسگزاری

از معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی همدان و همچنین مرکز تحقیقات بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی کردستان به خاطر حمایت مالی از این تحقیق و فراهم نمودن امکانات لازم کمال تشکر را داشته و قدردانی می‌گردد.

References

- Daneshvar N, Hejazi MJ, Rangarany B, Khataee AR. Photocatalytic Degradation of an Organophosphorus Pesticide Phosalone in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *J Environ Sci and Health* 2005; 39(2): 285-296.
- Daneshvar N, Salari D, Khataee AR. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO_2 . *J Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2004; 162(2-3): 317-322.
- Cheng MY, Yu IC, Wang PK. Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation *Chemosphere* 2002; 46.
- Daneshvar N, Salari D, Niaei A, Rasoulifard MH, Khataee AR. Immobilization of TiO_2 Nanopowder on Glass Beads for the Photocatalytic Decolorization of an Azo Dye C.I. Direct Red 23. *J Environ Sci and Health* 2005; 40: 1604-1617.
- فتوکاتالیستی سیانید با استفاده از TiO_2 انجام دادند مطابق دارد (۲۴).
- در نهایت می‌توان نتیجه‌گیری کرد که، حذف فتوکاتالیستی رنگ آنیونی Reactive Black 5 و سیانید با افزایش مقدار نانو ذرات TiO_2 و زمان واکنش افزایش یافت به علت این که محل‌های جذب و همچنین تولید رادیکال هیدروکسیل در باند رسانا با افزایش مقدار نانو ذرات TiO_2 و زمان واکنش افزایش یافت. همچنین حذف فتوکاتالیستی رنگ آنیونی Reactive Black 5 و سیانید با افزایش غلظت اولیه رنگ و سیانید، به علت جذب بیشتر مولکول‌های رنگ روی سطح نانو ذرات TiO_2 و کاهش تولید تولید رادیکال هیدروکسیل، کاهش یافت و به علت این که غلظت اولیه رنگ و سیانید در این مطالعه پایین بود سینتیک واکنش با معادله شبه درجه یک Hinshelwood-Langmuir توصیف شد و
- Hachem C, Bocquillon F, Zahraa O, Bouchy M. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *Dyes Pigments* 2001; 49(2): 117-125.
- Mahmoodi NM, Arami M, Limaee NY. Photocatalytic degradation of triazinic ring-containing azodye Reactive Red 198 (by using immobilized TiO_2 photoreactor: bench scale study. *J Hazards Mater* 2006; 133(1-3): 113-118.
- Muruganandham M, Swaminathan M. Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO_2 -suspension. *Sol Ener Mater Sol Cel* 004; 81: 439-457.
- Dabrowski B, Zaleska A, Janczarek M, Hupka J, Miller JD. Photo-oxidation of dissolved cyanide using TiO_2 catalyst. *J Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2002; 151: 201-205.

9. Doménech J, Peral J. Removal of toxic cyanide from water by heterogeneous photocatalytic oxidation over ZnO. *Sol Ener* 1988; 41: 55-59.
10. Ohno T, Sarukawa K, Tokieda K, Matsumura M. Morphology of a TiO₂ Photocatalyst Degussa, P-25 Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *J Catal* 2001; 203: 82-86.
11. Frank SN, Bard AJ. Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder. *J the Amer Chem Soc* 1977; 99(3): 303-304.
12. Hidaka H, Nakamura T, Ishizaka A, Tsuchiya M, Zhao J. Heterogeneous photocatalytic degradation of cyanide on TiO₂ surfaces. *J Photochem and Photobiol A: Chem* 1992; 66: 367-374.
13. Shirzad Siboni M, Samadi MT, Rahmani AR, Khataee AR, Bordbar M, Samarghandi MR. Photocatalytic Removal of Hexavalent Chromium and Divalent Nickel from Aqueous Solution by UV Irradiation in the Presence of Titanium Dioxide Nanoparticles. *Iran J Health & Environ* 2010; 2(3): 261-270(Persian).
14. Pawlowski L. Standard methods for the examination of water and wastewater. *The Sci of The Total Environ* 1994; 142: 227-228.
15. Marugun J, Van Grieken R, Cassano AE, Alfano OM. Intrinsic kinetic modeling with explicit radiation absorption effects of the photocatalytic oxidation of cyanide with TiO₂ and silica-supported TiO₂ suspensions. *Appl Catal B: Environ* 2008; 48(1-2): 60-85.
16. Vinu R, Madras G. Kinetics of Simultaneous Photocatalytic Degradation of Phenolic Compounds and Reduction of Metal Ions with Nano-TiO₂. *Environ Sci & Technol* 2007; 42(3): 913-919.
17. Kusvu E. Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 Azo dye in aqueous solution. *J Hazard Mater* 2004; B101(1-3): 85-93.
18. Muruganandham M, Shobana N, Swaminathan M. Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of Reactive Yellow 14 azo dye in aqueous TiO₂. *J Molecul Catal A: Chem* 2006; 246: 154-161.
19. Barakat MA. Adsorption behavior of copper and cyanide ions at TiO₂-solution interface. *J Colloid and Interf Sci* 2005; 291: 345-352.
20. Muruganandham M, Swaminathan M. Decolourisation of Reactive Orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes and Pigments* 2004; 63: 315-321.
21. Muruganandham M, Sobana N, Swaminathan M. Solar assisted photocatalytic and photochemical degradation of Reactive Black 5. *J Hazard Mater* 2006; B137(3): 1371-1376.
22. Kaur S, Singh V. TiO₂ mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. *J Hazard Mater* 2007; 141(1): 230-236.
23. Barakat MA, Chen YT, Huang CP. Removal of toxic cyanide and Cu (II) Ions from water by illuminated TiO₂ catalyst. *Appl Catal B: Environ* 2004; 53(1): 13-20.
24. Bozzi A, Guasaquillo I, Kiwi J. Accelerated removal of cyanides from industrial effluents by supported TiO₂ photo-catalysts. *Appl Catal B: Environ* 2004; 51(3): 203-211.