

تعیین میزان بهینه پارامترهای مؤثر در حذف رنگزاهای راکتیو توسط واکنش‌های فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات TiO_2 تثبیت شده بر بستر بتن

مریم قدسیان^۱

بینا آیتی^۲

حسین گنجی دوست^۳

(دریافت ۹۰/۸/۲۲ پذیرش ۹۱/۲/۳۰)

چکیده

در این تحقیق بررسی پارامترهای مؤثر در حذف دو رنگزای آزو RB5 و RR120 به روش فتوکاتالیستی توسط نانو ذرات TiO_2 تثبیت شده بر بستر بتنی مورد مطالعه قرار گرفت و اثر پارامترهای مؤثر شامل میزان فتوکاتالیست، pH اولیه، غلظت آلاینده و توان UV بررسی شد. نتایج نشان داد افزایش غلظت رنگزا و کاهش pH باعث کاهش نرخ رنگبری می‌شود. همچنین به منظور مقایسه رنگبری، حذف حلقه‌های بنزنی و فنلی به ترتیب در طول موجهای UV254 و UV310 نانومتر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج تحقیق نشان داد نرخ حذف RB5 بیش از RR120 بود به طوری که بازده حذف آن در شرایط بهینه پس از ۲/۵ ساعت به حدود ۹۹/۹ درصد رسید.

واژه‌های کلیدی: حذف رنگزا، RB5، RR120، نانو ذرات TiO_2 ، فرایند فتوکاتالیستی

Determination of Optimum Amounts of Effective Parameters in Reactive Dyes Removal Using Photocatalytic Reactions by Immobilized TiO_2 Nano Particles on Concrete Surface

Maryam Ghodsian¹ Bita Ayati² Hossein Ganjidoust³

(Received Nov. 13, 2011 Accepted May 19, 2012)

Abstract

In this study the effective parameters in removal of two azo dye including Reactive Black 5 (RB5) and Reactive Red 120 (RR120) using photocatalytic method (by TiO_2 nanoparticles immobilized on the concrete support) were investigated. The effect of parameters such as photocatalyst amount, initial pH, dye concentration and UV power were determined. The results showed that increase of dye concentration and decrease in pH caused decrease in dye removal rate. In order to compare dyes removal, benzene and phenol rings removal were measured in UV254 and UV310 nm wavelengths, respectively. The results in the optimum conditions showed that RB5 removal rate was more than RR120 as the removal rate was reached to 99 percent after two and half hours.

Keywords: Dye Removal, RB5, RR120, TiO_2 Nanoparticles, Photocatalytic Process.

1. M.Sc. Student of Civil and Environmental Eng., Tarbiat Modares University, Tehran

2. Assoc. Prof., Faculty of Civil and Environmental Eng., Tarbiat Modares University, Tehran (Corresponding Author) (+98 21) 82883328 ayati_bi@modares.ac.ir

3. Prof., Faculty of Civil and Environmental Eng., Tarbiat Modares University, Tehran

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران (نویسنده مسئول) ۸۲۸۸۳۳۲۸ (۰۲۱) ayati_bi@modares.ac.ir

۳- استاد، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

مورد استفاده قرار گرفته است. از مزایای استفاده از فتوکاتالیست‌ها می‌توان به معدنی سازی کامل آلاینده‌های آلی و تبدیل آنها به CO_2 ، آب و اسیدهای معدنی، عدم مشکل دفع باقیمانده‌ها و قابلیت انجام در دما و فشار محیط اشاره کرد. مزایای استفاده از TiO_2 نیز شامل غیر سمی، ارزان و در دسترس بودن و پایداری شیمیایی و بیولوژیکی است. در میان رنگزاهای موجود در پساب نساجی، رنگزاهای سنتزی ساختار پیچیده تری داشته و پایدارتر هستند. رنگزاهای با ساختار آزو (حاوی پیوند $\text{N}=\text{N}$) که حدود ۵۰ تا ۷۰ درصد رنگزاهای مورد استفاده را تشکیل می‌دهند، نیز سخت تجزیه پذیر و پایداراند [۱۲]. بنابراین فاضلاب حاوی رنگزاهای سنتزی با ساختار آزو تهدیدی جدی برای محیط زیست به شمار می‌رود. لذا در این تحقیق حذف دو ماده رنگزای سنتزی RB5^۴ و RR120^۵ توسط فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از لامپ UV به عنوان منبع تابش و نانو ذرات TiO_2 به صورت تثبیت شده بر بستر بتنی بررسی شد. دلیل انتخاب بتن به عنوان بستر تثبیت، سهولت اجرا در صنعت و نیز جنس بتنی اکثر سازه‌ها در تصفیه خانه‌های کنونی بود که قابلیت اجرای روش مورد مطالعه را با امکانات موجود و صرف کمترین هزینه فراهم می‌کند.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد و تجهیزات مورد استفاده

TiO_2 (P25) با قطر تقریبی ۵۰ نانومتر از شرکت دگوسا^۶، لامپ جیوه‌ای کم فشار به عنوان منبع UV از شرکت فیلیپس^۷ و چسب بتن از شرکت شیمی بتن بهینه خریداری شد. هیدروکسید سدیم (NaOH) محصول شرکت مرک^۸ و اسید سولفوریک (H_2SO_4) محصول شرکت دکتر مجللی بود. RB5 و RR120 از شرکت بیترفیلد^۹ آلمان تهیه شد. برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این دو رنگزا در جدول ۱ و ساختار مولکولی آنها در شکل ۱ ارائه شده است. در همه آزمایش‌ها به منظور رقیق سازی از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد. برای تعیین جذب نمونه‌ها از اسپکتروفتومتر واریان^{۱۰} مدل Carry50، به منظور تنظیم pH از pH متر دیجیتالی ساخت شرکت متروهم^{۱۱} سوئیس مدل ۶۹۱ و به منظور جداسازی نانو ذرات از اولتراسونیک کلینر فانگیلب^{۱۲} مدل UE-6SFD استفاده شد.

کارخانجات نساجی و رنگرزی یکی از بزرگ‌ترین مصرف کننده‌های آب و متعاقباً جزء اصلی‌ترین تولیدکننده‌های فاضلاب هستند. در پساب این کارخانجات مقادیر زیادی رنگزا، تثبیت کننده‌ها و غیره وجود دارد. بیش از ۵۰ درصد رنگزای مصرفی وارد فاضلاب می‌شود که علاوه بر تغییر رنگ آب به دلیل سمیت و سرطان‌زایی برخی ترکیبات، قابل استفاده مجدد یا رهاسازی در محیط زیست نیستند [۱ و ۲].

تا کنون روشهای مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی برای تصفیه این نوع فاضلاب به کار رفته است که از جمله آنها می‌توان به جذب توسط کربن فعال، انعقاد، اکسیداسیون شیمیایی، اسمز معکوس و فیلتراسیون اشاره نمود [۳-۵]. اما جذب و انعقاد تنها آلودگی را از فاز آبی به فاز جامد منتقل کرده و به دلیل مشکلات محیط زیستی به تصفیه دوباره نیاز دارند. علاوه بر این در این روشها تجزیه آلاینده‌ها نیز صورت نمی‌گیرد [۶]. روشهای بیولوژیکی متداول نیز قادر به تجزیه این آلاینده‌ها نبوده و بیشتر جذب سطحی روی لجن اتفاق می‌افتد [۷]. به همین دلیل در سالهای اخیر روشهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ و الکتروشیمیایی برای حذف آلاینده‌های سمی و سخت تجزیه پذیر از آب آشامیدنی و پساب کارخانجات، مطلوبیت و گسترش زیادی یافته‌اند.

تقریباً همه روشهای اکسیداسیون پیشرفته بر اساس تولید یا استفاده از گونه‌های فعال نظیر رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet)، دامنه وسیعی از آلاینده‌ها را به سرعت و به طور غیر انتخابی اکسید می‌کنند [۸]. روشهای مختلفی نظیر فنتون، ازن زنی، UV، الکتروشیمیایی و فتوکاتالیستی برای تولید رادیکال هیدروکسیل وجود دارد [۹ و ۱۰]. واکنش‌های فتوکاتالیستی از طریق تابش نوری با انرژی کافی یعنی بزرگ‌تر یا مساوی با انرژی باند گپ (E_{bg})، به یک نیمه رسانا انجام می‌شود که باعث برانگیخته شدن الکترون‌های نوار ظرفیت^۲ و انتقال آنها به نوار رسانش^۳ می‌شود. الکترون برانگیخته شده می‌تواند مولکول‌های آلاینده را احیا کند یا با الکترون گیرنده‌هایی نظیر O_2 جذب شده روی سطح کاتالیست یا حل شده در آب واکنش داده، آنیون رادیکالی سوپر اکسید ($\text{O}_2^{\bullet-}$) را تولید کند. حفره ایجاد شده نیز می‌تواند مستقیماً مولکول‌های آلاینده را اکسید کرده یا با H_2O یا OH^- واکنش داده آنها را به رادیکال هیدروکسیل (OH^\bullet) تبدیل کند [۱۱].

TiO_2 یکی از پرکاربردترین نیمه رساناها با باندگپ ۳/۲

الکترون ولت (در محدوده نور UV) است که به طور گسترده‌ای به عنوان یک فتوکاتالیست برای تخریب آلاینده‌های آلی و رنگزها

¹ Advanced Oxidation Process (AOPs)

² Conduct Band (CB)

³ Valance Band (VB)

⁴ Reactive Black 5

⁵ Reactive Red 120

⁶ Degussa

⁷ Philips

⁸ Merck

⁹ Biterfield

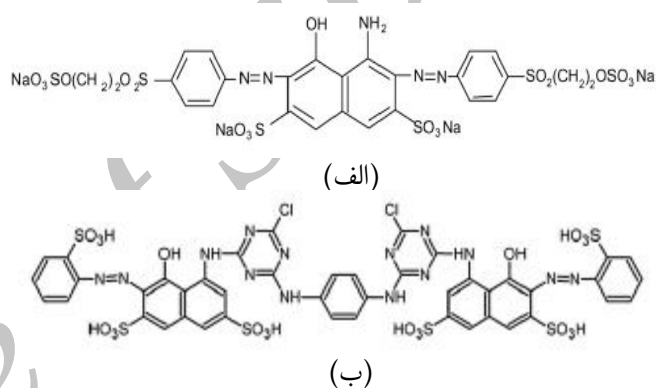
¹⁰ Varian

¹¹ Metrohm

¹² Fungilab

جدول ۱- مشخصات رنگزاهای مورد مطالعه

نام	RR 120	RB 5	مشخصات
رابطه عمومی	$C_{44}H_{24}Cl_2N_{14}Na_6O_{20}S_6$	$C_{26}H_{21}N_5O_{19}S_6Na_4$	
نامهای دیگر	Reactive Brilliant Red KE-3B	Remazol Black B	
وزن مولکولی (گرم بر مول)	۱۴۶۹/۹۸	۹۹۱/۸۲	
چگالی (Kg/m^3)	۴۵۰-۵۰۰	۴۵۰-۵۰۰	
حلالیت در آب $20^{\circ}C$ (گرم در لیتر)	۱۰۰	۸۰	
pH	۶-۹	۴/۵-۶/۵	
حالت طبیعی	پودری	پودری	
ساختار شیمیایی	دی آزو	دی آزو	
طول موج بیشینه جذب (نانو متر)	۵۳۵	۵۹۷	



شکل ۱- ساختار مولکولی رنگزاهای الف- RB5 و ب- RR120

MSP محلول TiO_2 حاوی ۱/۴۴ گرم نانو پودر TiO_2 ، به منظور ساخت بستر ۶۰ گرم بر مترمربع فتوکاتالیست TiO_2 ، با ۵ گرم چسب بتن مخلوط شده و به منظور همگن شدن به مدت ۱۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس به کمک برس روی سطح تمیز بتن مالیده شد. در روش SSP ابتدا چسب بتن توسط برس روی سطح تمیز بتن مالیده، سپس محلول TiO_2 روی آن ریخته شد تا همزمان با خشک شدن چسب، نانو ذرات نیز بر بستر تثبیت شود [۱۳]. مدت زمان لازم به منظور خشک شدن بسترها ۴ روز در نظر گرفته شد. حجم فاضلاب در همه آزمایشها ۲۵۰ سی سی در نظر گرفته شد به طوری که همواره ارتفاع فاضلاب روی بستر حدود ۷۰ میلی متر باشد. به منظور بررسی اثر میزان فتوکاتالیست TiO_2 ، چهار بستر با مقادیر ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ گرم بر مترمربع TiO_2 تهیه گردید. روی هر بستر ۲۵۰ میلی لیتر محلول ۵۰ ppm رنگزای ریخته شد. همه آزمایشها در pH طبیعی، دمای محیط و تحت لامپ UVC ۲۱۰ وات انجام گرفت. به منظور تعیین pH بهینه، محلولهایی با غلظت ۵۰ ppm از رنگزای با pH های ۳، pH طبیعی رنگزای و pH برابر ۹، ۷ و ۱۱ آماده شده از بستریهای حاوی میزان بهینه TiO_2 استفاده شد. به منظور بررسی اثر غلظت، محلولهایی با غلظتهای ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm از رنگزای با pH بهینه تهیه شد. غلظت بهینه با در نظر گرفتن بازده حذف رنگزای و میزان مصرف انرژی تعیین شد. برای بررسی اثر شدت تابش و نوع UV از لامپهای UVA با طول موج ۳۶۵ نانومتر که دارای توانهای ۸ و ۱۶۰ وات بوده اند و لامپهای UVC با طول موج ۲۵۴ نانومتر، با توانهای ۸، ۱۵۰ و ۲۱۰ وات در شرایط بهینه به دست آمده، استفاده شد. پارامترهای اندازه گیری شده و دامنه تغییرات آنها در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۲- پارامترهای اندازه گیری شده و دامنه تغییرات آنها

پارامتر	دامنه تغییرات
میزان فتوکاتالیست TiO_2 (gr/m^2 سطح بستر)	۲۰-۸۰
pH اولیه	۳-۱۱
غلظت رنگزای (میلی گرم در لیتر)	۲۰-۲۰۰
توان لامپ UV (وات)	۸-۲۱۰

به منظور آنالیز نمونه ها میزان جذب آنها در λ_{max} هر رنگزای، توسط دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد و با استفاده از منحنی استاندارد غلظت- جذب، غلظت نمونه ها تعیین شد.

۳- نتایج و بحث

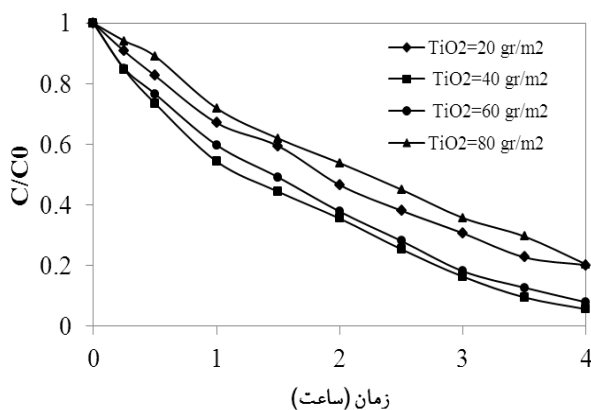
۳-۱- تعیین نوع پوشش دهی بهینه

به منظور تعیین نوع پوشش دهی بهینه نانو ذرات بر بستر بتن توسط چسب بتن، دو بستر حاوی ۶۰ گرم بر مترمربع نانو ذرات TiO_2 به

۲-۲- روش انجام تحقیق
آزمایشها در ظرفی به حجم ۱ لیتر با سطح ۳۶۰ سانتی مترمربع که صفحات بتنی با ضخامت تقریبی ۸۰ میلی متر درون آنها بود، انجام شد. به منظور ساخت بستریهای بتنی از سیمان پرتلند معمولی و آب تصفیه شده شهری به نسبت ۲ به ۱ و برای تثبیت نانو ذرات بر بتن از چسب بتن استفاده شد. دلیل انتخاب این روش، اقتصادی بودن و سهولت اجرای آن در صنعت بود. در همه مراحل پس از تعیین شرایط بهینه، سایر آزمایشها بر مبنای آن انجام پذیرفت. به منظور تعیین روش بهینه تثبیت توسط چسب بتن، دو روش MSP^۱ و SSP^۲ در شرایط pH طبیعی رنگزای و تحت تابش لامپهای UVA ۸ وات و UVC ۲۰ وات مورد استفاده قرار گرفت. در هر دو روش ابتدا به منظور جداسازی نانو ذرات کلوخه شده، پودر TiO_2 به همراه ۵۰ سی سی آب مقطر به مدت ۳۰ دقیقه در حمام اولتراسونیک با قدرت ۴۰ کیلوهرتز قرار داده شد. در روش

^۱ Separated Sealer and Photocatalyst (SSP)

^۲ Mixed Sealer and Photocatalyst (MSP)



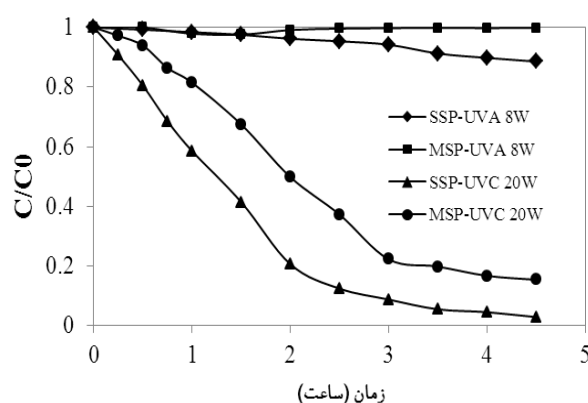
شکل ۴- میزان حذف RR120 در مقادیر مختلف TiO_2
($C_0=50$ ppm, $pH=6$, $P_{UVC}=210$ W)

همان طور که مشاهده می شود بستر حاوی ۴۰ گرم بر مترمربع فتوکاتالیست با اندکی اختلاف نسبت به بستر ۶۰ گرم بر مترمربع، بهترین راندمان را داشته است به طوری که در بسترهای حاوی مقادیر ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ گرم بر مترمربع TiO_2 ، پس از ۳ ساعت، رنگزا RB5 به ترتیب ۸۸/۳، ۹۹/۸، ۹۶/۸ و ۸۵/۶ درصد و رنگزا RR120 به ترتیب ۶۹/۳، ۸۳/۶، ۸۱/۹ و ۶۴/۲ درصد حذف شدند. در بستر حاوی ۲۰ گرم بر مترمربع TiO_2 ، کم بودن تعداد نانو ذرات باعث کاهش جایگاههای جذب سطحی مولکولهای رنگزا و همچنین کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل و راندمان حذف شده است. در مورد کاهش بازده در بسترهای حاوی ۶۰ و ۸۰ گرم بر مترمربع TiO_2 نسبت به بستر ۴۰ گرم بر مترمربع، به نظر می رسد این مسئله به دلیل همپوشانی نانو ذرات در بسترهای ۶۰ و ۸۰ گرم بر مترمربع و در نتیجه عدم تأثیر ذرات زیرین باشد. با توجه به نتایج حاصل به دلیل بازده بالاتر و نیز صرفه اقتصادی، مقدار ۴۰ گرم بر مترمربع TiO_2 به عنوان میزان بهینه فتوکاتالیست انتخاب و در ادامه آزمایشها از بسترهای حاوی این میزان فتوکاتالیست TiO_2 استفاده گردید. در مطالعه واتس و همکاران^۱ بر روی حذف ۴- کلروفنل به وسیله فتوکاتالیست TiO_2 تثبیت شده بر بستر بتنی نیز مشاهده شده است که ابتدا با افزایش مقدار کاتالیست، راندمان حذف افزوده می شود اما بعد از رسیدن به یک مقدار بیشینه، با افزایش بیشتر ماده کاتالیست راندمان بدون تغییر قابل توجه ثابت می ماند [۱۴].

۳-۳- تعیین pH بهینه

pH اولیه محلول یکی از پارامترهای مؤثر در واکنشهای فتوکاتالیستی است. به منظور تعیین pH بهینه برای هر رنگزا،

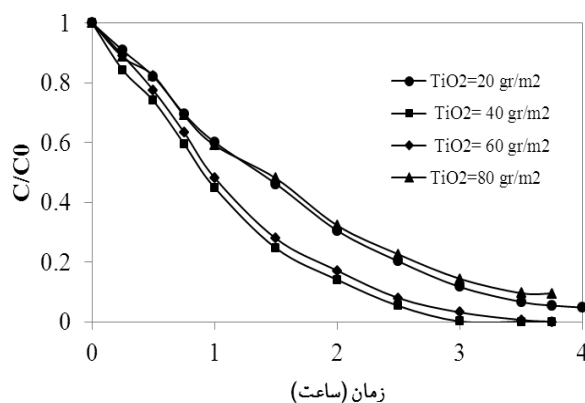
دو روش SSP و MSP آماده و آزمایش تحت تابش UVC ۲۰ وات انجام شد. همان طور که در شکل ۲ نشان داده شده، بستر اول بازده بهتری داشته است، زیرا در بستر دوم مقداری از ذرات TiO_2 بین مولکولهای چسب محصور شده و در واکنش شرکت نمی کنند. طبق نتایج حاصل شده، برای بسترهای SSP و MSP پس از ۲ ساعت به ترتیب ۷۹/۴ و ۵۰/۲ و پس از ۴/۵ ساعت و رسیدن به شرایط پایدار، به ترتیب ۹۷/۲ و ۸۴ درصد حذف رنگزا مشاهده شد. بنابراین در بقیه آزمایشها از روش SSP برای تثبیت نانو ذرات استفاده شد. از آنجا که اثر نوع پوشش دهی، ارتباطی به ساختار رنگزا ندارد، آزمایشها تنها برای RB5 با غلظت ۵۰ ppm و pH طبیعی آن انجام شد.



شکل ۲- بررسی اثر نوع پوشش دهی بر حذف RB5
($TiO_2=60$ gr/m², $C_0=50$ ppm, $pH=5$)

۲-۳- تعیین میزان فتوکاتالیست بهینه

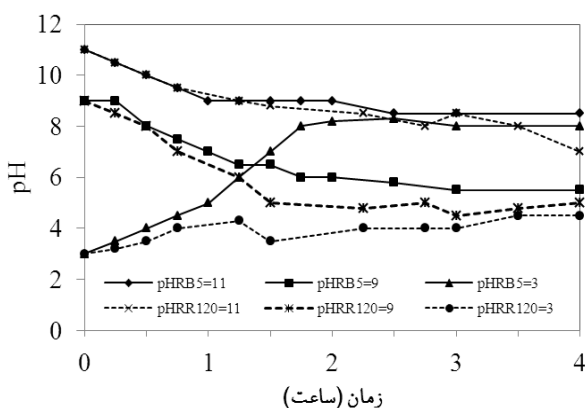
میزان حذف رنگزا توسط بسترهای حاوی مقادیر ۲۰، ۴۰، ۶۰ و ۸۰ گرم بر مترمربع فتوکاتالیست، نسبت به زمان در شکل های ۳ و ۴ به تفکیک برای دو رنگزا نشان داده شده است.



شکل ۳- میزان حذف RB5 در مقادیر مختلف TiO_2
($C_0=50$ ppm, $pH=5$, $P_{UVC}=210$ W)

¹ Watts et al.

واکنش به دلیل تولید محصولات میانی، pH تغییر کرده و در اکثر pH های اولیه اعم از اسیدی و قلیایی با گذشت زمان به سمت خنثی میل می کنند، بنابراین از لحاظ تخلیه به محیط زیست مشکل خاصی ایجاد نمی شود (شکل ۷). با محاسبه اختلاف هزینه انرژی و نیز NaOH مصرفی و با توجه به pH پس از انجام واکنش، pH برابر ۱۱ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد و در ادامه آزمایش ها مورد استفاده قرار گرفت.

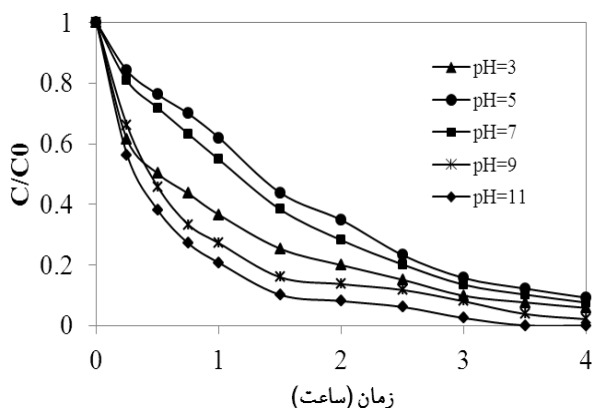


شکل ۷- تغییرات pH دو رنگزا با زمان در مقادیر مختلف pH اولیه ($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $C_0=50 \text{ ppm}$, $P_{UV}=210 \text{ W}$)

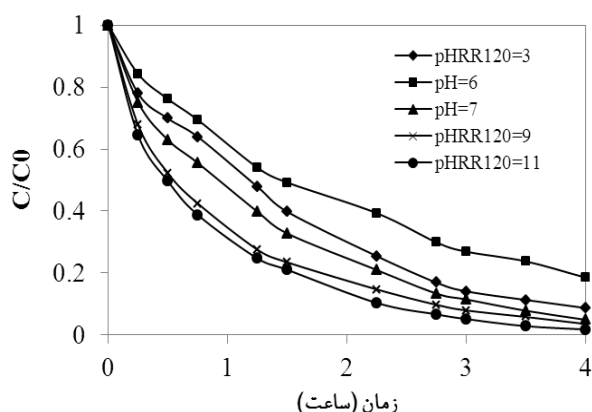
۳-۴- تعیین غلظت بهینه

به منظور بررسی اثر غلظت آلاینده، محلولهایی با غلظتهای ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm با pH بهینه به دست آمده تهیه شد. همان طور که در شکل های ۸ و ۹ مشاهده می شود، در هر دو رنگزا با افزایش غلظت اولیه، میزان حذف آن کاهش می یابد به طوری که در غلظتهای ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر برای رنگزا RB5 پس از ۳۰ دقیقه به ترتیب ۸۷/۲، ۶۱/۸، ۴۰/۴ و ۱۴/۵ درصد و پس از ۹۰ دقیقه ۹۹/۳، ۸۹/۸، ۸۰/۲ و ۲۴ درصد حذف رنگزا مشاهده می شود. در مورد رنگزای RR120 نتایج پس از ۳۰ دقیقه به ترتیب ۶۱/۱، ۴۵/۱، ۲۷/۳ و ۶۷/۶ درصد و پس از ۹۰ دقیقه ۹۰/۲، ۸۰/۳، ۵۸/۱ و ۲۴/۶ درصد است. سایر محققان نیز نتایج مشابهی را گزارش کرده اند [۱۹-۲۱]. دلیل این امر آن است که افزایش غلظت رنگزا باعث کاهش نفوذ UV، جذب سطحی بیشتر رنگزا روی سطح TiO_2 و اشغال مکان های فعال روی سطح نانو ذرات و نیز جذب مقداری از انرژی UV توسط مولکول های رنگزا می شود [۲۲-۲۴]. این عوامل باعث کاهش تولید OH^\bullet و در نتیجه کاهش حذف آلاینده می گردد. در تمامی نمودارها شیب نمودار (نرخ حذف رنگزا) در ابتدا زیاد است و سپس کاهش می یابد زیرا با تولید محصولات میانی، برخی واکنش های فتوکاتالیستی به منظور شکستن و حذف آنها انجام شده بنابراین نرخ حذف رنگزا

محلولهایی با pH های مختلف ۳، pH طبیعی و pH برابر ۷، ۹ و ۱۱ آماده شد. همان طور که در شکل های ۵ و ۶ مشاهده می شود، راندمان حذف رنگزا پس از ۲ ساعت برای RB5 به ترتیب ۸۰، ۶۵/۲، ۷۱/۱، ۸۶/۳ و ۹۲/۹ درصد و برای RR120 به ترتیب ۷۴/۵، ۶۰/۶، ۷۹/۴، ۸۵/۲ و ۹۰/۶ درصد است که حاکی از انجام بهتر و سریع تر واکنش های فتوکاتالیستی در pH قلیایی است. نتایج مشابهی نیز توسط سایر محققان ارائه شده است [۱۴-۱۶]. دلیل حذف بیشتر رنگزا در محیط قلیایی، تشکیل ساده تر و بیشتر رادیکال هیدروکسیل در این محدوده pH است [۱۷]. در pH برابر ۳ به دلیل اختلاف بار سطحی مولکول های رنگزا و ذرات TiO_2 جذب سطحی رنگزا روی سطح فتوکاتالیست نقش مهمی در فرایند رنگبری داشته است. لذا در دقایق اولیه بازده خوبی در این pH مشاهده شد. اما با گذشت زمان، تأثیر OH^\bullet که در pH بازی بیشترین مقدار را دارد، بیش از اثر اکسندگی حفره که عامل اصلی حذف در pH اسیدی است، گزارش شده است [۱۸].



شکل ۵- میزان حذف RB5 در مقادیر مختلف pH ($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $C_0=50 \text{ ppm}$, $P_{UV}=210 \text{ W}$)



شکل ۶- میزان حذف RR120 در مقادیر مختلف pH ($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $C_0=50 \text{ ppm}$, $P_{UV}=210 \text{ W}$)

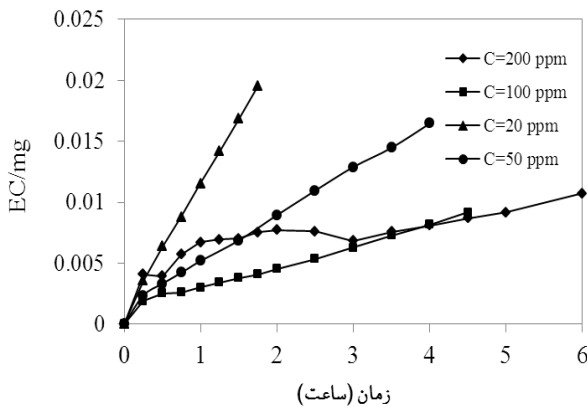
با اندازه گیری pH پس از انجام واکنش مشاهده شد در طی

$$\text{Energy Consumption} / C = \frac{EC}{(C_{in} - C_{out})} \quad (2)$$

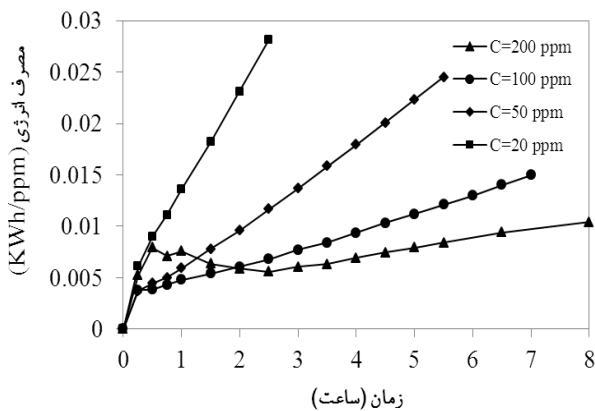
که در این روابط

EC انرژی مصرفی بر حسب کیلو وات ساعت، W برق مصرف شده بر حسب وات، t برابر با مدت زمان تابش بر حسب ساعت، Energy Consumption/C انرژی مصرفی مصرف شده برای حذف هر ppm آلاینده (C_{in} ، غلظت اولیه و C_{out} غلظت نمونه گرفته شده بر حسب میلی گرم در لیتر است).

شکلهای ۱۰ و ۱۱ میزان مصرف انرژی برای هر غلظت اولیه به ازای حذف هر ppm از رنگزاهای مورد مطالعه را در زمانهای مختلف تا زمان حذف ۱۰۰ درصد رنگزا نشان می دهد. البته در مورد غلظت ۲۰۰ ppm به دلیل طولانی بودن زمان آزمایشها، نتایج تا ساعت ششم است. بر اساس محاسبات انجام شده میزان مصرف انرژی برای حذف هر ppm رنگزا در غلظتهای ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm برای رنگزا RB5 به ترتیب ۱۹/۵، ۱۶/۴، ۱۰/۱ و ۱۵/۹ و برای RR120 به ترتیب ۲۸/۱، ۲۶/۷، ۱۸ و ۲۲/۴ وات ساعت به ازای هر ppm بود. لذا غلظت اولیه ۱۰۰ ppm برای هر دو رنگزا به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

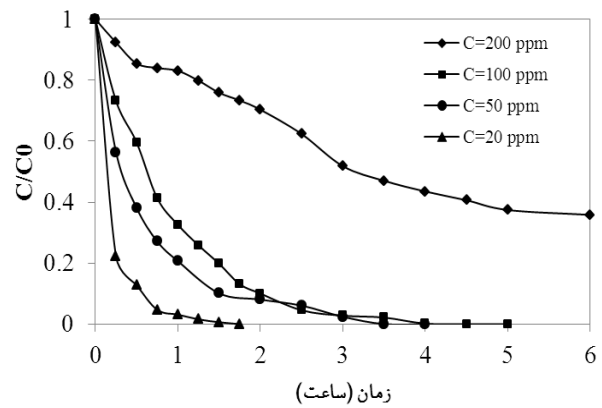


شکل ۸- مصرف انرژی در غلظتهای مختلف RB5 ($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $pH=11$, $P_{UVc}=210 \text{ W}$)

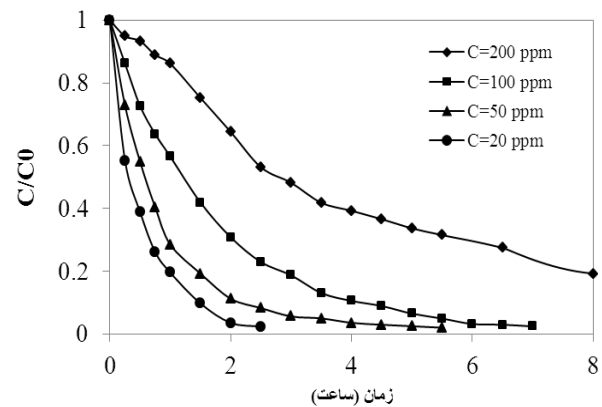


شکل ۹- مصرف انرژی در غلظتهای مختلف RR120 ($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $pH=11$, $P_{UVc}=210 \text{ W}$)

کاهش پیدا می کند [۲۰]. با گذشت زمان، محصولات ساده نیز شکسته شده و ترکیبات سخت تجزیه پذیرتر باقی می ماند، لذا نرخ حذف رنگزا در انتهای آزمایشها به میزان زیادی کاهش می یابد.



شکل ۸- میزان حذف در غلظتهای مختلف RB5 ($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $pH=11$, $P_{UVc}=210 \text{ W}$)



شکل ۹- میزان حذف در غلظتهای مختلف RR120 ($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $pH=11$, $P_{UVc}=210 \text{ W}$)

از آنجا که به منظور تعیین غلظت بهینه، تنها حذف آلاینده در مدت زمان کمتر نمی تواند دلیل انتخاب باشد، انرژی مصرف شده در هر حالت نیز محاسبه شد که در ادامه ارائه شده است.

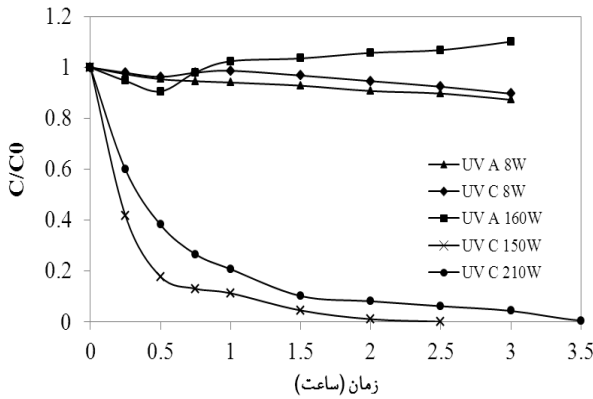
۳-۴-۱- میزان مصرف انرژی

از آنجا که در واکنشهای فتوکاتالیستی با منبع انرژی UV، مصرف انرژی یکی از پارامترهای مهم در صنعت است، میزان مصرف انرژی در هر یک از غلظتهای مورد آزمایش به ازای حذف هر ppm (میلی گرم در لیتر) آلاینده طبق روابط ۱ و ۲ محاسبه شد

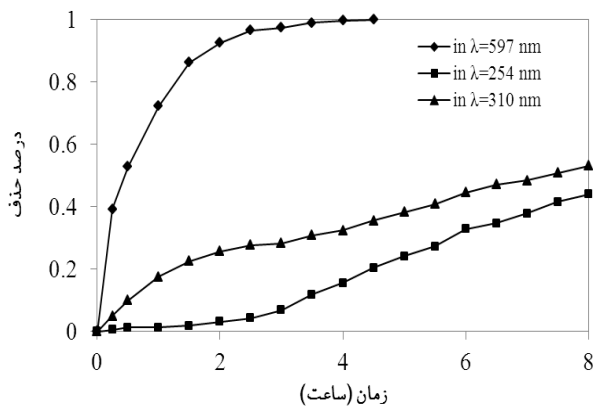
$$\text{Energy Consumption (EC)} = W * t \quad (1)$$

۳-۵- بررسی اثر توان لامپ UV

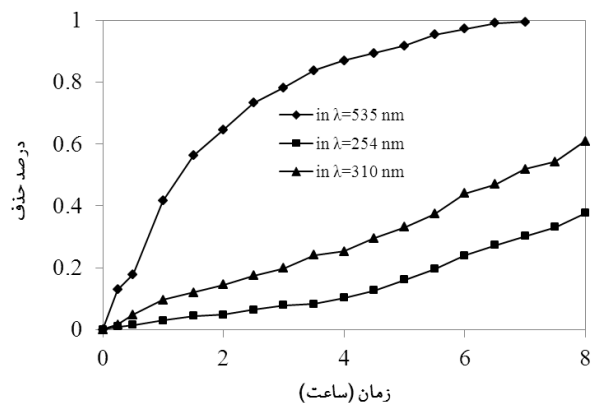
در شرایط بهینه به دست آمده به طور همزمان تحت آزمایش قرار گرفتند. از آنجا که حذف رنگزا به معنی تجزیه کامل آلاینده نیست و در این حالت تنها پیوندهای عامل رنگزا شکسته می‌شوند، برای بررسی دقیق تر، میزان جذب هر یک از نمونه‌ها در طول موجهای UV254 و UV310 نانومتر نیز که به ترتیب شاخص حضور حلقه‌های بنزنی و فنلی است، تعیین شد (شکل‌های ۱۳ و ۱۴).



شکل ۱۲- میزان حذف RB5 در توان‌های مختلف UV
($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $C_0=50 \text{ ppm}$, $pH=11$)



شکل ۱۳- بازده حذف پارامترهای مختلف رنگزای RB5
($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $C_0=100 \text{ ppm}$, $pH=11$, $P_{UV}=150 \text{ W}$)



شکل ۱۴- بازده حذف پارامترهای مختلف رنگزای RR120
($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $C_0=100 \text{ ppm}$, $pH=11$, $P_{UV}=150 \text{ W}$)

به منظور بررسی اثر توان و نوع UV، از لامپ‌های UVA با طول موج ۳۶۵ نانومتر با توان‌های ۸ و ۱۶۰ وات و لامپ‌های UVC با طول موج ۲۵۴ نانومتر با توان‌های ۸، ۱۵۰ و ۲۱۰ وات استفاده شد. نتایج آزمایش‌ها نشان داد تفاوت چندانی از نظر بازده حذف رنگزا بین دو لامپ ۸ وات UVA و UVC وجود ندارد، زیرا حداقل انرژی مورد نیاز برای برانگیخته شدن TiO_2 برابر با $3/2$ الکترون ولت است که از طریق نوری با حداکثر طول موج ۳۸۷ نانومتر تأمین می‌شود. افزایش انرژی و در واقع کاهش طول موج نور تابشی با جایگزین کردن لامپ UVC به جای UVA در حالی که شدت تابش ثابت است، تغییری در میزان برانگیختگی الکترون‌های نیمه رسانا (TiO_2) ایجاد نمی‌کند. همان‌طور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، میزان حذف RB5 تحت تابش هر یک از لامپ‌های UVA و UVC ۸ وات پس از ۳۰ دقیقه به ترتیب ۴ و ۴ درصد و پس از ۳ ساعت به ترتیب ۱۳ و ۱۱ درصد است. با افزایش توان لامپ و در نتیجه افزایش شدت تابش و تعداد فوتون‌های ساطع شده انتظار می‌رود راندمان حذف افزایش یابد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود میزان حذف رنگزا پس از نیم و ۲ ساعت تابش به ترتیب از ۴ و ۶ درصد تحت تابش لامپ UVC ۸ وات به $82/2$ و ۹۹ درصد در UVC ۱۵۰ وات رسیده است. اما در مورد لامپ UVA ۱۶۰ وات نرخ حذف کاهش یافت و حتی در بعضی نمونه‌ها میزان رنگزا بیش از مقدار اولیه آن مشاهده شد. این مسئله می‌تواند به دلیل تولید گرمای زیاد توسط لامپ و افزایش دما تا ۵۰ درجه سلسیوس در نتیجه تبخیر آب تحت دما و افزایش غلظت رنگزا باشد. به طوری که راندمان حذف پس از ۳۰ دقیقه برابر با ۱۰ درصد بوده و پس از ۳ ساعت به ۰/۱ درصد بیش از مقدار اولیه رسیده است. این پدیده در مورد افزایش توان در لامپ UVC از ۱۵۰ وات به ۲۱۰ وات نیز با شدت بسیار کمتر صادق بود، به طوری که راندمان حذف لامپ‌های ۱۵۰ و ۲۱۰ وات پس از ۳۰ دقیقه به ترتیب $82/2$ و $61/8$ درصد و پس از ۲ ساعت به ترتیب ۹۹ و ۹۲ درصد بود. از آنجا که روند نتایج حاصل مستقل از نوع آلاینده و ساختار آن است، از تکرار آزمایش‌ها برای RR120 اجتناب شد و توان ۱۵۰ وات UVC به عنوان منبع بهینه انرژی انتخاب شد. در تحقیق قوامی در pH قلیایی ۹ توسط ۴۰ گرم بر مترمربع TiO_2 پوشش داده شده بر سطح بستر در حضور لامپ UVC ۹۰ وات در کمتر از ۵ ساعت بیش از ۹۲ درصد از ۷۵ ppm رنگزای AB113، حذف گردیده است [۲۵].

۳-۶- بررسی و مقایسه شرایط بهینه

پس از تعیین مقدار بهینه پارامترهای مؤثر در حذف هر یک از رنگزها، به منظور مقایسه رفتار دو رنگزا با یکدیگر مجدداً هر کدام

می تواند روشی مؤثر به منظور حذف آلاینده های رنگزای راکتیو باشد. به طوری که رنگزاهای RB5 و RR120 با غلظتهای ۲۰ ppm در pH برابر ۱۱ توسط ۴۰ گرم بر مترمربع TiO_2 تحت تابش UVC ۲۱۰ وات پس از ۱۰۰ دقیقه به طور کامل حذف شدند. شرایط بهینه از نظر میزان بازده و میزان مصرف انرژی برای رنگزاهای مورد مطالعه، pH معادل ۱۱، غلظت اولیه ۱۰۰ ppm، UVC با توان ۱۵۰ وات و مقدار ۴۰ گرم بر مترمربع فتوکاتالیست TiO_2 به ازای واحد سطح بستر بود.

۵- قدردانی

نویسندگان این مقاله از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به جهت حمایت مالی تشکر و قدردانی می نمایند.

همان طور که مشاهده می شود، رنگزا RB5 پس از ۴/۵ ساعت ۹۹/۹ درصد حذف شد در حالی که در این زمان میزان جذب در UV254 و UV310 نانومتر به ترتیب برابر با ۲۰/۵ و ۳۵/۵ درصد است. برای رنگزای RR120 حذف رنگزا و حذف در UV254 و UV310 پس از ۷ ساعت به ترتیب ۹۹/۳، ۳۰ و ۵۱/۸ درصد است. همان طور که ملاحظه می شود نرخ حذف و تجزیه رنگزای RB5 بیش از RR120 است. این پدیده می تواند ناشی از ساختار متفاوت رنگزاهای و گروههای عاملی آنها و نیز تفاوت در میزان جذب فوتون های نور UV توسط رنگزاهای باشد [۲۶].

۴- نتیجه گیری

نتایج به دست آمده از این تحقیق نشان داد که فرایند فتوکاتالیستی

۶- مراجع

- 1- Arslan, I., Balcioglu, I.A., and Bahnemann, D.W. (2000). "Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dye house effluents by ferrioxalate-fenton/UV-A and TiO_2 /UV-A processes." *J. of Dyes Pigments*, 47, 207-218.
- 2- Anjaneyulu, Y., Chary, N.S., and Raj, D.S.S. (2005). "Decolorization of industrial effluents-available methods and emerging technologies-a review." *J. of Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, 4, 245-273.
- 3- Koprivanac, N., and Kusic, H. (2009). *Hazardous organic pollutants in colored wastewaters*, Nova Science Publishers, Inc., New York, USA.
- 4- Zamora, P.P., Kunz, A., Moraes, S.G., Pelegrini, R., Moleiro, P.C., Reyes, J., and Duran, N. (1999). "Degradation of reactive dyes I. a comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes." *J. of Chemosphere*, 38, 835-852.
- 5- Georgiou, D., Melidis, P., Aivasidis, A., and Gimouhopoulos, K. (2002). "Degradation of azo reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide." *J. of Dyes Pigments*, 52, 69-78.
- 6- Oliver, J.H., Hyunook, K., and Pen-Chi, C. (2000). "Decolorization of wastewater." *J. of Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 30, 499-505.
- 7- Benguella, B., and Yacouta-Nour, A. (2009). "Adsorption of bezanyl red and nylomine green from aqueous solutions by natural and acid-activated bentonite." *J. of Desalination*, 235, 276-292.
- 8- Klavarioti, M., Mantzavinos, D., and Kassinos, D. (2009). "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes." *J. of Environ. Int.*, 35, 402-417.
- 9- Sadik, W.A.A., and Nashed, A.W. (2008). "UV-induced decolorization of acid alizarine violet N by homogeneous advanced oxidation processes." *J. of Chem. Eng.*, 137, 525-528.
- 10- Martínez-Huitle, C.A., and Brillas, E. (2009). "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review." *J. of Appl. Catal., J. of B-Environ.*, 87, 105-145.
- 11- Gaya, U.I., and Abdullah, A.H. (2008). "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems." *J. of Photochem. Photobiol. C: Photochem., Rev.*, 9, 1-12.
- 12- Mahmoodi, N.M., Arami, M., Limaee, N.Y., Gharanjig, K., and Ardejani, F.D. (2006). "Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nanophotocatalysis using immobilized nanoparticles of titanium dioxide." *J. of Colloid Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 290, 125-131.

- 13- Hunger, K. (2003). *Industrial Dyes: Chemistry, Properties and Applications*, John Wiley and Sons-VCH, New York, USA.
- 14- Watts, M.J., and Cooper, A.T. (2008). "Photocatalysis of 4-chlorophenol mediated by TiO₂ fixed to concrete surfaces." *J. of Solar Energy*, 82, 206-211.
- 15- Okitsu, K., Iwasaki, K., Yobiko, Y., Bandow, H., Nishimura, R., and Maeda, Y. (2005). "Sono-chemical degradation of azo dyes in aqueous solution: A new heterogeneous kinetics model taking into account the local concentration of OH radicals and azo dyes." *J. of Ultrasonics Sonochemistry*, 12, 255-262.
- 16- Tanaka, K., Padermpole, K., and Hisanaga, T. (2000). "Photocatalytic degradation of commercial azo dyes." *J. of Water Research*, 34, 327-333.
- 17- Bakaullah, S.B., Rauf, M.A., and Ashraf, S.S. (2007). "Photocatalytic decoloration of coomassie brilliant blue with titanium oxide." *J. of Dyes and Pigments*, 72, 353-356.
- 18- Concalves, M.S.T., Oliveira-Campos, A.M.F., Pinto, M.M.S., Plasencia, P.M.S., and Queiroz, M.J.R.P. (1991). "Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂." *J. of Chemosphere*, 39, 781-786.
- 19- Baran, W., Makowski, A., and Wardas, W. (2008). "The effect of UV radiation absorption of atonic and anionic dye solutions on their photocatalytic degradation in the presence of TiO₂." *J. of Dyes Pigm.*, 76, 226-230.
- 20- Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., and Murugesan, V. (2002). "Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4." *J. of Chemosphere*, 46, 1173-1181.
- 21- Joanna, G., and Morawski, A.W. (2002). "Photocatalytic decomposition of azo dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide." *J. of Applied Catalysis B: Environmental*, 36, 45-51.
- 22- Damodar, R.A., Jagannathan, K., and Swaminathan, T. (2007). "Decolorization of reactive dyes by thin film immobilized surface photo-reactor using solar irradiation." *J. of Solar Energy*, 81, 1-7
- 23- Joanna, G., and Morawski, A.W. (2002). "Photocatalytic decomposition of azo dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide." *J. of Applied Catalysis B: Environmental*, 36, 45-51.
- 24- Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., and Murugesan, V. (2002). "Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes." *J. of Hazardous Materials*, 89, 303-317.
- 25- Nayebe Gavgani, R. (2012). "Acid dyes removal by the combination of immobilized nano TiO₂ on concrete and biological processes." M.Sc. Thesis, Tarbiat Modares University, Tehran
- 26- Damodar, R.A., Jagannathan, K., and Swaminathan, T. (2007). "Decolorization of reactive dyes by thin film immobilized surface photo-reactor using solar irradiation." *J. of Solar Energy*, 81, 1-7.