

تسریع رنگزدایی فرایند فتوکاتالیستی تثبیت شده توسط اسکاونجر حفره EDTA

راضیه عسگری^۱ بیبا آیتی^۲

(دریافت ۹۲/۶/۲۱ پذیرش ۹۳/۵/۱۸)

چکیده

در این پژوهش اثر اسکاونجر حفره EDTA در تسریع رنگبری رنگزای آبی مستقیم ۷۱ به عنوان یک آلاینده سخت تجزیه پذیر در فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم پوشش داده شده بر بستر سیمانی بررسی شد. با استفاده از ۰/۰۳ مولار EDTA، ۷۵ میلی گرم در لیتر رنگزا در pH برابر ۶، تحت تابش لامپ UV-C ۶۰ وات طی مدت زمان ۷۵ دقیقه رنگبری شد. این در حالی است که رنگزا تحت این شرایط و بدون حضور اسکاونجر در مدت زمان ۲۲۵ دقیقه حذف شد، به این ترتیب اثر تسریع کنندگی این اسکاونجر تأیید شد. سینتیک فرایند فتوکاتالیستی در حضور EDTA مرتبه اول با ثابت واکنش ۰/۰۵ بر دقیقه به دست آمد که ۲/۵ برابر سرعت واکنش بدون اسکاونجر بود.

واژه‌های کلیدی: سینتیک، غلظت، pH، شدت تابش، آبی مستقیم ۷۱

Using the EDTA Hole Scavenger to Accelerate Decolorization in the Immobilized Photocatalytic Process

R. Asgari¹

B. Ayati²

(Received Sep. 12, 2013)

Accepted Aug. 9, 2014)

Abstract

This study investigated the effect of EDTA as a hole scavenger on accelerating the photocatalytic decolorization of direct blue 71 as a non-degradable model pollutant with nano TiO₂ powder immobilized on a cementitious bed. For this purpose, 75 mg/L of the dye was decolorized in 75 minutes with 0.03 M of EDTA at a pH level of 6 and under irradiation produced by a 60-W UV-C lamp. This is while decolorization under identical conditions but in the absence of EDTA had been accomplished in 225 minutes. The experiment, therefore, confirmed the accelerating effect of the scavenger on decolorization. The kinetics of the photocatalytic process with EDTA followed a first order reaction with a constant rate of 0.05 min⁻¹, which is 2.5 times faster than the process without EDTA.

Keywords: Kinetics, Concentration, pH, Irradiation intensity, Direct Blue 71.

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

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

EDTA^۲ به عنوان یک لیگاند شش دندانه‌ای کمپلکس‌ساز و عامل کیلیت‌کننده^۳ مطرح است که در فرایند فتوکاتالیستی نقش الکترون دهنده، اسکاونجر حفره را ایفا می‌کند [۱۷، ۱۸ و ۱۹]. این ماده در محیط دارای بار منفی است و با تشکیل کمپلکس با انواع کاتیون‌های فلزی و قلیایی مانند Al، Ca، Fe و Mn اثر آنها را کاهش می‌دهد؛ ولی هزینه زیاد از عیب‌های آن محسوب می‌شود [۲۰ و ۲۱].

در پژوهشی لی و همکاران در سال ۲۰۰۲، تبدیل فتوکاتالیستی رودآمین B (Rh B) را در حضور دهندگان الکترونی شامل اسید اگزالیک، اتانول و EDTA بررسی نموده و اثرات آنها را بر تغییرات تدریجی فتوکاتالیستی حجم هیدروژن تولیدی بر روی Pt/TiO₂ در حین تجزیه رنگزا مشاهده کردند. در نتیجه افزودن رادیکال اتانول، نرخ تولید هیدروژن ناشی از تجزیه رنگزا به صورت محسوسی کاهش یافت [۱۹]. همچنین چن و همکاران برای مقایسه اثر ترکیبات فعال مؤثر در تجزیه نوری اسید اورانژ^۴ از I⁻ به عنوان اسکاونجر حفره استفاده نمودند که تجزیه اولیه را محدود نمود و این بیانگر نقش اساسی حفره‌ها در واکنش است [۲۲]. سهرابی و قوامی نیز حذف رنگزای مستقیم قرمز^۵ را با سیستم UV/TiO₂ بررسی کردند. در این پژوهش pH بهینه برابر ۲ و غلظت بهینه دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان کاتالیزور برابر ۴ گرم در لیتر به دست آمد. همچنین افزودن سه درصد اتانول، باعث کاهش نرخ تفکیک به دلیل اثر اسکاونج کردن حفره لایه ظرفیت شد [۲۳].

هدف از این پژوهش، استفاده از اثر اسکاونجر حفره EDTA به منظور تسریع حذف رنگزای آبی مستقیم ۷۱ با فرایند فتوکاتالیستی نانو ذرات TiO₂ بود؛ زیرا پژوهش‌های زیادی در رابطه با نقش زمان در ارزیابی اقتصادی فرایندها و کاربرد EDTA در این زمینه انجام شده است. همچنین به منظور حل مشکل عمده استفاده از نانو ذرات پودری در مقیاس صنعتی که شامل تصفیه، احیا و بازیابی آن برای استفاده مجدد است، از بسترهایی استفاده شد که دوغاب غیر آگلومره و دیسپرس شده نانو ذرات TiO₂ بر روی آنها تثبیت شده بود. این بسترها از جنس سیمان و به صورت تکیه‌گاهی بدون ایجاد اثر مزاحمتی برای عملکرد نانو ذرات بودند.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- روش کار

۲-۱-۱- تهیه پایلوت و تثبیت نانو ذرات TiO₂

برای ساخت پایلوت مراحل زیر صورت گرفت [۲۴ و ۲۵]:

رنگزاهای آزویی از ترکیبات آروماتیک و سخت تجزیه پذیر هستند که اثرات نامطلوبی از جمله سرطان‌زایی، جهش‌زایی و حساسیت‌زایی دارند و به عنوان آلاینده‌های مقدم آب محسوب می‌شوند. رنگزای آبی مستقیم ۷۱^۱ نیز از نوع آزویی دارای هشت حلقه بنزنی و سه پیوند N=N است که امکان حضور آن در فاضلاب صنایع نساجی و رنگرزی وجود داشته و در صورتی که به آب‌های سطحی و زیرزمینی وارد شود، باعث افزایش مصرف اکسیژن محلول، مسمومیت آبزیان و نیز کاهش نفوذ نور به اعماق آب می‌شود [۱ و ۲]. بنابراین برای تصفیه فاضلاب محتوی این آلاینده‌ها باید از روش‌های پیشرفته تصفیه‌ای استفاده شود که کم‌هزینه بوده و راندمان قابل قبولی داشته باشند.

در سال‌های گذشته، پژوهش‌های مختلفی درباره فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از اکسیدهای نیمه‌رسانا، شامل ذرات نانو TiO₂ صورت گرفته است. فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات TiO₂ یک روش اکسیداسیون پیشرفته با هدف تولید رادیکال‌های فعال است که به دلیل سازگار بودن این نانو ذرات با محیط زیست و فاصله لایه‌ای مناسب آنها برای تهییج شدن با طول موج مناسب نور تابیده شده و همچنین عدم سمیت، به عنوان یک روش کارآمد برای تصفیه فاضلاب‌های حاوی رنگزا شناخته شده است [۳]. اما نیاز به زمان طولانی تابش برای شکستن پیوندهای سخت تجزیه پذیر و ضرورت احیا و بازیابی نانو ذرات با هزینه بالا و عملیات پیچیده از عیب‌های کار به‌شمار می‌روند [۴]. برای رفع این مشکلات، استفاده از روش‌های تسریع‌کننده حذف، مانند کاربرد اسکاونجرها و تثبیت نانو ذرات بر سطوح سیمانی به عنوان تکیه‌گاه خنثی پیشنهاد شده است [۵].

اسکاونجرها ترکیباتی هستند که در صورت انتخاب صحیح با توجه به شرایط آزمایش و نوع ساختار آلاینده هدف، می‌توانند با ایفای چند نقش متفاوت، عامل تسریع فرایند فتوکاتالیستی شوند. اولاً این ترکیبات با به تعویق انداختن ترکیب مجدد الکترون - حفره تشکیلی در سطح نانو ذرات، زمان کافی برای شروع واکنش‌های زنجیره‌ای فتوکاتالیستی را فراهم می‌کنند. دوم اینکه با اسکاونج کردن الکترون، حفره و یا رادیکال‌ها و حذف اثرات تداخلی ترکیبات فعال در محیط و افزایش نقش عامل مؤثر اصلی در تجزیه آلاینده، باعث بالا رفتن راندمان حذف می‌شوند و در نهایت با دخالت مستقیم در ساختار آلاینده به عنوان اکسنده و یا کاهنده باعث تجزیه پیوندهای آلاینده هدف شده و به این ترتیب راندمان حذف را افزایش و زمان تجزیه را کاهش می‌دهند [۱۶-۶].

² Ethylenediaminetetraacetic Acid Tetrasodium Salt (C₁₀H₁₂N₂Na₄O₈.2H₂O)

³ Chelating Agent

⁴ Acid Orange 7

⁵ Direct Red 23

¹ Direct Blue 71

$$EC=W \times t \quad (3)$$

$$EC/C=EC/(C_0-C) \quad (4)$$

که در این روابط

R میزان حذف رنگزا برحسب درصد، C_0 و C به ترتیب غلظت اولیه و ثانویه رنگزا برحسب میلی‌گرم در لیتر، W شدت تابش لامپ‌ها برحسب وات، t زمان ماند فاضلاب در راکتور تا رنگبری کامل برحسب دقیقه، EC میزان مصرف انرژی و EC/C میزان مصرف انرژی به ازای هر میلی‌گرم در لیتر رنگزای حذف شده است [۲۶].

۲-۱-۳- انجام آزمایش‌های اصلی

آزمایش‌های اصلی با توجه به تأثیر پارامترهای مختلف شامل غلظت اسکاونجر، pH، غلظت رنگزا و شدت تابش لامپ UV-C در راندمان حذف فرایند فتوکاتالیستی صورت گرفت و مقدار بهینه هر یک با ثابت نگه داشتن سایر پارامترها تعیین شد. به این صورت که ۲۵۰ سی‌سی فاضلاب سنتزی حاوی غلظت مورد نظر رنگزا و اسکاونجر تهیه شد و بر روی بسترهای سیمانی پوشش داده شده با نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تحت تابش مناسب قرار گرفت. در حین آزمایش ۵ سی‌سی نمونه در بازه‌های زمانی ۱۵ دقیقه‌ای برداشت و مقدار جذب آنها قرائت و غلظت رنگزای باقیمانده محاسبه شد. هر آزمایش حداقل سه بار تکرار و از مقادیر میانگین سه آزمایش استفاده شد. به این ترتیب با رسم منحنی تغییرات C/C_0 در مقابل زمان و محاسبه میزان مصرف انرژی و راندمان حذف در حداقل زمان رنگبری، مقدار بهینه پارامتر هدف انتخاب شد.

۲-۱-۴- انجام آزمایش‌های شاهد

آزمایش‌های شاهد به منظور بررسی کردن نقش مجزا و ترکیبی عوامل مؤثر تحت شرایط بهینه حاصل از آزمایش‌های اصلی سیستم $TiO_2/EDTA/UV-C/Dye$ انجام شد. برای انجام این کار، از سیستم‌های $UV-C/Dye$ ، $EDTA/Dye$ ، TiO_2/Dye ، $TiO_2/UV-C/Dye$ ، $TiO_2/EDTA/Dye$ و $EDTA/UV-C/Dye$ استفاده شد.

۲-۱-۵- انجام آزمایش‌های تکمیلی

برای بررسی بهتر روند رنگزدایی، آزمایش‌های تکمیلی شامل تغییرات منحنی جذب و سینتیک واکنش بررسی شدند. با قرائت جذب نمونه‌های برداشت شده در زمان‌های مختلف، منحنی جذب در طیف موجی ۲۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر رسم و تغییرات پیک‌های موجود بررسی شد. سینتیک واکنش نیز با بررسی تغییرات dC/dt

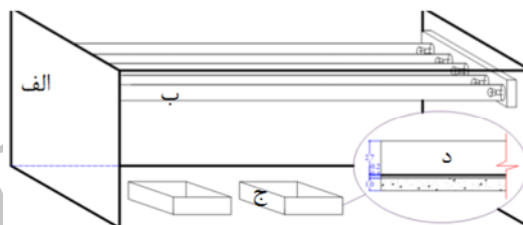
- تهیه بسترهای سیمانی به ضخامت ۲ سانتی‌متر با استفاده از سیمان و آب با نسبت ۲ به ۱ در یک ظرف پایلوت از جنس پلاستیک به ابعاد $4 \times 15 \times 23$ سانتی‌متر؛

- اصلاح سطوح بستر سیمانی و پوشاندن آن با لایه‌ای از چسب بتن به ضخامت 0.2 تا 0.5 میلی‌متر؛

- ریختن دوغاب تهیه شده از $1/44$ گرم پودر دی‌اکسید تیتانیوم حل شده در 50 سی‌سی آب دو بار تقطیر، پس از 30 دقیقه مخلوط شدن در دستگاه حمام اولتراسونیک، برای دیسپرس کردن ذرات آگلومره شده بر روی لایه چسب؛

- خشک شدن همزمان نانو ذرات بر روی سیمان به مقدار 40 گرم بر مترمربع و چسب.

در شکل ۱ نمای راکتور آزمایشگاهی ارائه شده است. در طول آزمایش‌ها، پایلوت با ورق‌های آلومینیومی ضخیم برای جلوگیری از تشعشع اشعه UV-C به محیط آزمایشگاه و بازتابش آن پوشانده شد.



شکل ۱- نمای پایلوت آزمایشگاهی

(الف) - محفظه UV-C، ب- لامپ UV-C ۳۰ وات، ج- راکتور حاوی بستر سیمانی پوشش داده شده با نانو ذرات TiO_2 و د- برش بستر سیمانی)

۲-۱-۲- تعیین طیف جذبی

برای تعیین حداکثر طول موج جذب رنگزا، ابتدا طیف جذبی محلولی به غلظت 20 میلی‌گرم در لیتر در محدوده 200 تا 900 نانومتر رسم شد و حداکثر جذب در طول موج 586 نانومتر به دست آمد که نماینده پیوندهای آرومی عامل رنگ در رنگزای DB 71 است. منحنی کالیبراسیون رنگزا نیز در این طول موج برای غلظت‌های مختلف آن رسم و رابطه کالیبراسیون رنگزا با مقدار R^2 برابر 0.99 مطابق رابطه ۱ به دست آمد

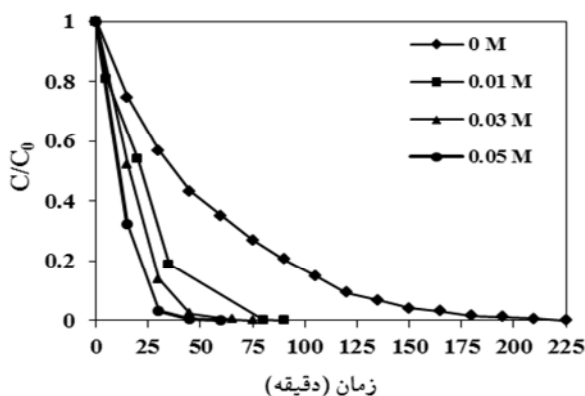
$$Abs=0.0241*[Dye] \quad (1)$$

که در این رابطه

غلظت رنگزا برحسب میلی‌گرم در لیتر و جذب عددی بی‌بعد است. همچنین با توجه به اهمیت محاسبه درصد حذف رنگزا و میزان مصرف انرژی در هر آزمایش از روابط ۲ تا ۴ استفاده شد

$$R = \frac{C - C_0}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

برای جذب شدن به سطح نانو ذرات TiO_2 پیروز شده و با اسکانوج کردن حفره، باعث تشکیل رادیکال‌های سوپراکسید می‌شود. همچنین امکان احیا شدن رنگزا توسط e_{CB^-} به وجود می‌آید. بنابراین راندمان حذف رنگزا افزایش می‌یابد. با توجه به میزان مصرف انرژی غلظت‌های ۰/۰۳ و ۰/۰۵ مولار در زمان ۶۰ دقیقه که دارای کمترین مقدار برابر $2/26$ و $1/8$ بودند، ۰/۰۳ مولار به عنوان غلظت بهینه انتخاب شد.



شکل ۲- بررسی اثر غلظت EDTA

(غلظت رنگ برابر ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۴/۷، P_{UV-C} برابر ۹۰ وات و TiO_2 برابر ۴۰ گرم در مترمکعب)

۲-۳- تعیین pH بهینه

به طور کلی با توجه به اثر pH محلول، در نحوه رخداد واکنش‌های فتوکاتالیستی در سطح نانو ذرات و نیز متغیر بودن آن در فاضلاب‌های رنگی، بررسی این پارامتر در نحوه حذف رنگزا ضروری است؛ زیرا pH بر روی بار سطحی نانو ذرات TiO_2 ، نحوه جذب رنگزا به سطح آن، نحوه عملکرد اسکانوجر و تولید رادیکال هیدروکسیل و سرعت حذف رنگزا از محیط تأثیرگذار است [۴ و ۲۸]. به گونه‌ای که رنگزاهای اسیدی در pH‌های قلیایی، رنگزاهای قلیایی در pH‌های اسیدی و رنگزاهای مستقیم بیشتر در pH خنثی حذف می‌شوند. به صورت کلی سه مکانیسم محتمل برای تجزیه آلاینده آلی شامل حمله رادیکال هیدروکسیل، اکسیداسیون حفره مثبت و احیا توسط الکترون لایه انتقال نیز به ماهیت و pH محیط بستگی دارند. به گونه‌ای که در pH اسیدی، مکانیسم اکسیداسیون رنگزا با $h\nu_{VB^+}$ و در pH‌های خنثی و قلیایی مکانیسم تجزیه، توسط رادیکال هیدروکسیل غالب است. هر چند اثر pH بر روی مکانیسم پایه اکسیداسیون فتوکاتالیستی در سیستم TiO_2/UV یک موضوع به نسبت پیچیده است [۲۹].

چنانچه در شکل ۳ مشاهده می‌شود، افزایش pH از حالت اسیدی به قلیایی در حضور اسکانوجر EDTA باعث تسریع واکنش

انجام و مرتبه (n) و ثابت واکنش (k) محاسبه شد و به این ترتیب سرعت انجام فرایند رنگبری در سیستم با اسکانوجر و بدون اسکانوجر مطالعه شد. کلیه آزمایش‌ها بر اساس کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب و با حداقل سه بار تکرار انجام شدند [۲۷].

۲-۲- مواد

مواد عمده مورد استفاده، شامل رنگزای آبی مستقیم ۷۱ (DB 71) تهیه شده از شرکت الوان ثابت همدان، پودر نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم P25 حاوی آناز تا به روتایل با نسبت ۸۰ به ۲۰ و قطر تقریبی ۲۱ نانومتر محصول شرکت دگوسا^۱ آلمان، EDTA با خلوص ۹۹/۸ تا ۱۰۰/۵ درصد محصول شرکت مرک^۲ آلمان به عنوان اسکانوجر حفره، سود ۰/۱ نرمال و اسید سولفوریک محصول شرکت مرک آلمان برای تنظیم pH، سیمان پرتلند و آب برای تهیه سیمان، چسب اپوکسی بتن سوپر تهیه شده از شرکت شیمی بتن بهینه، روغن قالب و آب دو بار تقطیر بودند.

۳-۲- تجهیزات و وسایل

از اسپکتروفتومتر هچ^۳ برای تعیین جذب نمونه‌های رنگزا، اولتراسونیک کلینر فانگیل^۴ برای دیسپرس کردن نانو ذرات آگلومره شده، pH متر دیجیتالی متروهم^۵ برای اندازه‌گیری pH، ترازوی دیجیتالی مدل PLS360-3-Kem برای توزین مواد، COD راکتور ساخت شرکت هچ مدل DRB200 با ۱۶ جالوله‌ای برای اندازه‌گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی فاضلاب، لامپ جیوه‌ای کم‌فشار ۳۰ وات با نام تجاری لومی‌اکشن^۶ ساخت تایوان به عنوان منبع UV-C برای تهیه نانو ذرات فتوکاتالیستی استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین غلظت بهینه EDTA

نتایج به دست آمده از اثر غلظت‌های مختلف EDTA در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود ۰/۰۵ مولار EDTA زمان حذف رنگزا را از ۲۵۵ دقیقه به ۶۰ دقیقه و ۰/۰۳ مولار آن را به ۷۵ دقیقه کاهش داده است. زیرا احتمالاً EDTA در محیط آبی با از دست دادن یک تا چهار یون H^+ ساختار خود، دارای بار منفی شده و با اسیدی کردن محیط باعث مثبت شدن بار سطحی نانو ذرات TiO_2 می‌شود که در رقابت با رنگزای آنیونی

¹ Degussa

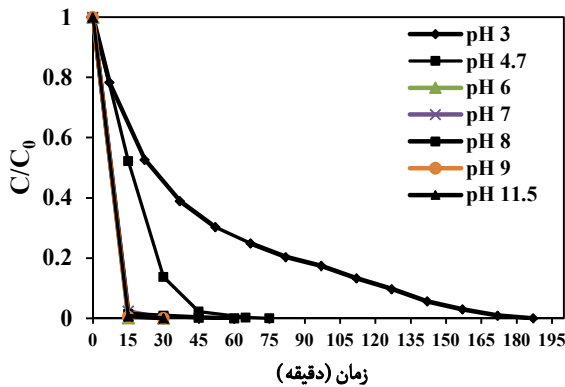
² Merck

³ Hach/DR4000

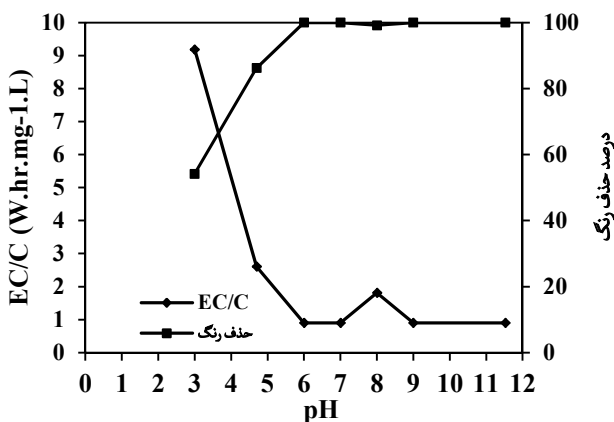
⁴ Fungilab/UE-6SFD

⁵ Metrohm/691

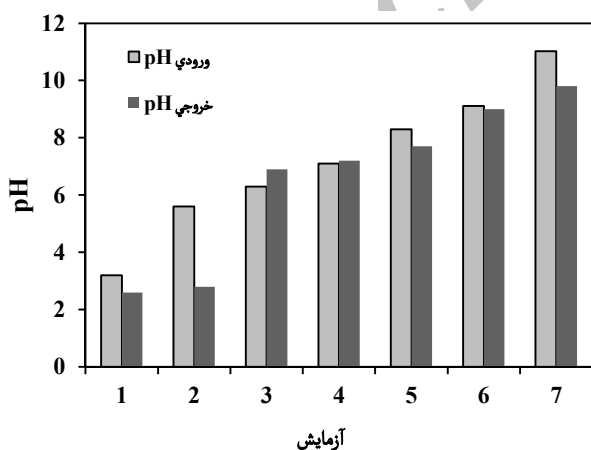
⁶ Lumiaction



شکل ۳- بررسی اثر pH (غلظت رنگ برابر ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، EDTA برابر ۰/۰۳ مولار، P_{UV-C} برابر ۹۰ وات و TiO_2 برابر ۴۰ گرم بر مترمکعب)



شکل ۴- میزان مصرف انرژی در pH های مختلف و راندمان حذف در ۳۰ دقیقه ابتدای واکنش (غلظت رنگ برابر ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، EDTA برابر ۰/۰۳ مولار، P_{UV-C} برابر ۹۰ وات و TiO_2 برابر ۴۰ گرم بر مترمکعب)



شکل ۵- تغییرات pH قبل و بعد از واکنش (غلظت رنگ برابر ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، EDTA برابر ۰/۰۳ مولار، P_{UV-C} برابر ۹۰ وات و TiO_2 برابر ۴۰ گرم بر مترمکعب)

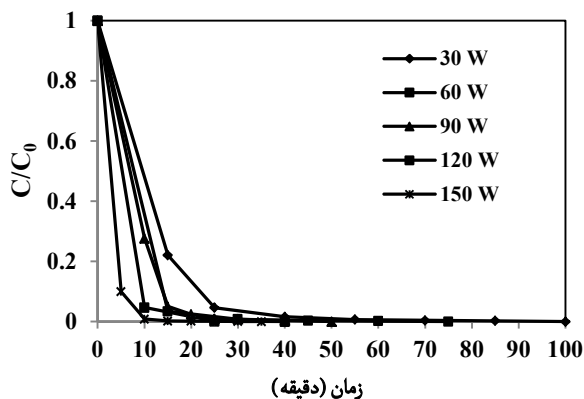
و کاهش زمان حذف کامل رنگزا از ۱۸۷ دقیقه در pH برابر ۳ به ۳۰ دقیقه در pH های ۹ و ۱۱/۵ شد. البته همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، عملکرد EDTA در pH طبیعی ۴/۷، نسبت به ۳ بهتر بود و این موضوع به احتمال زیاد به دلیل اشباع شدن محیط با H^+ و در نتیجه ناتوانی EDTA برای از دست دادن بیشتر H^+ در pH برابر ۳ است. به این ترتیب قدرت کمتری برای جذب شدن بر سطح نانو ذرات TiO_2 و اسکاونج کردن حفره‌های مثبت سطحی داشته و سرعت ترکیب مجدد الکترون - حفره بالا رفته و راندمان حذف رنگزا کمتر شده است. همچنین در pH قلیایی نه تنها اثربخشی رادیکال هیدروکسیل برای تجزیه رنگزا غالب است بلکه به دلیل استفاده از سود برای قلیایی کردن محیط و جایگزینی Na^+ در ساختار EDTA به جای H^+ ، OH^- بیشتری آزاد می‌شود که این موضوع به تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتر نیز کمک می‌کند. بنابراین افزایش راندمان رنگبری در این pH مشهود است که نتایج به دست آمده با پژوهش‌های گذشته نیز مطابقت داشته و حفره و رادیکال، بسته به pH محلول در رنگبری مؤثر هستند [۲۹]. از طرفی برای انتخاب مقدار pH بهینه، توجه به میزان راندمان حذف رنگزا، مصرف انرژی، مقدار ماده مصرفی برای تنظیم pH، مقدار pH پساب تصفیه شده برای تخلیه به محیط زیست و pH طبیعی رنگزا به تنهایی ضروری است که حدوداً خنثی بوده و در pH های اسیدی در مدت زمان طولانی دچار انعقاد می‌شود. از این رو با توجه به شکل های ۴ و ۵، pH برابر ۶ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

۳-۳- تعیین غلظت بهینه رنگزا

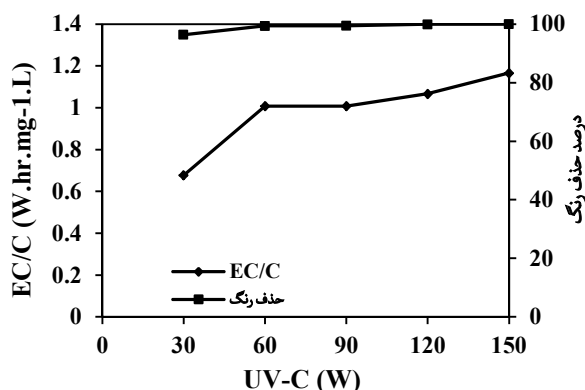
نتایج حاصل از بررسی اثر غلظت رنگزا و میزان مصرف انرژی در شکل های ۶ و ۷ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت رنگزا از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر به ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر و افزایش پراکندگی و جذب فوتون‌های نوری تابیده شده در محیط، سرعت و زمان رنگبری کاهش می‌یابد. زیرا اولاً سطوح فعال نانو ذرات با رنگزا پوشیده شده و رادیکال هیدروکسیل کمتری تولید می‌شود و ثانیاً تابش UV-C توسط مولکول‌های رنگزا غریبال می‌شود که فعال شدن سطح نانو ذرات را کاهش می‌دهد. به‌گونه‌ای که در غلظت‌های بالا، بیشتر تابش UV-C به جای سطوح نانو ذرات توسط مولکول‌های رنگزا جذب شده و نفوذ نور به سطوح دورتر از منبع کاهش می‌یابد. بنابراین افزایش غلظت باعث کاهش راندمان حذف می‌شود [۳۰].

همچنین با توجه به غالب بودن اثر رادیکال هیدروکسیل نسبت به اثر حفره در pH برابر ۶، نرخ تجزیه رنگزا در این pH به دو

مصرف انرژی در شکل‌های ۸ و ۹، دو تابش ۶۰ و ۹۰ وات دارای راندمان ۹۹/۴ درصد در مدت زمان ۷۵ و ۵۰ دقیقه بودند که با توجه به میزان مصرف انرژی و اثر سوء محیط‌زیستی کمتر آن، مقدار ۶۰ وات به عنوان تابش بهینه انتخاب شد.



شکل ۸- بررسی اثر شدت‌های مختلف تابش UV-C (غلظت رنگ برابر ۷۵ میلی‌گرم در لیتر، EDTA برابر ۰/۰۳ مولار، pH برابر ۰/۶، و TiO_2 برابر ۴۰ گرم بر مترمکعب)

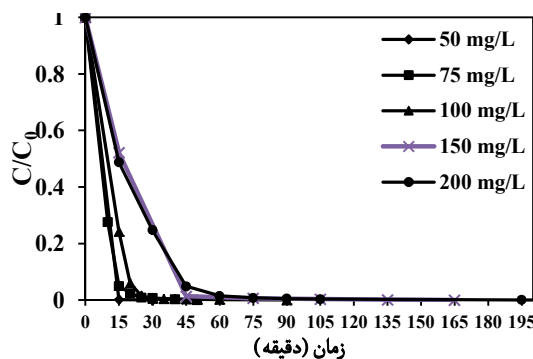


شکل ۹- میزان مصرف انرژی و راندمان حذف در ۳۵ دقیقه ابتدای واکنش (غلظت رنگ برابر ۷۵ میلی‌گرم در لیتر، EDTA برابر ۰/۰۳ مولار، pH برابر ۰/۶، و TiO_2 برابر ۴۰ گرم بر مترمکعب)

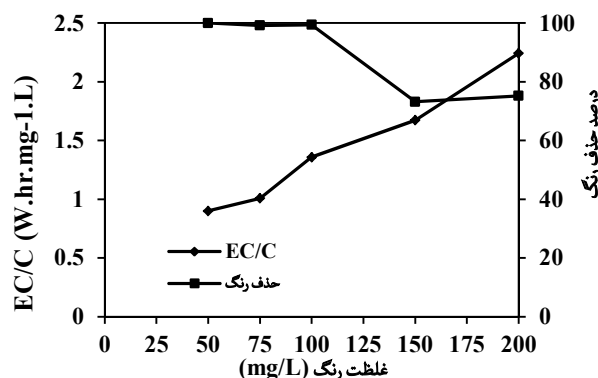
۳-۵- نتایج آزمایش‌های شاهد در شرایط بهینه

خلاصه درصد اثربخشی سیستم‌های مختلف در شرایط بهینه، شامل غلظت اسکاونجر ۰/۰۳ مولار، pH برابر ۰/۶، غلظت رنگزا ۷۵ میلی‌گرم در لیتر، شدت تابش لامپ UV-C ۹۰ وات و زمان ۷۵ دقیقه در جدول ۱ و شکل ۱۰ ارائه شده است.

با توجه به جدول ۱، EDTA در ۷۵ دقیقه در تاریکی ۳/۱۸ درصد و در حضور تابش UV-C ۷۹/۸۱ درصد مؤثر است. این در حالی است که رنگزا بدون حضور EDTA در تاریکی به اندازه ۲/۷ درصد جذب نانو ذرات TiO_2 شده و در حضور تابش UV-C به میزان ۶۴/۲ درصد در شرایط مشابه به صورت فتوکاتالیستی



شکل ۶- بررسی اثر غلظت اولیه رنگزا (EDTA برابر ۰/۰۳ مولار، pH برابر ۰/۶، P_{UV-C} برابر ۹۰ وات و TiO_2 برابر ۴۰ گرم بر مترمکعب)

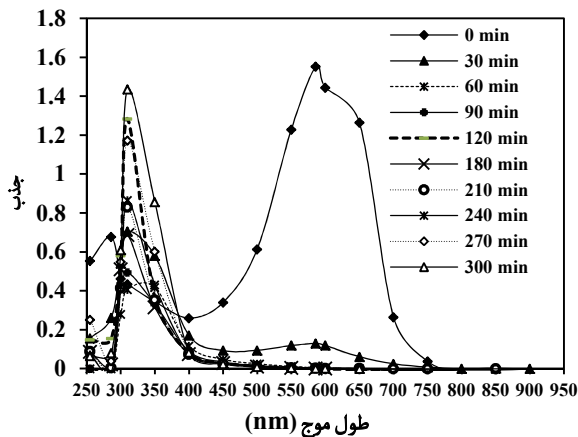


شکل ۷- میزان مصرف انرژی و راندمان حذف در ۳۰ دقیقه ابتدای واکنش (EDTA برابر ۰/۰۳ مولار، pH برابر ۰/۶، P_{UV-C} برابر ۹۰ وات و TiO_2 برابر ۴۰ گرم بر مترمکعب)

پارامتر وابسته است. اول میزان تولید این رادیکال در سطح نانو ذرات و دوم احتمال دسترسی مولکول‌های رنگزا به رادیکال‌ها برای واکنش دادن با آنها. با افزایش غلظت اولیه رنگزا از یک نظر احتمال واکنش بین مولکول‌های رنگزا و رادیکال‌ها افزایش می‌یابد، به گونه‌ای که باید منجر به افزایش نرخ رنگبری شود، اما از نظر دیگر به دلیل کاهش میزان تولید رادیکال در اثر پوشیده شدن سطح نانو ذرات TiO_2 با مولکول‌های رنگزا، راندمان تجزیه با افزایش غلظت رنگزا کاهش می‌یابد و رنگبری نیازمند صرف زمان و انرژی بیشتری خواهد بود. بنابراین با توجه به میزان مصرف انرژی و راندمان حذف، سه غلظت ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر دارای بیشترین راندمان حذف به ترتیب برابر ۹۹/۲ و ۹۹/۴ و ۹۹/۴ و حداقل میزان مصرف انرژی برابر ۱۰/۹ W.hr.L/mg و ۱/۳۶ در مدت زمان‌های ۳۰، ۵۰ و ۹۰ دقیقه بودند که از میان آنها غلظت ۷۵ میلی‌گرم در لیتر به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

۳-۴- تعیین شدت تابش بهینه

با بررسی نتایج به دست آمده از اثر شدت تابش‌های مختلف و میزان



شکل ۱۱- منحنی جذب در حذف رنگزا تحت شرایط بهینه

۳-۷- سینتیک حذف رنگزا در شرایط بهینه

نتایج سینتیک حذف رنگزا در سیستم‌های $TiO_2/UV-C/Dye$ و $TiO_2/EDTA/UV-C/Dye$ در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به جدول، سرعت راندمان حذف رنگزا را به میزان ۲/۵ برابر نسبت به سیستم بدون EDTA افزایش می‌دهد که این موضوع نقش مؤثر این ماده را در ایجاد زمان بیشتر برای عملکرد eCB^- با اسکاونج کردن حفره‌های سطح نانو ذرات TiO_2 نشان می‌دهد.

جدول ۲- نتایج سینتیک حذف رنگزا در شرایط بهینه

سیستم	مرتبه واکنش	ثابت سرعت (دقیقه)	R^2
$TiO_2/UV-C/Dye$	۱	۰/۰۲	۰/۹۹
$TiO_2/EDTA/UV-C/Dye$	۱	۰/۰۵	۰/۹۹

۴- نتیجه‌گیری

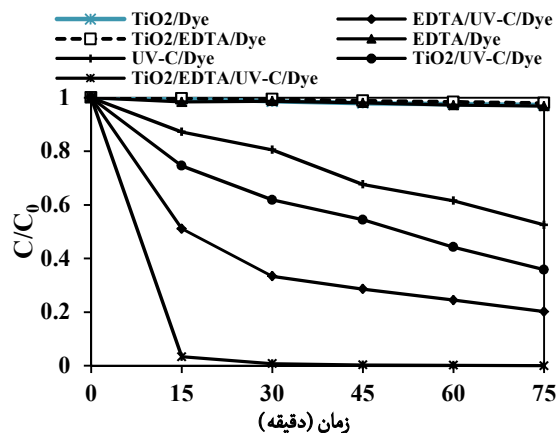
در این پژوهش در pH بهینه ۶، میزان ۷۵ میلی‌گرم در لیتر رنگزا در حالت بدون EDTA پس از ۲۵۵ دقیقه حذف شد. در حالی که کاربرد ۰/۰۳ مولار EDTA، سرعت حذف را به میزان ۲/۵ برابر افزایش داد. بنابراین استفاده از EDTA به عنوان اسکاونجر حفره در تسریع حذف فتوکاتالیستی رنگزا، صرفه‌جویی در وقت و هزینه‌های مربوطه قابل توصیه است.

۵- قدردانی

نویسندگان این مقاله از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به دلیل حمایت مالی تشکر و قدردانی می‌کنند.

جدول ۱- نتایج آزمایش‌های شاهد در شرایط بهینه حذف رنگزا در زمان ۷۵ دقیقه

سیستم	درصد اثربخشی
UV-C/Dye	۴۷/۴
EDTA/Dye	۳/۲
TiO_2/Dye	۲/۷
$TiO_2/UV-C/Dye$	۶۴/۲
$TiO_2/EDTA/Dye$	۲
EDTA/UV-C/Dye	۷۹/۸



شکل ۱۰- نتایج آزمایش‌های شاهد در شرایط بهینه حذف رنگزا

حذف شد، که این موضوع نشان‌دهنده عملکرد مناسب EDTA به عنوان اسکاونجر حفره و بهبود راندمان حذف رنگزا در سیستم فتوکاتالیستی است.

۳-۶- بررسی تغییرات منحنی جذب در شرایط بهینه

منحنی جذب سیستم $TiO_2/EDTA/UV-C/Dye$ در زمان‌های مختلف تحت شرایط بهینه در شکل ۱۱ ارائه شده است. با توجه به نمودار، دو پیک در ۵۸۶ نانومتر در ناحیه مرئی مربوط به پیوند آزویی رنگزا و ۳۱۰ نانومتر مرتبط با حلقه‌های بنزنی و نفتالینی در ناحیه UV مشاهده می‌شوند. بعد از مدت زمان تابش حدود ۷۵ دقیقه، پیک مربوط به پیوند آزویی به صورت کامل از بین رفته که این موضوع مطابق با رنگبری رنگزا از محیط است؛ اما در طول موج ۳۱۰ نانومتر از مدت زمان ۱۳۵ تا ۱۶۵ دقیقه، پیک رشد کرده و سپس تا مدت زمان ۳۰۰ دقیقه کاهش یافت که این موضوع به آزاد شدن حلقه‌های بنزنی در این مدت و سپس تجزیه آنها با تابش بیشتر تا مدت زمان ۳۰۰ دقیقه اشاره دارد [۲۸].

۶- مراجع

1. Park, J., and Shore, J. (2004). *Practical dyeing*, Vo. 1, Society of Dyers and Colourists, UK.

2. Chakraborty, N.J. (2010). *Fundamentals and practices in colouration of textiles*, Woodhead Pub., New delhi, India.
3. Kangwansupamonkon, W., Jitbunpot, W., and Kiatkamjornwong, S. (2010). "Photocatalytic efficiency of TiO₂/poly[acrylamide-co-(acrylic acid)] composite for textile dye degradation." *J. of Polymer Degradation and Stability*, 95, 1894-1902.
4. Karaoglu, M.H., and Ugurlu, M. (2010). "Studies on UV/NaOCl/TiO₂/Sep photocatalysed degradation of Reactive Red 195." *J. of Hazardous Materials*, 174, 864-871.
5. Chong, N.M., Jin, B., Chow, C.W., and Saint, C. (2010). "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review." *J. of Water Research*, 44, 2997-3027.
6. Panbehkar, M., and Ayati, B. (2014). "Comparing the capability of NaIO₄ and NaBrO₃ oxidants on improving UV/TiO₂ photocatalytic process in removal of direct blue 71 dye." *Sharif J. of Science and Technology*, (In press). (In persian)
7. Cavicchioli, A., and Gutz, I.G.R. (2002). "Effect of Scavengers on the photocatalytic digestion of organic matter in water samples assisted by TiO₂ in suspension for the voltammetric determination of heavy metals." *J. of Braz. Chem. Soc.*, 13(4), 441-448.
8. Tan, T., Beydoun, D., and Amal, R. (2003). "Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction of selenium anions." *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 159, 273-280.
9. Chen, Y., Yang, S., Wang, K., and Lou, L. (2005). "Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of acid orange 7." *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172, 47-54.
10. Ni, M., Leung, H.K., Michael Leung, C.Y., Dennis, and Sumathy, K. (2007). "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production." *J. of Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11, 401-425.
11. Rajeshwar, K., Osugi, E.M., Chanmanee, W., Chenthamarakshan, R.C., Zaroni, B.V.M., Kajitvichyanukul, P., and Krishnan-Ayer, R. (2008). "Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media Review." *J. of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 9, 171-192.
12. Syoufian, A., and Nakashima, K. (2007). "Degradation of methylene blue in aqueous dispersion of hollow titania photocatalyst: Optimization of reaction by peroxy disulfate electron scavenger." *J. of Colloid and Interface Science*, 313, 213-218.
13. Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.K.W., and Saint, C. (2010). "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review." *J. of Water Research*, 44, 2997-3027.
14. Guo, M.Y., Ng, A.M.C., Liu, F., Djurišić, A.B., and Chan, W.K. (2011). "Photocatalytic activity of metal oxides-The role of holes and OH[•] radicals." *J. of Applied Catalysis B: Environmental*, 107, 150-157.
15. Wang, Y., and Zhang, P. (2011). "Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) by TiO₂ in the presence of oxalic acid." *J. of Hazardous Materials*, 192, 1869-1875.
16. Mohamed, H., Hanan, B., and Detlef W. (2012) "The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fictions." *J. of Applied Catalysis B: Environmental*, 12(103), 1-14.
17. Licker, D.M. (2003). *Dictionary of chemistry*, 2nd Ed., McGraw Hill, New York, USA.
18. Yuexiang, L., Gongxuan, L., and Shuben L. (2002). "Photocatalytic transformation of rhodamine B and its effect on hydrogen evolution over Pt/TiO₂ in the presence of electron donors." *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 152, 219-228.
19. Kim, G., and Choi, W. (2010). "Charge-transfer surface complex of EDTA-TiO₂ and its effect on photocatalysis under visible light." *J. of Applied Catalysis B: Environmental*, 100, 77-83.

20. Reddy, K., and Chinthamreddy, S. (2003). "Sequentially enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in low buffering clayey soils." *J. of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 129(3), 263-277.
21. Gidaracos, E., and Giannis, A. (2006). "Chelate agents enhanced electro kinetic remediation for removal cadmium and zinc by conditioning catholyte pH." *J. of Water, Air, and Soil Pollution*, 172, 295-312.
22. Chen, Y., Yang, S., Wang, K., and Lou, L. (2005). "Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of acid orange 7." *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172, 47-54.
23. Sohrabi, R.M., and Ghavami, M. (2008). "Photocatalytic degradation of direct Red 23 dye using UV/TiO₂: Effect of operational parameters." *J. of Hazardous Materials*, 153, 1235-1239.
24. Ghodsian, M., Ayati, B., and Ganjidoust, H. (2013). "Determination of optimum amounts of effective parameters in reactive dyes removal using photocatalytic reactions by immobilized TiO₂ nano particles on concrete surface." *J. of Water and Wastewater*, 87, 45-53. (In Persian)
25. Panbehkar, M., and Ayati, B. (2014). "The effect of Na₂S₂O₈ oxidant on improving the efficiency of photocatalytic process of nano-TiO₂ immobilized on concrete in DB71 removal." *Iran. J. of Health and Environ.*, (In press). (In Persian)
26. Damodar, A.R., Sheng-Jie, Y., and Shang-Hsin, O. (2010). "Coupling of membrane separation with photocatalytic slurry reactor for advanced dye wastewater treatment." *J. of Separation and Purification Technology*, 76, 64-71.
27. APHA. (1999). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th Ed., American Pub. Health Association, Washington, D.C.
28. Bansal, P., and Sud, D. (2013). "Photocatalytic degradation of commercial dye, CI reactive red 35 in aqueous suspension: Degradation pathway and identification of intermediates by LC/MS." *J. of Molecular Catalysis A: Chemical*, 374/375, 66-72.
29. Tang, Z.W., Zhang, Z., An, H., Quintana, O.M., and Torres, F.D. (2010). "TiO₂/UV photodegradation of azo dyes in aqueous solutions." *J. of Environmental Technology*, 18(1), 1-12.
30. Konstantinou, K.I., and Albanis, A.T. (2004). "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations a review." *J. of Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 1-14.