

Study on Photocatalytic and Sonocatalytic Activity of Bi_2O_3 Synthesized by Sol-gel Method in Removing Organic Compounds of Ardabil Textile Factory Effluents

P. Nouri Dodaran¹, E. Fataei², B. Khanizadeh³

1. MSc Student of Environmental Pollutions, Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Science, Ardabil Branch, Islamic Azad University, Ardabil, Iran
2. Assoc. Prof., Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Science, Ardabil Branch, Islamic Azad University, Ardabil, Iran
(Corresponding Author) ebataei@gmail.com
3. Assist. Prof., Dept. of Chemistry, Faculty of Science, Sarab Branch, Islamic Azad University, Sarab, Iran

(Received Sep. 15, 2018 Accepted Jan. 27, 2019)

To cite this article :

Nouri Dodaran, P., Fataei, E., Khanizadeh, B., 2019, "Study on photocatalytic and sonocatalytic activity of Bi_2O_3 synthesized by Sol-gel method in removing organic compounds of ardabil textile factory effluents." Journal of Water and Wastewater, 30(4), 67-77. Doi: 10.22093/wwj.2018.110808.2566. (In Persian)

Abstract

Dye content of the textile industry wastewater has either chemical structure resistant against the purification processes such as physical, chemical and biological treatment methods or low removal efficiency. Thus, alternative methods must be used in order to remove the organic compounds of these effluents. In the present study we used bismuth oxide nanoparticles to remove the organic compounds from effluents of Ardabil Textile Factory. In the present study in order to use nanoparticle technology to remove organic compounds, firstly sol-gel method was used to synthesize the bismuth oxide nanoparticles, which were examined using XRD, FESEM and DRS techniques. Then, the nanoparticles were examined for their sonocatalytic and photocatalytic activities in the process of removing the organic compounds from the effluents of Ardabil Textile Factory. Results showed that compounds such as n-Decane, n-Dodecane, n-tetradecane and Hexadecane accounted for up to 70% of the abundance of chemical compounds. In the nanoparticle-free sample subject to ultrasonic waves, the removal rate of the chemical compounds including n-Decane, n-Dodecane, n-Tetradecane and Hexadecane was as low as 2.86%, 6.25%, 8.33% and 25%, respectively. In contrast, in the sample containing nanoparticles subject to ultrasonic waves the removal rate for n-Decane and n-Dodecane was as high as 92.14% and 95.13%, respectively, for n-Tetradecane and Hexadecane was over 99%. In the sample subject to UV and in the presence of bismuth oxide nanoparticles, n-Decane and n-Dodecane was removed by 92.82% and 93.75%, respectively, whereas n-Tetradecane and Hexadecane was removed by over 99%. results revealed that US without nanoparticles had a little efficiency in removing the organic compounds. Whereas, both the US/ Bi_2O_3 and UV/ Bi_2O_3 processes had a removal efficiency of over 90%. Thus, adding nanoparticles of Bi_2O_3 to the effluents can make a substantial contribution to the removal of organic compounds from the textile industry effluents.

Keywords: Wastewater Treatment, Textile Wastewater, Photocatalyst, Sonocatalyst, Bi_2O_3 , Sol-gel Method.

مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۰، شماره ۴، صفحه: ۶۷-۷۷

بررسی فعالیت فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی نانوذرات بیسموت اکسید سنتز شده با روش سل-ژل در حذف ترکیبات آلی پساب کارخانه نساجی اردبیل

پریسا نوری دودران^۱، ابراهیم فتائی^۲، بهنام خانیزاده^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی آلودگی‌های محیط زیست، گروه مهندسی محیط زیست،

دانشکده علوم، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

۲- دانشیار، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده علوم، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

(نویسنده مسئول) ebfataei@gmail.com

۳- استادیار، گروه شیمی، دانشکده علوم، واحد سراب، دانشگاه آزاد اسلامی، سراب، ایران

پذیرش ۹۷/۱۱/۷

(دریافت ۹۷/۶/۲۴)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

نوری دودران، پ.، فتائی، ا.، خانیزاده، ب.، ۱۳۹۸، "بررسی فعالیت فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی نانوذرات بیسموت اکسید سنتز شده با روش

سل-ژل در حذف ترکیبات آلی پساب کارخانه نساجی اردبیل" مجله آب و فاضلاب، ۳۰(۴)، ۶۷-۷۷.

Doi: 10.22093/wwj.2019.110808.2566

چکیده

ساختار شیمیایی مواد رنگزای موجود در پساب صنایع نساجی در برابر فرایندهای تصفیه مرسوم شامل روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی مقاوم هستند، راندمان حذف آنها کم است و تولید پساب ثانویه می‌کنند، بنابراین باید از روش‌های پیشرفته دیگری برای حذف ترکیبات آلی این گونه پساب‌ها استفاده شود. در این پژوهش از نانوذرات بیسموت اکسید برای حذف ترکیبات آلی موجود در فاضلاب کارخانه نساجی اردبیل استفاده شد. ابتدا نانوذرات بیسموت اکسید به روش سل-ژل سنتز شد و با روش‌های XRD، FESEM و DRS مورد بررسی قرار گرفت. فعالیت سونوکاتالیستی و فتوکاتالیستی این ذرات در حذف ترکیبات آلی موجود در فاضلاب کارخانه نساجی اردبیل بررسی شد. نتایج نشان داد که حدود ۷۰ درصد فراوانی ترکیبات شیمیایی، مربوط به ترکیبات Hexadecane n-Tetradecane n-Dodecane n-Decane و n-tetradecane بودند. در نمونه تحت تأثیر امواج التراسونیک بدون نانو ذره، ترکیبات شیمیایی Hexadecane n-Tetradecane n-Dodecane n-Decane به ترتیب به میزان ۴/۸۶، ۶/۲۵، ۸/۳۳، ۲۵ درصد حذف شد، در صورتی که در نمونه تحت تأثیر امواج التراسونیک در حضور نانوذره بیسموت اکسید، ترکیبات شیمیایی n-Decane و n-Dodecane به ترتیب به مقدار ۹۲/۱۴، ۹۵/۱۳ درصد و ترکیبات شیمیایی Hexadecane و n-Tetradecane بیش از ۹۹ درصد حذف شد. در نمونه تحت تأثیر امواج UV در حضور نانوذره بیسموت اکسید، ترکیبات شیمیایی n-Decane و n-Tetradecane به ترتیب به میزان ۹۲/۸۲ و ۹۳/۷۵ درصد حذف و ترکیبات شیمیایی Hexadecane و n-Tetradecane نیز بیشتر از ۹۹ درصد حذف شدند. نتایج مشخص نمود که فرایند US دارای راندمان حذف بیش از ۹۰ درصد هستند. بنابراین طبق نتایج، افزودن نانوذره Bi₂O₃ به محلول فاضلاب می‌تواند نقش بسزایی در حذف ترکیبات آلی فاضلاب داشته باشد.

واژه‌های کلیدی: تصفیه فاضلاب، پساب نساجی، فتوکالیست، سونوکاتالیست، اکسید بیسموت، روش سل-ژل

۱- مقدمه

تصفیه فاضلاب این صنایع انجام گیرد (Seyed Mousavi and Saeb, 2019).

لذا در سال‌های اخیر پژوهشگران روش‌های مختلفی را برای تجزیه مولکول‌های پیچیده و مقاوم به مولکول‌های ساده‌تر مورد

فاضلاب صنایع نساجی به دلیل ترکیبات رنگی موجود در آن، دارای پیچیدگی‌های خاصی در فرایند تصفیه است (Grčić et al., 2013). بنابراین قبل از تخلیه این نوع فاضلاب به آب‌های پذیرنده و رودخانه‌ها و تخلیه به چاه‌های عمیق، لازم است فرایندهایی برای

کارخانجات می‌شود، لذا تخریب این آلاینده‌ها برای حفظ محیط زیست و جلوگیری از آلودگی منابع آب ضروری است. در پژوهش حاضر به منظور استفاده از فناوری نانوذرات در حذف ترکیبات آلی، ابتدا نانوذرات بیسموت اکسید سنتز شد. خصوصیات ساختاری نانوذر آماده شده با استفاده از روش‌های XRD، FESEM و DRS شناسایی شد و سپس فعالیت سونوکاتالیزوری و فتوکاتالیزوری این ذرات در حذف ترکیبات آلی موجود در فاضلاب کارخانه نساجی اردبیل مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

این پژوهش یک پژوهش تجربی است که در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد.

۲-۱- مواد

نیترات بیسموت ۵ آبه به عنوان منبع بیسموت، اسید نیتریک، اسید سیتریک، اتانول و پلی اتیلن گلیکول محصول شرکت مرک^۱ مورد استفاده قرار گرفت. پساب خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب برای شناسایی و حذف آلاینده‌ها از کارخانه نساجی اردبیل تأمین شد. در کل آزمایش‌ها از آب مقطر دیونیزه استفاده شد.

۲-۲- سنتز نانوذرات بیسموت اکسید با استفاده از روش سل ژل

نانوذرات Bi_2O_3 به روش سل-ژل سنتز شد. طبق محاسبات استوکیومتری ابتدا ۴/۸۵ گرم از نیترات بیسموت ۵ آبه در ۴۲/۲ میلی لیتر محلول اسید نیتریک غلیظ با نسبت اسید به آب (۸:۱) حل شد. سپس ۲ گرم اسید سیتریک به آرامی به محلول اضافه و زمان داده شد تا محلول شفاف حاصل شود. در پایان ۲/۶ گرم سورفکتانت پلی اتیلن گلیکول ۶/۷۵ درصد وزنی به محلول اضافه شد. در تمامی مراحل، محلول روی همزن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ دور در دقیقه در دمای آزمایشگاه قرار داشت. در نهایت پس از بهم خوردن به مدت ۳ ساعت، محلول ایجاد شده برای واکنش‌های تکمیلی در بوته چینی ریخته شد و در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت در آن قرار داده شد تا تبخیر محلولی به صورت کامل انجام شود. در ادامه ماده به دست آمده برای خالص‌سازی

بررسی قرار داده‌اند که یکی از نتایج این پژوهش‌ها، معرفی روش‌های جدید تحت عنوان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است (Lee et al., 2001). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تشکیل رادیکال‌های فعالی نظیر رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید قرار دارند. این فرایندها می‌توانند به منظور تصفیه کامل پساب و تبدیل کلیه آلاینده‌ها به دی اکسید کربن، آب و نمک‌های معدنی غیر مضر به کار گرفته شوند.

در سال‌های اخیر فناوری سل-ژل به عنوان یک روش کارآمد، ساده و با صرفه اقتصادی برای سنتز نانوذرات در دمای پایین مورد توجه قرار گرفته است. روش سل-ژل یک روش شیمیایی است که در آن یک پیش‌ساز با ساختار $\text{M}(\text{OR})_n$ به یک شبکه معدنی حاوی اکسید فلز متصل می‌شود (Gaya and Abdullah, 2008).

در این فرایند، پلیمریزه شدن معدنی اتفاق می‌افتد به این ترتیب که در اثر واکنش آلکوکسید در مجاورت آب، مایع (محلول) به یک شبکه ژل مانند و در نهایت به یک جامد تبدیل می‌شود و فرآورده نهایی آن، شبکه اکسیدی حاوی خوشه‌های اکسید فلزی M-O-M است (Grieve and Mulvaney, 2005).

یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، واکنش‌های فتوکاتالیستی است. واکنش‌های فتوکاتالیستی از طریق تابش نوری با انرژی کافی در محدوده UV و Vis به یک نیم رسانا انجام می‌شود که باعث برانگیخته شدن الکترون‌های نوار ظرفیت و انتقال آنها به نوار رسانش 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 تولید کند. حفره ایجاد شده نیز می‌تواند مستقیماً مولکول‌های آلاینده را اکسید کرده یا با H_2O یا OH^- واکنش داده و آنها را به رادیکال هیدروکسیل (OH^*) تبدیل کند (Mousavi et al., 2013).

آنجو و همکاران در سال ۲۰۱۲ تخریب آلاینده فنل در آب را در حضور کاتالیست‌های TiO_2 و ZnO تحت تابش UV و US و ترکیبی از دو روش (UV+US) انجام دادند. نتایج نشان داد که ZnO نسبت به TiO_2 در فرایند سونوفتوکاتالیستی (UV+US) در تخریب فنل بیشتر فعال است (Anju et al., 2012).

با توجه به اینکه در فرایند تولید صنایع نساجی، ترکیبات مختلفی از آلاینده‌های آلی خطی و حلقوی وارد پساب این

¹ Merck

گرفته، انجام شد. در طول آزمایش اکسیژن از ته لوله کوارتز وارد محلول می‌شد. منبع تابش UV-C (Osram, HNS, 15W,) $\lambda_{\max}=254\text{nm}$ بود.

برای تخریب فتوکاتالیستی، $0/1$ گرم نانوذره Bi_2O_3 به محلول پساب اضافه شد. برای ایجاد محلول سوسپانسیون، محلول حاوی نانوذره به مدت ۱۵ دقیقه در حمام التراسونیک قرار داده شد. سپس تحت تابش اشعه UV در مدت زمان یک ساعت نمونه برداری انجام شد و پس از سانتریفیوژ و خارج کردن نانوذرات برای انجام شناسایی با GC-MS در محیط سرد نگهداری شد. سانتریفیوژ تمامی مراحل فوق با ۱۰۰۰ دور در دقیقه و در مدت زمان ۲۰ دقیقه انجام شد.

پیش از تزریق نمونه به GC-MS از استخراج مایع-مایع با استفاده از کیف دکانتور و حلال آلی هگزان نرمال استفاده شد و فاز آلی پس از استخراج در حجم مشخص به دستگاه GC-MS (Agilent 7890A) منتقل و شناسایی انجام شد.

۳-۲- شناسایی نانوذرات

فاز کریستالی و اندازه کریستالی متوسط نانوذره سنتز شده با استفاده از روش XRD (مدل JDX8030 X-ray diffractometer) شناسایی شد. الگوی XRD با استفاده از منبع تابش $\text{Cu } \alpha$ با طول موج $0/154$ نانومتر در 40 کیلوولت و 100 میلی آمپر در محدوده پراکنش (2θ) 10 تا 80 درجه به دست آمد. اندازه متوسط کریستال با استفاده از معادله شرر^۱ محاسبه شد.

روش FESEM ساختار، مورفولوژی اندازه و شکل نانوذرات را مشخص می‌کند (Gopalkrishna et al., 2013). در این پژوهش مورفولوژی و اندازه ذره با استفاده از FESEM مدل MIRA3-TE-SCAN Co شناسایی شد. انرژی باند گپ نانوذره با استفاده از اسپکتروسکوپی UV-Vis diffuse reflectance (مدل DRS, UV-2550, Shimadzu, Japan) به دست آمد. نتایج DRS با استفاده از معادله کیوبلکا^۲ به منحنی مربوطه تبدیل شد. انرژی باند گپ از طریق معادله کیوبلکا مانک^۳ حاصل شد و مقدار باند گپ (E_g) با استفاده از منحنی $(F(R).hv)^{0.5}$ در مقابل انرژی (hv) و

¹ Scherrer Equation

² Kubelka Equation

³ Kubelka-Munk Function

بیشتر با آب مقطر و اتانول شسته شد. سپس به منظور خشک شدن به مدت نیم ساعت در دمای 180 درجه سلسیوس در آون قرار داده شد تا پودر قهوه‌ای رنگ به دست آید. پس از آن برای ایجاد نانوپودر و به دست آوردن تخلخل‌های لازم، عملیات کلسینه شدن در دمای 600 درجه سلسیوس به مدت یک ساعت در داخل کوره انجام شد. با طی شدن زمان کلسینه شدن، پودر به دست آمده به آرامی در داخل دسیکاتور سرد شد و با هاون به آرامی پودر شد و به این ترتیب نانوذرات Bi_2O_3 سنتز شدند.

۳-۲- آزمایش فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی

نمونه واقعی پساب از تصفیه‌خانه فاضلاب کارخانه نساجی اردبیل از محل خروجی تصفیه‌خانه فاضلاب قبل از اتصال به شبکه جمع‌آوری و تصفیه‌خانه فاضلاب مرکزی شهرک صنعتی ۲ اردبیل برداشت شد و در دمای 5 درجه سلسیوس به آزمایشگاه منتقل شد. به منظور بررسی اثر سیستم‌های US/ Bi_2O_3 و UV/ Bi_2O_3 بر روی پساب کارخانه نساجی اردبیل آزمایش‌ها به شرح زیر انجام شد

الف) به منظور بررسی اثر امواج التراسونیک در حذف ترکیبات آلی فاضلاب کارخانه نساجی اردبیل، مقدار 100 سی سی از پساب، داخل ارلن مایر ریخته شد. سپس ارلن محتوی فاضلاب در داخل حمام التراسونیک (Sonica-2200ETH, Italy, 260W, 40 kHz) در ابعاد $10 \times 14 \times 24$ سانتی متری در محل ثابت قرار داده شد و پس از گذشت یک ساعت تابش امواج ماورای صوت، نمونه از حمام خارج شد. پس از سانتریفیوژ، نمونه برای استخراج و شناسایی با دستگاه GC-MS، در محیط سرد نگهداری شد.

ب) به منظور بررسی اثر همزمان نانوذرات Bi_2O_3 و امواج التراسونیک، مقدار 100 سی سی از پساب کارخانه نساجی داخل ارلن مایر ریخته شد. سپس مقدار $0/1$ گرم از نانوکاتالیست Bi_2O_3 به محلول اضافه و سوسپانسیون به دست آمده به کمک همزن مغناطیسی در 500 دور در دقیقه هم زده شد. نمونه به حمام التراسونیک انتقال یافت و پس از گذشت یک ساعت تابش امواج US، از حمام خارج شد و مانند حالت الف، پس از سانتریفیوژ برای انجام شناسایی با GC-MS، در محیط سرد نگهداری شد.

ج) تمام آزمایش‌های فتوکاتالیستی در یک راکتور از جنس کوارتز به ابعاد $5/2 \times 35$ سانتی متر که به طور موازی با لامپ UVC قرار

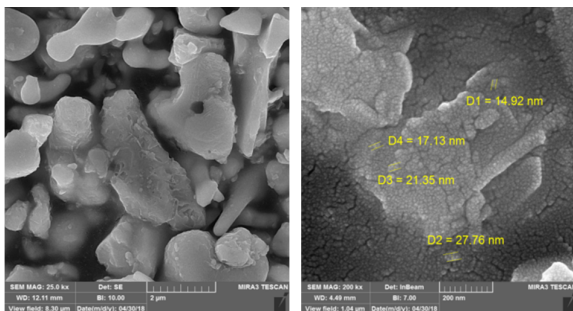


Fig. 2. SEM image of Bi₂O₃ nanoparticles calcined in 600 °C

شکل ۲- تصویر SEM نانوذره اکسید بیسموت کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس

۳-۳- مطالعه DRS

طیف اسپکتروسکوپی UV-Vis یا DRS در شکل ۳ نشان داده است. معادله کیوبلکا برای تعیین باند گپ مورد استفاده قرار گرفت (شکل ۴). باند گپ از برون یابی نمودار کیوبلکا به دست می آید. مقدار باند گپ محاسبه شده برابر ۲/۴۳ و مقدار لبه جذبی نانوذره با استفاده از معادله ۲ برابر ۵۱۰/۲۱ نانومتر به دست آمد

$$E_g = \frac{1239.8}{\lambda} \quad (2)$$

مقدار باند گپ بیسموت اکسید سنتز شده از مقدار واقعی، انحراف زیادی ندارد.

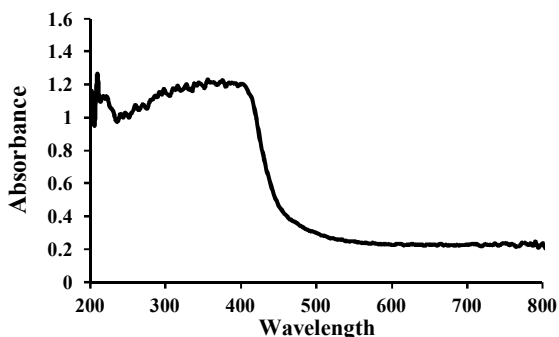


Fig. 3. DRS pattern of Bi₂O₃ nanoparticles calcined in 600 °C

شکل ۳- طیف اسپکترومتری UV-Vis یا DRS نانوذره اکسید بیسموت کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس

۳-۴- بررسی فعالیت فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی نانوذرات بیسموت اکسید

نتایج به دست آمده از آنالیز نمونه فاضلاب کارخانه نساجی اردبیل

برون یابی بخش خطی طیف با محور hv به دست آمد (Eskandarloo et al., 2016).

۳- نتایج و بحث

۱-۳- مطالعه ساختاری XRD

الگوی XRD نانوذره در شکل ۱ آورده شده است. الگوی XRD نشان می دهد که هیچ گونه پیک ناخالصی وجود ندارد. مقدار ۲θ برای پیک پراکنش در الگوی XRD نانوذره اکسید بیسموت در ۲۷/۷۲ درجه و مقدار بتا (β) یا FWHM برابر ۰/۱۸ درجه است.

اندازه متوسط نانوذرات Bi₂O₃ توسط معادله شرر (معادله ۱) ۴۶/۲ نانومتر به دست آمد.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

$$D = \frac{0.9 \times 0.154}{\frac{0.18 \times 3.1416}{180} \cos\left[\frac{27.722}{2}\right]} = 46.2 \text{ nm}$$

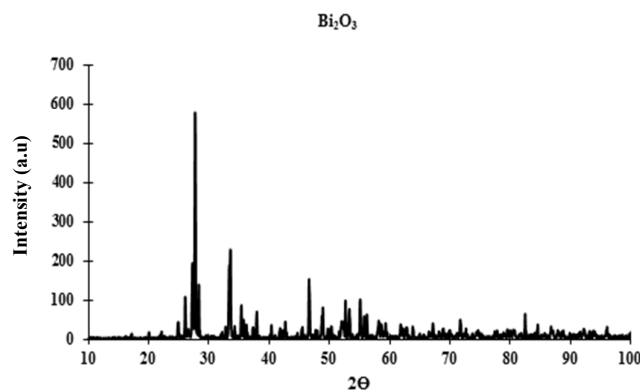


Fig. 1. XRD pattern of Bi₂O₃ nanoparticles calcined in 600 °C

شکل ۱- الگوی XRD نانوذره اکسید بیسموت کلسینه شده در ۶۰۰ درجه سلسیوس

۲-۳- مطالعه FESEM

شکل ۲ تصویر FESEM و سطح مورفولوژی نانوذرات را نشان می دهد. تصویر نشان می دهد که نمونه دارای مورفولوژی کروی با توزیع غیر یکنواخت است که میانگین اندازه رگه برابر ۲۰/۲۹ نانومتر است.

آماده شده بود. فعالیت فتوکاتالیستی نمونه‌ها در حذف گونه‌های آلی موجود در فاضلاب با تابش اشعه UVC در جدول ۳ نشان داده است. فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات ارتباط مستقیم با باند گپ نانوذره نیم رسانا دارد. باند گپ بالا باعث فعالیت بالای فتوکاتالیستی می‌شود.

در اثر تابش، جفت الکترون - حفره تشکیل شده در سطح نانوذره، باعث می‌شود الکترون‌ها از باند ظرفیت به باند رسانش منتقل شده و حفره‌های تولید شده در باند ظرفیت باعث تولید گونه‌های فعال رادیکالی همچون رادیکال هیدراکسید، سوپراکسید و ترکیب پراکسید هیدروژن در محلول ایجاد نمایند. این رادیکال‌ها و

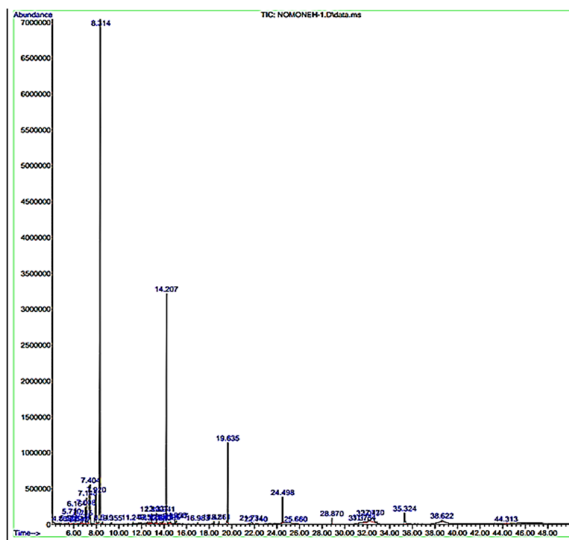


Fig. 5. GC-MS chromatogram of the initial sample before removing the organic compounds
 شکل ۵- کروماتوگرام GC-MS نمونه اولیه قبل از حذف ترکیبات آلی

و شناسایی ترکیبات شیمیایی موجود در آن از طریق دستگاه GC-MS، در جدول ۱ نشان داده شده است. کروماتوگرام نمونه اولیه قبل از حذف ترکیبات آلی که از طریق دستگاه GC-MS اندازه‌گیری شده بود، در شکل ۵ ارائه شده است. کروماتوگرام نمونه اولیه نشان می‌دهد که از بین ترکیبات ذکر شده حدود ۷۰ درصد فراوانی ترکیبات آلی مربوط به ترکیبات n-Decane، n-Dodecane، Hexadecane و n-tetradecane است. به این منظور در ادامه فراوانی این ترکیبات قبل و بعد از حذف توسط روش‌های ذکر شده، مورد بررسی قرار گرفت (جدول ۲ و ۳).

Kubelka-Munk Function

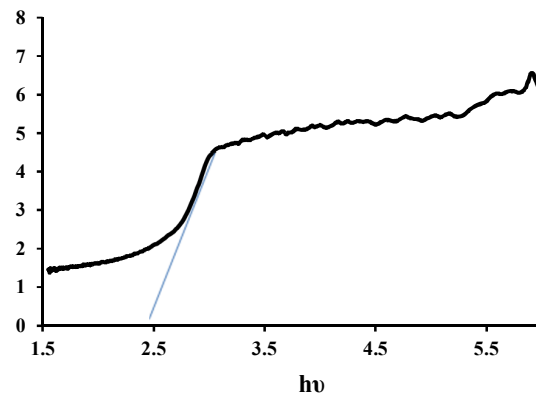


Fig. 4. Kubelka graph for determinate gap band of Bi₂O₃ nanoparticles calcinated in 600 °C

شکل ۴- نمودار کیوبلکا برای تعیین باند گپ نانوذره اکسید بیسموت کلسینه شده در دمای ۶۰۰ درجه سلسیوس

۳-۴-۱- تخریب فتوکاتالیستی




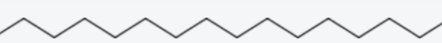
هدف اصلی از این پژوهش، آزمایش فعالیت فتوکاتالیستی نانوذره

جدول ۱- ترکیبات آلی موجود در فاضلاب شناسایی شده توسط GC-MS
 Table 1. Organic compounds identified in wastewater by GC-MS

Hexadecane	n-tetradecane	n-Dodecane	3-methyl-cyclopentane
Nonane	5-methyl-nonane	3-methyle-nonane	1-chloro-nonane
n-Decane	1-ethyl-3-methyl-cyclopentane	dimethyl-Hexane-2,4	1-Butene-3-ethoxy
	9,12-octadecadienoic acid	3-methyl Octane	1-hexyi-3-methyl-syclopentane




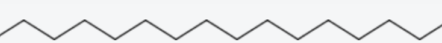
جدول ۲- درصد فراوانی ترکیبات شیمیایی شناسایی شده در نمونه اولیه قبل از حذف

Table 2. Abundance of the organic compounds identified in the first sample before removal

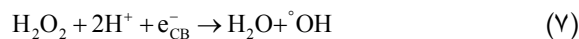
Row	Percentage frequency (%)	Chemical compounds	Structural formula
1	48.95	n-Decane	
2	16.18	n-Dodecane	
3	5.04	n-tetradecane	
4	1.79	Hexadecane	

جدول ۳- فراوانی ترکیبات شیمیایی شناسایی شده در نمونه تحت تاثیر امواج UV با نانو ذرات بیسموت اکسید (UV/Bi₂O₃)

Table 3. Percentage frequency of chemical compounds of the wastewater sample exposed to ultraviolet with Bi₂O₃ nanopartical

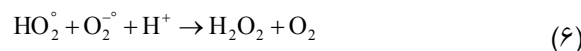
Row	Percentage frequency (%)	Chemical compounds	Structural formula
1	9.32	n-Decane	
2	3.06	n-Dodecane	
3	0.92	n-tetradecane	
4	-	Hexadecane	

همچنین پراکسید تولید شده در اثر واکنش به گونه‌های فعال هیدروکسیل تبدیل می‌شود



ترکیبات شیمیایی شناسایی شده از طریق دستگاه GC-MS در نمونه تحت تأثیر امواج UV با نانوذرات Bi₂O₃ در جدول ۴ ارائه شده است. طبق نتایج حاصل از کروماتوگرام دستگاه GC-MS (شکل ۶)، در نمونه تحت تأثیر امواج UV در حضور نانوذره بیسموت اکسید، n-Decane و n-Dodecane به ترتیب به میزان ۹۲/۸۲ و ۹۳/۷۵ درصد و n-Tetradecane و Hexadecane نیز بیشتر از ۹۹ درصد و n-Decane به مقدار ۹۲/۸۲۷ حذف شدند.

ترکیبات تولید شده بر اساس واکنش‌های زیر در حضور اکسیژن موجود منجر به تخریب گونه‌های آلی می‌شود



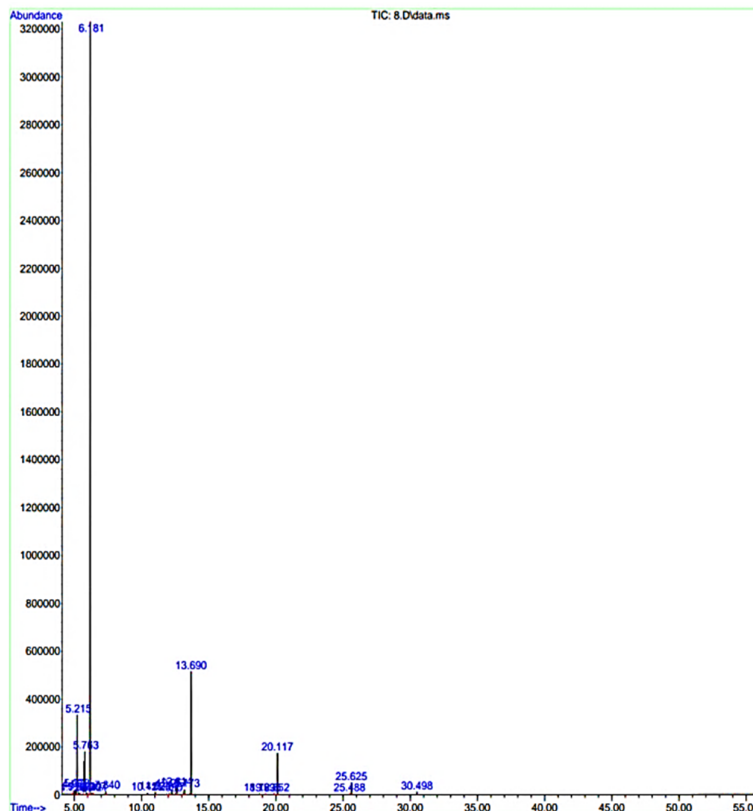


Fig. 6. GC-MS Chromatogram of the wastewater sample exposed to ultraviolet with Bi₂O₃ nanoparticle
 شکل ۶- کروماتوگرام GC-MS نمونه پساب تحت تاثیر تابش UV

فشاری بالاتر از ۱۰۰۰ اتمسفر هستند که در نهایت با تشکیل رادیکال‌های HO_2^\bullet ، OH^\bullet و H^\bullet و O^\bullet در اطراف حباب‌ها باعث اکسید آلاینده‌های آلی می‌شود (Eskandarloo et al., 2016). رادیکال‌های تولید شده، مشابه مکانیسم فتوکاتالیستی باعث تخریب گونه‌های آلی موجود در محیط واکنش می‌شوند.

ترکیباتی که در نمونه تحت تأثیر امواج التراسونیک از طریق دستگاه GC-MS شناسایی شدند، مطابق کروماتوگرام موجود در شکل ۷، در جدول ۵ ارائه شده‌اند. جدول ۶ نشان می‌دهد که در نمونه تحت تأثیر امواج التراسونیک بدون نانو ذره، ترکیبات شیمیایی n-Tetradecane، n-Dodecane، n-Decane Hexadecane به ترتیب به میزان ۲/۸۶، ۶/۲۵، ۸/۳۳، ۲۵ درصد حذف شده‌اند. ترکیبات شیمیایی شناسایی شده از طریق دستگاه GC-MS در نمونه تحت تأثیر امواج التراسونیک با نانو ذره Bi₂O₃ در جدول ۷ ارائه شده است. طبق نتایج حاصل از

جدول ۴- درصد حذف فتوکاتالیستی مواد موجود در فاضلاب در حضور نانو ذره اکسید بیسموت

Table 4. Photocatalytic removal percentage of chemical compounds in wastewater with Bi₂O₃ nanoparticle

Chemical compound	Photocatalytic removal percentage (%)
n-Decane	92.82
n-Dodecane	93.75
n-Tetradecane	More than 99
Hexadecane	More than 99

۳-۴-۲- تخریب سونوکاتالیستی

مکانیسم اصلی امواج US در اکسیداسیون آلاینده‌ها، شامل ایجاد حفره یا میکرو حباب‌های بسیار ریزی است که به دنبال پدیده حفره‌سازی صوتی در آب شکل می‌گیرند. حفره‌های ایجاد شده در آب نقاطی موضعی به نام نقاط داغ با دمای ۵۰۰۰ درجه کلوین و

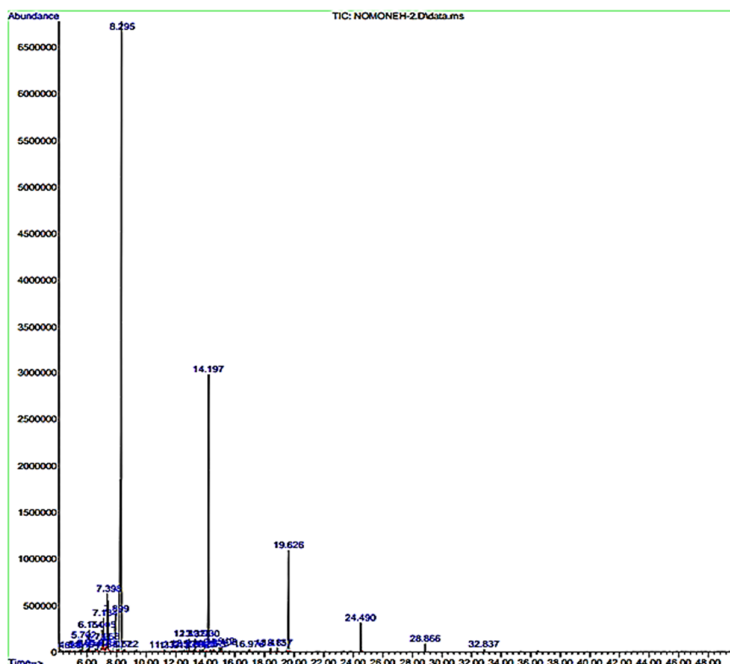


Fig. 7. GC-MS chromatogram of the wastewater sample exposed to ultrasound
 شکل ۷- کروماتوگرام GC-MS نمونه پساب تحت تاثیر امواج التراسونیک

جدول ۵- درصد فراوانی ترکیبات شناسایی شده در نمونه تحت تاثیر امواج التراسونیک

Table 5. Abundance of the compounds identified in the sample subject to ultrasonic waves

Row	Percentage frequency (%)	Chemical compounds	Structural formula
1	53.11	n-Decane	
2	17.39	n-Dodecane	
3	5.66	n-tetradecane	
4	1.50	Hexadecane	


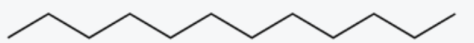

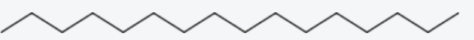
جدول ۶- درصد حذف سونوکاتالیستی مواد موجود در فاضلاب بدون حضور نانوذرات

Table 6. Sonocatalytic removal percentage of chemical compounds in wastewater without nanoparticles

Chemical compounds	Removal percentage with ultrasound waves (%)
n-Decane	2.86
n-Dodecane	6.25
n-Tetradecane	8.33
Hexadecane	25

جدول ۷- فراوانی ترکیبات شیمیایی شناسایی شده در نمونه تحت تاثیر امواج التراسونیک با نانو ذره (US/Bi₂O₃)

Table 7. Percentage frequency of chemical compounds of the wastewater sample exposed to ultrasound with Bi₂O₃ nanoparticle

Row	Percentage frequency(%)	Chemical compounds	Structural formula
1	9.39	n-Decane	
2	1.75	n-Dodecane	
3	0.19	n-tetradecane	
4	-	Hexadecane	

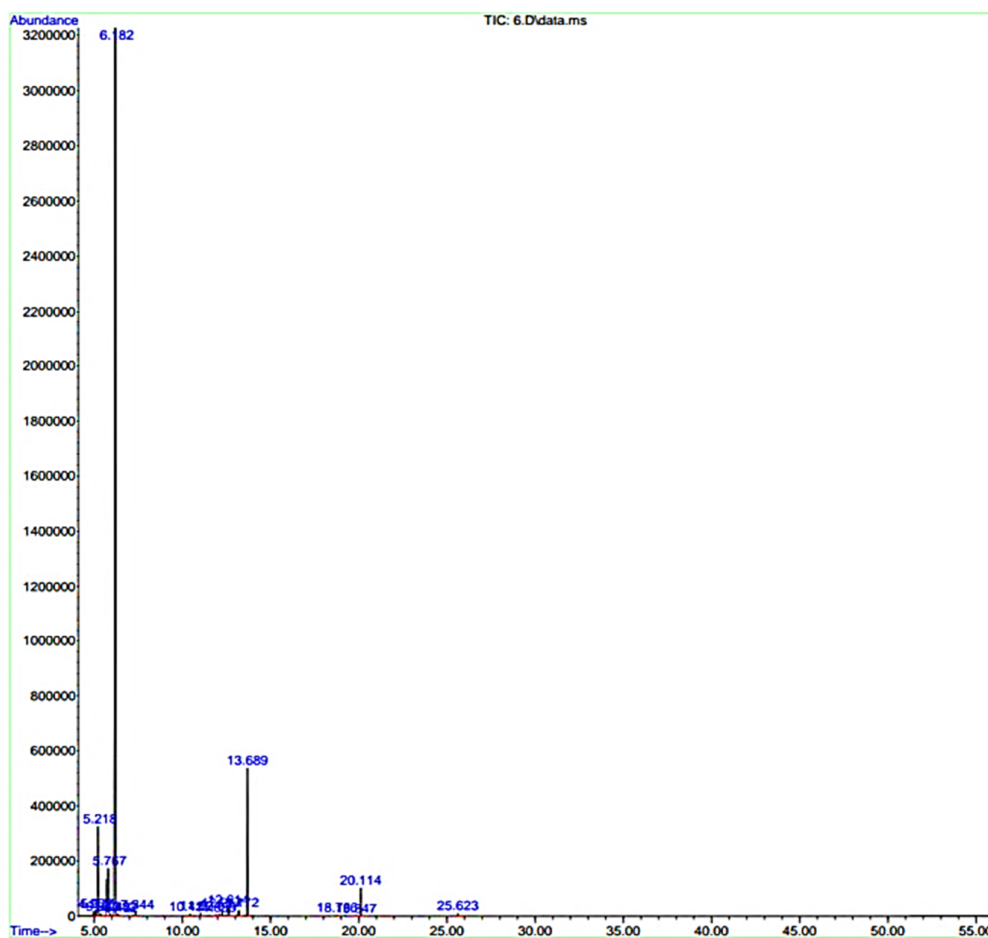


Fig. 8. GC-MS chromatogram of the wastewater sample exposed to ultrasound with Bi₂O₃ nanoparticle
 شکل ۸- کروماتوگرام GC-MS نمونه پساب تحت تاثیر امواج التراسونیک و نانوذرات Bi₂O₃

۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش به منظور بررسی امکان سنتز نانوذرات بیسموت اکسید به روش سل-ژل و بررسی فعالیت سونوکاتالیزوری و فتوکاتالیزوری این ذرات در حذف ترکیبات آلی موجود در فاضلاب کارخانه نساجی اردبیل انجام گرفت.

نتایج نشان داد که هر دو فرایند US/ Bi₂O₃ و UV/ Bi₂O₃ دارای راندمان حذف بیش از ۹۰ درصد هستند. نتایج مشخص نمود که افزودن نانوذرات Bi₂O₃ به محلول فاضلاب نقش بسزایی در حذف ترکیبات آلی فاضلاب دارد. بنابراین با توجه به نتایج به دست آمده افزودن کاتالیست تأثیر زیادی در حذف ترکیبات آلی دارد و می‌تواند ترکیبات آلی را در حد قابل قبولی از پساب کارخانه نساجی حذف نماید.

۵- قدردانی

به این وسیله از همکاری مسئولان محترم کارخانه نساجی اردبیل برای مساعدت در انجام این پژوهش قدردانی می‌شود.

کروماتوگرام دستگاه GC-MS (شکل ۸)، در نمونه تحت تأثیر امواج التراسونیک در حضور نانوذرات بیسموت اکسید، ترکیبات شیمیایی n-Decane و n-Dodecane، به ترتیب به مقدار ۹۲/۱۴، ۹۵/۱۳ درصد و ترکیبات شیمیایی n-Tetradecane و Hexadecane بیش از ۹۹ درصد حذف شده‌اند (جدول ۸). سانکارا و همکاران نیز نتایج مشابهی را گزارش کرده‌اند (Sankara et al. 2013).

جدول ۸- درصد حذف ترکیبات موجود در فاضلاب با امواج

اولتراسونیک در حضور نانوذره اکسید بیسموت

Table 8. Sonocatalytic removal percentage of chemical compounds in wastewater with Bi₂O₃ nanoparticle

Chemical compounds	Sonocatalytic removal percentage with Bi ₂ O ₃ nanoparticle (%)
n-Decane	92.14%
n-Dodecane	95.13%
n-Tetradecane	more than 99
Hexadecane	more than 99

References

- Anju, S. G., Yesodharan, S. & Yesodharan, E. P. 2012. Zinc oxide mediated sonophotocatalytic degradation of phenol in Water. *Chemical Engineering Journal*, 189-190, 84-93.
- Eskandarloo, H., Badieli, A., Behnajady, M. A. & Ziarani, G. M. 2016. Ultrasonic-assisted degradation of phenazopyridine with a combination of Sm-doped ZnO nanoparticles and inorganic oxidants. *Ultrasonics Sonochemistry*, 28, 169-177.
- Gaya, U. & Abdullah, A. 2008. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology, C: Photochemistry Reviews*, 9, 1-12.
- Gopalakrishnan, R. & Muthukumar. 2013. Nanostructure, optical and photoluminescence properties of Zn1-XNiXO nanoclusters by co-precipitation method. *Journal of Material Science: Materials in Electronics*, 24, 1069-1080.
- Grčić, I., Vujević, D., Žižek, K. & Koprivanac, N. 2013. Treatment of organic pollutants in water using TiO₂ powders. *Photocatalysis Versus Sonocatalysis*, 109, 335-354.
- Grieve, K. & Mulvaney, P. 2005. Synthesis and electronic properties of semiconductor nanoparticles quantum dots. *Journal of Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 5, 168-172.
- Lee, H. H., Chen, G. & Yue, P. L. 2001. Integration of chemical and biological treatments for textile industry wastewater: a possible zero-discharge system. *Water Science and Technology*, 44, 75-83.
- Mousavi, S. A., Mohammadi, P., Parastar, S. M., Ghaebzadeh, M. & Kamari, F. 2013. Efficiency of fenton oxidation in Rodamine B removal from synthetic solutions. *Journal of Water and Wastewater*, 25(6), 122-129. (In Persian)
- Sankara, R.B., Venkatramana, R. S., Koteeswara, R. N. & Pramoda, K. J. 2013. Synthesis, structural, optical properties and antibacterial activity of co-doped (Ag, Co) ZnO nanoparticles. *Research Journal of Material Sciences*, 1(1), 11-20.
- Seyed Mousavi, M. & Sqeb, K. 2019. The wastewater quality for the combined cycle power plant of Montazer Qaem to be re-used in agriculture. *Anthropogenic Pollution Journal*, 3(1), 54-60.