



تعیین شرایط بهینه و سینتیک حذف رنگزای آبی مستقیم ۷۱ از محلول‌های آبی توسط فرآیند فتوکاتالیستی نانو ذرات اکسید روی

سیده ناعمه لاریمی^۱ و بیتا آیتی^{۲*}

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران
دانشیار گروه مهندسی محیط‌زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۳/۵

تاریخ دریافت: ۹۳/۲/۱

Optimum Conditions for and Kinetic Studies of Direct Blue 71 Removal from Aqueous Solutions with a Photocatalytic Process Using ZnO Nano Particles

Seyedeh Naemeh Larimi¹ & Bitā Ayati^{2*}

¹ MSc. Student in Environmental Engineering, Faculty of Civil and Environmental Engineering, University of Tarbiat Modares, Tehran

² Associate Professor, Department of Environmental Engineering, Faculty of Civil and Environmental Engineering, University of Tarbiat Modares, Tehran

Abstract

In this study, the photocatalytic degradation of Direct Blue 71 was investigated in the presence of ZnO nano particles in a slurry reactor, and the effects of pH, catalyst dosage, initial dye concentration and UV-lamp power on dye removal efficiency were determined. Maximum removal equal to 100 percent was obtained at pH=9, catalyst dosage of 0.288 gr/L and initial dye concentration of 50 mg/L after four hours under a 60 W UVC lamp; 60.14 percent of COD removal was observed after 30 hours. The kinetics and liquid chromatography-mass results showed that the reaction followed the second order model with a correlation coefficient (R²) of 0.987 and the complex compounds in the solution had been degraded.

Keywords: Slurry, pH, COD, Radiation Intensity, Kinetics.

چکیده

در این تحقیق، تخریب فتوکاتالیستی رنگزای آبی مستقیم ۷۱ درون یک راکتور دوغابی در حضور نانو ذرات اکسید روی مورد بررسی قرار گرفت و اثر عوامل pH، میزان کاتالیست، غلظت اولیه رنگزا و شدت لامپ UV بر راندمان حذف تعیین گردید. حذف کامل رنگزا در غلظت ۵۰ mg/L، رنگزا، pH=۹ و در حضور ۰/۲۸۸ g/L کاتالیست تحت شدت لامپ ۶۰ UVC وات پس از گذشت ۴ ساعت به دست آمد. راندمان حذف ۶۰/۱۴ درصد COD پس از گذشت ۳۰ ساعت مشاهده شد. بررسی سینتیک واکنش و انجام آزمایش کروماتوگرافی مایع-طیف سنجی جرمی نشان داد که فرآیند مورد نظر با ضریب همبستگی ۰/۹۸۷ از مدل مرتبه دوم تبعیت می‌کند و ترکیبات پیچیده موجود در محلول شکسته می‌شوند.

کلمات کلیدی: دوغابی، pH، COD، شدت تابش، سینتیک.

* Corresponding Author. E-mail Address: ayati_bi@modares.ac.ir

امروزه حدود ۲۶۰۰۰ نوع رنگ‌زا در سراسر دنیا تولید می‌شود که صنعت نساجی یکی از پرمصرف‌ترین صنایع در این امر به شمار می‌رود. فاضلاب این صنایع حاوی مقادیر فراوانی از پساب‌های رنگی تولید شده در مراحل مختلف رنگ‌رزی، چاپ و پرداخت می‌باشد. وجود ترکیبات سمی از جمله رنگ‌زاهای آزو، اثرات بهداشتی و زیست‌محیطی زیادی را به همراه دارند که تصفیه آن‌ها قبل از تخلیه به محیط را ضروری می‌سازد. تا کنون روش‌های مختلفی جهت حذف رنگ‌زاهای موجود در پساب این صنایع به کار گرفته شده که شامل انواع فیزیکی از جمله جذب سطحی، فیلتراسیون غشایی و امواج اولتراسونیک، شیمیایی شامل الکترولیز، انعقاد و لخته‌سازی، تبادل یونی و اکسیداسیون متعارف پیشرفته و بیولوژیکی شامل کاربرد جلبک، قارچ و باکتری می‌باشد [۱]. هر کدام از این روش‌ها مزایا و معایب خاص خود را دارند. به عنوان مثال روش‌های فیزیکی دارای راندمان پایینی هستند و برای استفاده در غلظت‌های بالا اقتصادی نمی‌باشند. روش‌های شیمیایی نیز به دلیل استفاده از مواد و ترکیبات متفاوت، گاهی اثرات زیست‌محیطی نامطلوبی بر جای می‌گذارند هر چند دارای راندمان بالایی بوده و در غلظت‌های بالا اقتصادی می‌باشند. روش‌های بیولوژیکی نیز هزینه راه‌اندازی بالایی دارند ولی به شدت به شرایط محیطی وابسته هستند [۲].

استفاده از فناوری نانو یکی از جدیدترین روش‌هاست که به سبب بالا بودن نسبت سطح به حجم نانو کاتالیست، سبب افزایش چشمگیری در راندمان حذف ترکیبات آلی و نیز کاهش میزان مصرف کاتالیست شده است. متداول‌ترین نانو فتوکاتالیست‌های مورد استفاده شامل اکسید روی، سولفید روی، سولفید کادمیوم، دی‌اکسید تیتانیوم و تری-اکسید تنگستن می‌باشند که الکترون‌های موجود بر روی سطح این نانو فتوکاتالیست‌ها با توجه به میزان باند انرژی خاص خود در برابر تابش اشعه UV برانگیخته شده و با ایجاد جفت الکترون-حفره و تشکیل رادیکال‌های آزاد قوی هیدروکسیل و سوپر اکسید سبب اکسیداسیون و تخریب ترکیبات می‌شوند. امروزه در میان نانو فتوکاتالیست‌های مصرفی، نانو ذرات اکسید روی جهت حذف ترکیبات آلی از جمله رنگ‌زاهای مورد استفاده وسیعی قرار گرفته است [۳] و [۴]. به عنوان مثال در حضور ۴ گرم بر لیتر نانو ذرات اکسید روی و نور خورشید، ۷۶/۹ درصد رنگ‌زای راکتیو قرمز ۱۲۰ با غلظت 10^{-4} مول پس از ۶۰ دقیقه حذف شد [۵]. هم

چنین با استفاده از صفحات حاوی نانو ذرات اکسید روی با غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر، حذف به ترتیب ۹۵/۷ و ۸۸/۶ درصد رنگ‌زاهای راکتیو قرمز ۱۸۰ و راکتیو نارنجی ۱۶، در مدت زمان ۹۰ دقیقه حاصل شد [۶]. مقدار ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر نانو ذرات اکسید روی در حضور لامپ UV ۳۰ وات، ۷۰/۴ درصد رنگ‌زای اسید قرمز ۱۴ با غلظت اولیه ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و pH طبیعی ۶/۸ را پس از ۳/۵ ساعت حذف کرد [۷] و حذف کامل اسید قرمز ۱۸ توسط 18 mg/L نانو ذرات اکسید روی در pH معادل ۵ و شدت تابش $240 \mu\text{W/cm}^2$ پس از ۵۰ دقیقه صورت گرفت [۸].

طبق آمار وزارت صنعت، معدن و تجارت، میزان واردات رنگ‌زاهای مستقیم از سال ۱۳۸۹ تا ۱۳۹۱ در حدود ۴۱۰ تن بوده است [۹] که با توجه به حضور آن‌ها در فاضلاب صنایع مصرف‌کننده، تصفیه و حذف‌شان یکی از ضروریات می‌باشد. لذا در این تحقیق رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ محتوی ۸ حلقه آروماتیک و ۳ پیوند آزو (N=N)، انتخاب شد.

در ارتباط با حذف این رنگ‌زا نیز مطالعاتی صورت گرفته است. به عنوان مثال ۸۷ درصد از ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ‌زا با ۰/۶ گرم بر مول کاتالیست $\text{K}_7[\text{PMo}_2\text{W}_9\text{O}_{39}] \cdot 19\text{H}_2\text{O}$ و ۰/۸ مول بر لیتر پراکسید هیدروژن به عنوان کاتالیزور در pH معادل ۶ در مدت زمان ۹۰ دقیقه حذف شد [۱۰]. هم‌چنین در فرآیند فتوکاتالیستی نانو کامپوزیتی تیتانات/اکسید روی تثبیت شده بر روی بستر شیشه‌ای، ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ‌زا در pH معادل ۶/۸ و تحت لامپ UVA ۲۰ وات بعد از گذشت ۲۴ ساعت به طور کامل حذف شد [۱۱]. در تحقیقی دیگر با استفاده از فرآیند فنتون حذف ۹۹/۸ درصد از رنگ‌زا با غلظت $10^{-5} \times 2/94$ مولار در pH ۳/۵ و در حضور $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ H_2O_2 و $2/5 \times 10^{-5} \text{ M}$ Fe^{2+} حاصل شد [۱۲]. حذف ۹۷ درصدی ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر رنگ‌زا در حضور ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم و اشعه UV در pH طبیعی ۶/۲۲ پس از ۲ ساعت صورت گرفت [۱۳].

در این تحقیق جهت تخریب و رنگ‌بری رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ از نانو ذرات اکسید روی درون یک راکتور دوغابی استفاده شد که پس از تعیین شرایط بهینه، تغییرات COD و سینتیک واکنش و نیز نوع ترکیبات باقی‌مانده بررسی گردید.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- روش انجام آزمایش

تمامی آزمایشات در ظرف پلاستیکی به حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر بر روی یک دستگاه هم زن با دور مشخص درون پایلوت انجام شد. ۱ تا ۴ عدد لامپ UVC با شدت تابش ۳۰ وات جهت تامین شدت‌های تابش مورد نظر با فاصله ۱۰ سانتی‌متری از سطح بستر [۱۴] درون پایلوت جای‌گذاری شدند.

قبل از شروع آزمایشات، طول موج ماکزیمم رنگ‌زای مورد نظر در محدوده ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر بررسی شد که معادل ۵۸۶ نانومتر به دست آمد. جهت تعیین غلظت آلاینده در هر نمونه نیز، توسط دستگاه اسپکتروفوتومتر جذب آن اندازه‌گیری و سپس با جای‌گذاری در معادله حاصل از نمودار استاندارد [Dye] (Abs = ۰/۰۲۴۳)، غلظت مورد نظر به دست آمد. به منظور جداسازی نانو ذرات آگلومره شده، پودر نانو ذرات اکسید روی به همراه ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت ۴۰ دقیقه درون حمام اولتراسونیک با قدرت ۴۰ کیلوهرتز قرار داده شد. سپس مخلوط حاصل جهت به حجم رساندن با غلظت اولیه مشخص رنگ‌زا درون بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. برای تعیین شرایط بهینه هر کدام از پارامترهای pH (در محدوده ۳ تا ۱۱)، مقدار کاتالیست (۰/۰۲۴ تا ۰/۳۸۴ گرم بر لیتر)، غلظت اولیه رنگ‌زا (۲۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر) و شدت لامپ UVC (۳۰ تا ۱۲۰ وات)، در هر مرحله، یکی از پارامترها متغیر و مابقی ثابت در نظر گرفته شد. بدین ترتیب پس از انجام آزمایشات مربوطه و تعیین میزان حذف رنگ (رابطه ۱) و مصرف انرژی (رابطه ۲)، مقادیر بهینه هر یک از عوامل انتخاب شد [۱۵].

$$\text{Dye Removal} = C - C_0 / C_0 \quad (1)$$

$$\text{EC/C} = W * t (C_0 - C)^{-1} \quad (2)$$

در این دو رابطه، C_0 غلظت اولیه و C غلظت نمونه گرفته شده بر حسب میلی‌گرم بر لیتر، EC میزان انرژی مصرف شده، W برق مصرف شده بر حسب کیلو وات، t مدت زمان تابش بر حسب ساعت و EC/C انرژی مصرف شده بر حسب کیلو وات ساعت به ازای حذف هر میلی‌گرم بر لیتر رنگ‌زا می‌باشد. آزمایشات COD نیز بر اساس روش

فلاکس باز کتاب استاندارد روش‌های آب و فاضلاب صورت پذیرفت [۱۶].

جهت تعیین سرعت واکنش که نشان‌دهنده پیشرفت واکنش بر حسب زمان می‌باشد و به طور معمول براساس تغییرات غلظت آلاینده بر حسب زمان (dC/dt) بیان می‌شود، از معادله کلی $- \frac{dC}{dt} = k C^n$ استفاده شد که درجات مختلف (n) صفر، یک و دو مورد بررسی قرار گرفت. K در این رابطه ثابت واکنش می‌باشد [۱۵]. نکته قابل ذکر این که جهت صحت داده‌ها و تعیین میزان خطای موجود در روش انجام آزمایشات تمامی آزمایشات ۳ بار تکرار شدند. در نهایت میزان انحراف نسبی داده‌ها نیز با تکرار شرایط بهینه برابر ۱/۸۲ درصد به دست آمد که نشان‌دهنده تکرار پذیری بالای داده‌ها بود.

۲-۲- مواد

رنگ‌زای آنیونی آبی مستقیم ۷۱ با فرمول شیمیایی $C_{40}H_{23}N_7Na_4O_{13}S_4$ (pH طبیعی معادل ۶/۹ و ماکزیمم طول موج ۵۸۶ نانومتر) از کارخانه الوان ثابت خریداری شد. نانو ذرات اکسید روی محصول شرکت نانوسانی با اندازه ذرات ۳۰-۱۰ نانومتر و چگالی واقعی ۵/۶۰۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب و نیز دی کرومات پتاسیم، سولفات نقره و سولفات جیوه محصول شرکت مرک جهت اندازه‌گیری COD و هیدروکسید سدیم و اسید سولفوریک محصول شرکت دکتر مجلی جهت تنظیم pH و آب دو بار تقطیر از جمله مواد مصرفی در این تحقیق بودند.

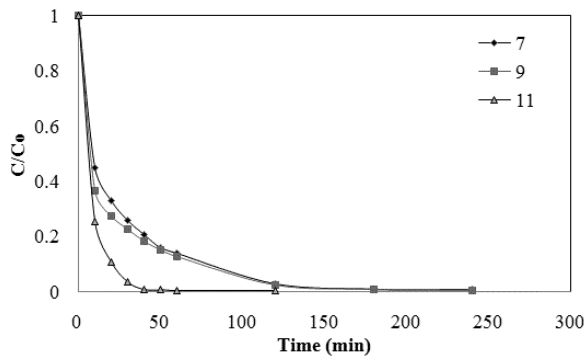
۲-۳- تجهیزات

دستگاه‌های مورد استفاده شامل اسپکتروفوتومتر دی آر ۴۰۰۰^۱ مدل کری ۵۰^۲ جهت اندازه‌گیری رنگ و همچنین تعیین COD، اولتراسونیک کلینر فانگیل^۳ مدل یو ای-۶ اس اف دی^۴ جهت جداسازی نانو ذرات آگلومره شده، استیرر آر اچ بی^۵ ۲ جهت هم زدن محلول رنگ‌زا، راکتور COD ساخت شرکت هک^۶ مدل دی آر بی ۲۰۰^۷ با ۱۶ جا لوله‌ای جهت تعیین COD، دستگاه سانتریفوژ سیگما^۸ مدل ۱۰۱ ساخت کشور آلمان جهت جداسازی نانو ذرات از محلول، pH متر دیجیتالی متراهم^۹ مدل ۶۹۱ جهت اندازه‌گیری pH محلول، ترازوی دیجیتالی مدل پی ال اس ۳۶۰-۳^{۱۰} ساخت شرکت کرن^{۱۱} با دقت ۰/۰۰۱ گرم جهت توزین مواد و لامپ‌های UVC ساخت شرکت فیلیپس^{۱۲} بودند.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تعیین pH بهینه

pH اولیه یکی از پارامترهای موثر در فرایندهای فتوکاتالیستی می‌باشد. از آنجا که pH_{pzc} اکسید روی برابر ۶/۲۵ بوده و در pH پایین‌تر از آن ذرات اکسید روی دارای بار مثبت می‌باشند [۱۷] و همچنین به سبب آنیونی بودن رنگزای مورد بررسی، محلول رنگزا در pHهای اسیدی به صورت فلوکه شده در می‌آید (شکل ۱)، از این رو از بررسی pH در شرایط اسیدی صرف نظر شد و pH های ۷، ۹ و ۱۱ مورد مطالعه قرار گرفتند.

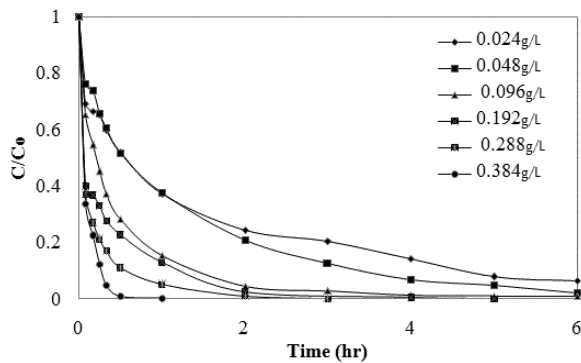


شکل ۲- اثر pH بر میزان حذف رنگزا

($[ZnO]=0.192 \text{ g/L}$, $[Dye]=50 \text{ mg/L}$, $P_{uv}=90 \text{ W}$)

۳-۲- تعیین غلظت بهینه فتوکاتالیست

نتایج حاصل از تاثیر غلظت‌های مختلف فتوکاتالیست بر میزان رنگبری رنگزای آبی مستقیم ۷۱ در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۳- اثر غلظت نانو ذرات بر میزان حذف رنگزا

($[Dye]=50 \text{ mg/L}$, $pH=9$, $P_{uv}=90 \text{ W}$)

طبق نتایج حاصل با افزایش میزان کاتالیست، راندمان حذف رنگزا نیز افزایش می‌یابد که نتایج مشابهی توسط سایر محققین گزارش شده است. هر چند کاربرد غلظت بیشتر نانو مواد به دلیل ایجاد کدورت، کاهش راندمان را در پی دارد [۱۸] و باید میزان بهینه آن تعیین شود. با توجه به نمودار، راندمان حذف رنگزا پس از گذشت ۳۰ دقیقه در حضور مقادیر مختلف فتوکاتالیست ۰/۰۲۴، ۰/۰۴۸، ۰/۰۹۶، ۰/۱۹۲، ۰/۲۸۸ و ۰/۳۸۴ گرم بر لیتر به ترتیب برابر با ۴۸/۱، ۴۸/۳۱، ۷۱/۹۳، ۷۷/۲۸، ۸۹/۳ و ۹۹/۱۷ درصد به دست آمد.

انرژی بالای لامپ UV با برانگیخته کردن الکترون‌های نانو ذرات اکسید روی سبب ایجاد جفت الکترون-حفره می‌شود. زمانی که نانو ذرات اکسید روی درون محیط آبی قرار می‌گیرند، حفره ایجاد شده با آب واکنش داده و رادیکال آزاد هیدروکسیل را تشکیل می‌دهد.



(الف) (ب)

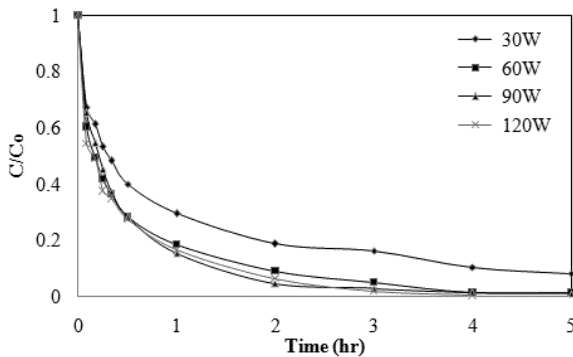
شکل ۱- فلوکه شدن رنگزا در pH اسیدی (الف، pH=۳ و ب، pH=۵)

نتایج اثر pH در رنگبری رنگزای مورد نظر در حضور نانو ذرات اکسید روی در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پس از گذشت ۶۰ دقیقه از انجام آزمایش راندمان حذف رنگزا در pHهای مذکور به ترتیب ۸۵/۷۶، ۸۷/۱ و ۹۹/۲۶ درصد به دست آمد که نشان‌دهنده موثر بودن واکنش‌های فتوکاتالیستی در pH قلیایی است. دلیل این امر تشکیل ساده‌تر و بیشتر رادیکال هیدروکسیل در این محدوده pH می‌باشد که نتایج مشابهی توسط سایر محققین نیز گزارش شده است [۱۷]. در هر آزمایش، تغییرات pH با اندازه‌گیری pH نمونه‌ها پس از انجام واکنش بررسی شد. طبق نتایج، در کلیه موارد pH به سمت خنثی پیش رفت به طوری که بعد از گذشت مدت زمان ۱۲۰ دقیقه از ۷، ۹ و ۱۱ به ترتیب به ۷/۷۳، ۷/۱۱ و ۷/۸۳ رسید که به دلیل تولید محصولات میانی در طول واکنش می‌باشد. در نتیجه با توجه به هزینه انرژی و هیدروکسید سدیم مصرفی و مقادیر pH خروجی واکنش، pH معادل ۹ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

رنگ‌بری، غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر به عنوان بهینه انتخاب شد.

۳-۵- تعیین شدت تابش بهینه

در فرآیندهای فتوکاتالیستی سرعت تجزیه با شدت نور متناسب می‌باشد، به طوری که با افزایش توان لامپ به دلیل افزایش شدت تابش بر واحد سطح، میزان راندمان حذف آلاینده افزایش می‌یابد [۲۱]. همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با افزایش توان لامپ از ۳۰ به ۶۰ وات راندمان حذف به طور چشمگیری افزایش پیدا کرده در حالی که با افزایش از ۶۰ وات به ۹۰ و ۱۲۰ وات، راندمان حذف از ۸۵/۱۲ درصد به ۸۸/۷۹ و ۹۲/۸۲ درصد رسیده است. به عبارتی با افزایش هر چه بیشتر شدت تابش تغییر قابل توجهی در راندمان حذف دیده نمی‌شود که این امر به سبب برابر بودن شدت تابش لامپ با بیشترین انرژی مورد نیاز برای برانگیخته شدن نانو ذرات اکسید روی موجود در محیط می‌باشد. نتایج مشابهی توسط سایر محققین نیز گزارش شده است [۲۲]. لذا با در نظر گرفتن میزان انرژی مصرفی و راندمان حذف رنگ‌زا، شدت تابش لامپ ۶۰ وات به عنوان میزان بهینه انتخاب شد.



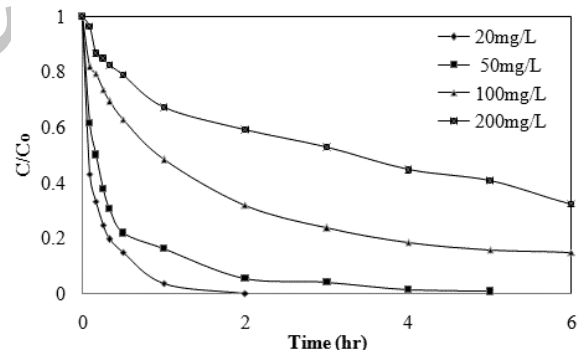
شکل ۵- اثر شدت تابش UV بر میزان حذف رنگ‌زا

([ZnO]=۰/۲۸۸ g/L, pH=۹, [Dye]=۵۰ mg/L)

الکترون نیز با مولکول جذب شده بر روی سطح واکنش داده و رادیکال آزاد آنیونی سوپر اکسید را تولید می‌کند. محصولات واکنش شامل رادیکال‌های O_2^- و هیدروکسیل می‌باشند که رادیکال‌های آزاد قوی بوده و با خاصیت اکسیدکنندگی شدید می‌توانند پیوندهای شیمیایی موجود در ترکیبات آلی را بشکنند [۱۹]. با در نظر گرفتن راندمان حذف، هزینه انرژی و مقادیر کاتالیست مصرفی میزان ۰/۲۸۸ گرم بر لیتر نانو ذرات اکسید روی به عنوان بهینه انتخاب گردید.

۳-۳- تعیین غلظت بهینه رنگ‌زا

طبق شکل ۴، میزان رنگ بری با غلظت اولیه به رنگ‌زا ارتباط عکس دارد زیرا با افزایش غلظت اولیه و کاهش اثر نفوذ UV، تولید رادیکال هیدروکسیل و در نتیجه راندمان حذف کاهش می‌یابد [۲۰]. به طوری که پس از گذشت ۳۰ دقیقه راندمان حذف رنگ‌زا در غلظت‌های ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب برابر با ۹۹/۸، ۸۹/۱۱، ۶۵/۳۱ و ۴۰/۲۱ درصد به دست می‌آید. جهت تعیین غلظت بهینه از آن‌جا که زمان کمتر در حذف آلاینده نمی‌تواند دلیل انتخاب باشد، میزان انرژی مصرفی برای غلظت‌های مذکور محاسبه شد که نتایج آن در ادامه ارائه شده است.



شکل ۴- اثر غلظت اولیه بر میزان حذف رنگ‌زا

([ZnO]=۰/۲۸۸ g/L, pH=۹, Puv=۹۰ W)

۳-۴- میزان مصرف انرژی

میزان مصرف انرژی در واکنش‌های فتوکاتالیستی با منبع تابش UV یکی از پارامترهای مهم در ارزیابی اقتصادی طرح در صنعت است. براساس نتایج حاصل، میزان مصرف انرژی به ازای حذف هر میلی‌گرم بر لیتر رنگ‌زا در غلظت‌های ۲۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر به ترتیب ۱/۷۹، ۱/۷۳، ۲/۱۲ و ۱/۴۱ وات ساعت به دست آمد. در نتیجه با در نظر گرفتن میزان مصرف انرژی و مدت زمان

۳-۶- بررسی سینتیک واکنش

در جدول ۱ نتایج حاصل از بررسی سینتیک مرتبه صفر، یک و دو تحت شرایط بهینه رنگ‌بری ارائه شده است. با توجه به ضریب همبستگی به دست آمده در سه مدل سینتیکی می‌توان بیان داشت که فرآیند مورد نظر از مدل سینتیکی مرتبه دوم تبعیت می‌کند. در بررسی حذف رنگ‌زای آبی اسید ۲۹ توسط فرایند فتوکاتالیستی نانو ذرات اکسید روی و دی‌اکسید تیتانیوم تحت شرایط بهینه تابعیت

فرآیند مورد نظر از مدل سینتیکی مرتبه دوم گزارش شده است [۴].

جدول ۱- نتایج حاصل از بررسی سینتیک

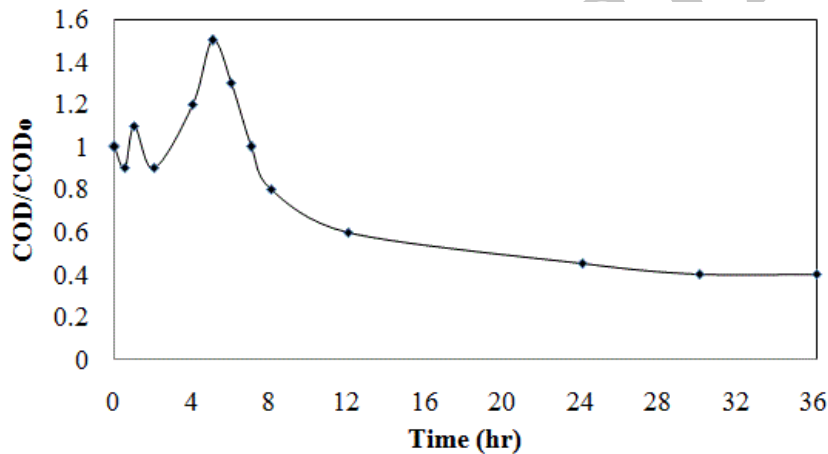
مرتبه	K	R ²
۰	۰/۰۱۴۸	۰/۳۶۶
۱	۰/۰۲۰۲	۰/۸۸۴
۲	۰/۰۰۶۹	۰/۹۸۷

۳-۷- بررسی حذف COD در شرایط بهینه و تعیین نوع ترکیبات میانی

با توجه به این که رنگ‌بری ماده رنگ‌زا به مفهوم تجزیه کامل آلاینده نمی‌باشد و در این حالت تنها پیوندهای

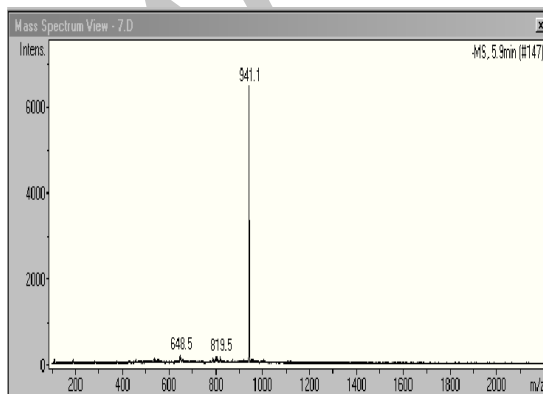
عامل رنگ‌زا شکسته شده‌اند، جهت بررسی میزان تجزیه آلاینده‌ها و نیز نوع مواد باقی‌مانده ناشی از تخریب فتوکاتالیستی، آزمایش تعیین COD و کروماتوگرافی مایع-طیف سنجی جرمی در شرایط بهینه انجام شد که نتایج آن در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۶ ملاحظه می‌شود، با گذشت زمان و شکسته شدن حلقه‌های بنزنی میزان COD ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته که رفتار نوسانی آن را می‌توان ناشی از تفاوت در ترکیبات موجود در هر نمونه دانست که به دلیل پیشرفت واکنش‌های فتوکاتالیستی و شکستن مولکول‌ها می‌باشد، به طوری که پس از گذشت زمان ۳۰ ساعت از انجام آزمایش، میزان راندمان حذف COD حدود ۶۰/۱۴ درصد مشاهده شد.

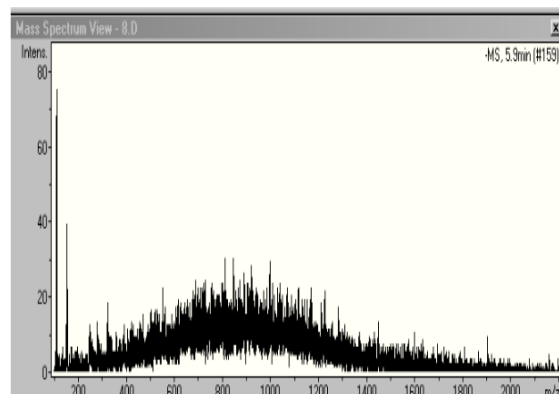


شکل ۶- تغییرات میزان COD با گذشت زمان

[ZnO]=۰/۲۸۸ g/L, pH=۹, [Dye]=۵۰ mg/L, Puv=۶۰ W



ب



الف

شکل ۷- نتایج کروماتوگرافی مایع- طیف سنجی جرمی نمونه (الف) اولیه (ب) ۱۲ ساعته [Dye]=

۵۰ mg/L, pH=, ۹[AC]=۰/۷۵ g/L, [ZnO]=۰/۰۲۴ g/L

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو معاونت علمی و فناوری ریاست جمهوری و نیز معاونت محترم پژوهشی دانشگاه تربیت مدرس تشکر و قدردانی می‌شود.

پی‌نوشت‌ها

¹DR 4000 Spectrophotometer

²Carry 50

³Fungilab

⁴UE- 6SFD

⁵RHB2

⁶Hach

⁷DRB200

⁸Sigma

⁹Metrohm

¹⁰PLS360-3

¹¹Kern

¹²Philips

منابع

- [1] Zohra B, Aicha K, Fatima S, Nourredine B, Zoubir D. Adsorption of direct red 2 on bentonite modified by etyl trimethyl ammonium bromide. *Chemical Engineering Journal*; 2008; 136 (2-3): 295-305.
- [2] Kabra K, Chaudhary R, Sawhney RL. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A Review; *Industrial & Engineering Chemistry Research*; 2004; 43 (24): 7683-7696.
- [3] Shu HY, Chang MC, Chen CC, Chen PE. Using resin supported nano zero-valent iron particles for decoloration of Acid Blue 113 azo dye solution. *Journal of Hazardous Materials*; 2010; 184 (1-3): 499-505.
- [4] Joshi KM, Shrivastava VS. Removal of hazardous textile dyes from aqueous solution by using commercial activated carbon with TiO₂ and ZnO as photocatalyst. *International Journal of ChemTech Research*; 2010, 2 (1): 427-435.
- [5] Velmurugan R, Swaminathan M. An efficient nano-structured ZnO for dye sensitized degradation of reactive red 120 dye under solar light. *Solar Energy Materials & Solar Cells*; 2011; 95 (3): 942-950.
- [6] Yassitepea E, Yatmazb HC, Ozturk C, Ozturk K, Duran C. Photocatalytic efficiency of ZnO plates in degradation of azo dye solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology*; 2008; 198 (1): 1-6.

مطابق شکل ۷ نیز مقادیر پیک موجود در نمونه ۱۲ ساعته حاکی از کوچک بودن ترکیبات باقی‌مانده در محلول است، به طوری که می‌توان با اطمینان بیان نمود که هیچ ترکیب حلقوی و پیچیده‌ای در محیط وجود نداشته و تمامی ترکیبات دارای ساختار ساده‌ای می‌باشند. با گذشت زمان از میزان پیچیدگی محصولات واکنش کاسته می‌شود که بیان‌گر قابلیت فرایند مورد نظر در کاهش میزان سمیت پساب خروجی می‌باشد. در تحقیقی با استفاده از نانو ذرات اکسید روی در تخریب فتوکاتالیستی رنگزای رودامین آبی، تحت شرایط بهینه pH معادل ۲ و ۲۰۰ میلی‌گرم نانو ذرات اکسید روی پس از گذشت ۲ ساعت راندمان حذف COD نزدیک به ۱۰۰ درصد به دست آمد [۲۳]. هم‌چنین با استفاده از فرآیند فتوکاتالیستی نانو ذرات TiO₂ تثبیت شده بر بستر بتنی پس از گذشت مدت زمان ۴/۵ ساعت، حذف ۲۰/۵ درصد حلقه‌های بنزنی در رنگزای راکتیو سیاه ۵ و پس از گذشت ۷ ساعت حذف ۳۰ درصدی حلقه‌های بنزنی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ اتفاق افتاد [۲۴].

۴- نتیجه‌گیری

تا کنون تحقیقی مبنی بر حذف رنگزای آبی مستقیم ۷۱ توسط نانو ذرات اکسید روی در سیستم دوغابی گزارش نشده است. سیستم مورد بررسی در این تحقیق در مقایسه با روش‌های دیگر به کار رفته جهت رنگبری این رنگزا توسط سایر محققین با در نظر گرفتن شرایط بهینه رنگبری، دارای راندمان بالاتری بوده و در مدت زمان کمتری منجر به حذف کامل رنگزا می‌شود. به طور کلی، با توجه به آزمایشات انجام شده مشخص شد که با استفاده از نانو ذرات اکسید روی درون راکتور دوغابی می‌توان رنگزای آبی مستقیم ۷۱ را که ترکیبی پایدار و سمی بوده، تجزیه و به ترکیبات بی‌خطر تبدیل نمود، به طوری که با استفاده از ۰/۲۸۸ گرم بر لیتر نانو ذرات اکسید روی در pH معادل ۹ با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر طی مدت زمان ۴ ساعت با شدت تابش لامپ UVC ۶۰ وات می‌توان به حذف کامل رنگزا دست یافت. راندمان حذف COD نیز تحت شرایط بهینه پس از گذشت ۳۰ ساعت در حدود ۶۰/۱۴ درصد مشاهده شد که ضرورت کاربرد سیستم تصفیه تکمیلی جهت نیل به استاندارد تخلیه را نشان می‌دهد. نتایج سینتیک فرآیند نیز تبعیت از مدل مرتبه دوم را با توجه به ضریب همبستگی (R²) ۰/۹۸۷ تایید نمود.

- [17] Zhang R, Pan J, Briggs P, Thrash M, Kerr L. Studies on the adsorption of RuN3 dye on sheet-like nano-structured porous ZnO films. *Solar Energy Materials & Solar Cells*; 2008; 92 (4): 425-431.
- [18] Muthirulan P, Meenakshisundaram M, Kannan N. Beneficial role of ZnO photocatalyst supported with porous activated carbon for the mineralization of alizarin cyanin green dye in aqueous solution. *Journal of Advanced Research*; 2013; 4 (6):479-484.
- [19] Saravanan R, Karthikeyan N, Gupta VK, Thirumal E, Thangadurai P, Narayanan V, Stephen A. ZnO/Ag nanocomposite: An efficient catalyst for degradation studies of textile effluents under visible light. *Materials Science and Engineering*; 2013; 33 (4): 2235-2244.
- [20] Kim J, Lee S, Pyun J. Characterization of photocatalytic activity of TiO₂ nanowire synthesized from Ti-plate by wet corrosion process. *Current Applied Physics*; 2009; 9 (4): 252-255.
- [21] Fatimah I, Wang S, Wulandari D. ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue. *Applied Clay Science*; 2011; 53 (14): 553-560.
- [22] Chiou CH, Wu CY, Juang RS. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. *Chemical Engineering Journal*; 2008; 139 (2): 322-329.
- [23] Byrappa K, Subramani AK, Ananda S, Lokanatharai K M, Dinesh R, Yoshimura M. Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO. *Indian Academy of Sciences*; 2006; 29 (5): 433-438.
- [24] Ghodsian M, Ayati B, Ganjidoust H. Determination of optimum amounts of effective parameters in reactive dyes removal using photocatalytic reactions by immobilized TiO₂ nano particles on concrete surface. *Journal of Water and Wastewater*; 2012; 24 (3): 45-53. [In Persian].
- [25] Panbekar M. Compare oxidizing effect on the photocatalytic UV/TiO₂ in removal of dye. M.Sc.: Civil and Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, Iran: 2012. pp. 92-95. [In Persian].
- [7] Daneshvar N, Salari D, Habib A. Orange removal from pollutant water by use of coagulation- flocculation and Fenton oxidation. Fifth National Congress of the Fourth International Congress of Iranian Chemical Engineering; 2000. [In Persian].
- [8] Talat Mehrabad J, Ziaifar N, Arjomandirad F. UV-Induced removal of acid red 18 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Basic and Applied Scientific Research*; 2011; 1 (12): 3393-3397.
- [9] Ministry of Commerce, Department of Statistics, Business Planning Office, Import Reports; 2013; 95.
- [10] Tabatabaee M, Roozbeh M, Roozbeh M. Catalytic effect of lucenary hetero-poly-anion containing molybdenum and tungsten atoms on decolorization of direct blue 71. *Chinese Chemical Letters*; 2011; 22 (12): 1501-1504.
- [11] Habibi MH, Mikhak M. Titania/zinc oxide nano composite coatings on glass or quartz substrate for photocatalytic degradation of direct blue 71. *Applied Surface Science*; 2012; 258 (18): 6745-6752.
- [12] Tunc S, Gurkana T, Duman O. On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of acid red 66 and direct blue 71 from aqueous solution by Fenton process. *Chemical Engineering Journal*; 2012; 181-182 (Feb.): 431-442.
- [13] Saien J, Soleymani A. Degradation and mineralization of direct blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*; 2007; 144 (1-2): 506-512.
- [14] Delnavaz M, Ayati B, Ganjidoust H. Comparison between epoxy and waterproof sealers in TiO₂ immobilization on concrete surface for treating phenolic wastewater by photocatalytic process. *Journal of Water and Wastewater*; 2011; 2: 17-28. [In Persian].
- [15] Damodar RA, You SJ. Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of reactive black 5. *Separation and Purification Technology*; 2010; 71 (1): 44-49.
- [16] Greenberg AE, Eaton AD, Mary Ann and Franson H. *Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater*, Washington DC, USA: APHA, AWWA, WPCF; 2005.

