

فصلنامه علوم محيطى، دوره سيزدهم، شماره ١، بهار ١٣٩٤

۲۵-۳۲

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

سيده ناعمه لاريمي و بيتا آيتي أ*

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 دریافت: ۹۳/۲/۱

تاریخ پذیرش: ۹۴/۳/۵

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 & Bita 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.

چکیدہ

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، ۹-PH و در حضور ۲/۲۸۸ g/L کاتالیست تحت شدت لامپ ۷۰ UVC وات پس از گذشت ۴ ساعت به دست آمد. راندمان حذف ۶۰/۱۴ درصد COD پس از گذشت ۳ ساعت وگرافی مایع - طیف سنجی جرمی نشان داد که فرایند مورد نظر با ضریب همبستگی ۷۹۸۷ از مدل مرتبه دوم تبعیت می کند و ترکیبات پیچیده موجود در محلول شکسته می شوند.

كلمات كليدى: دوغابى، PH، COD، شدت تابش، سينتيك.

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

۱ – مقدمه

امروزه حدود ۲۶۰۰۰ نوع رنگزا در سراسر دنیا تولید می شود که صنعت نساجی یکی از پرمصرف ترین 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 می باشد. 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 می سازد. تا کنون روش های 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 مى باشد [1]. هر كدام از اين روش ها مزايا و معايب 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 می گذارند هر چند دارای راندمان بالایی بوده و در غلظتهای بالا اقتصادی میباشند. روشهای بیولوژیکی نیز هزینه راهاندازی بالایی دارند ولی به شدت به شرايط محيطي وابسته هستند [7].

استفاده از فناوری نانو یکی از جدیدترین روشهاست كه به سبب بالا بودن نسبت سطح به حجم نانو كاتاليست، سبب افزایش چشمگیری در راندمان حذف ترکیبات آلی و نيز كاهش ميزان مصرف كاتاليست شده است. متداول ترين نانو فتوكاتاليستهاى مورد استفاده شامل اكسيد روى، 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 هيدروكسيل و سوپر اكسيد سبب اكسيداسيون و تخريب تركيبات مىشوند. امروزه در ميان نانو فتوكاتاليستهاى مصرفی، نانو ذرات اکسید روی جهت حذف ترکیبات آلی از جمله رنگزاها 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 ^۴-۱۰ 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 میلیگرم بر لیتر و PH طبیعی ۶/۸ را پس از ۳/۵ ساعت حذف کرد [۷] و حذف کامل اسید قرمز ۱۸ توسط ۲۲۵ ۱۴۵ نانو ذرات اکسید روی در PH معادل ۵ و شدت تابش ۱۴۵ بس

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 مصرف کننده، تصفیه و حذفشان یکی از ضروریات میباشد. لذا در این تحقیق رنگزای آبی مستقیم ۱۲ محتوی ۸ حلقه آروماتیکی 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 ليتر رنگزا با ۰/۶ گرم بر مول كاتاليست. [PMo₂W₉O₃₉]. 19H₂O و ۰/۰۸ 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 میلی گرم بر لیتر رنگزا در pH معادل ۶/۸ و تحت لامپ ۲۰ UVA وات بعد از گذشت ۲۴ ساعت به طور کامل حذف شد [۱۱]. در تحقیقی دیگر با استفاده از فرآیند فنتون حذف PH درصد از رنگزا با غلظت ۲/۹۴ درصد از رنگزا با غلظت ۹۹/۸ $H_2O_2 \ \Delta \times 1 \cdot^{-\pi} M$ و در حض_ور M $Fe^{2+} \ T/\Delta \times 1 \cdot^{-\Delta} M$ و در حض_ور Mحاصل شد [۱۲]. حذف ۹۷ درصدی ۵۰ میلی گرم بر لیتر رنگزا در حضور ۴۰ میلی گرم بر لیتر نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و اشعه UV در pH طبیعی ۶/۲۲ یس 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 روش ها 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 اسپکتروفتومتر جذب آن اندازه گیری و سپس با جای گذاری در معادله حاصل از نمودار استاندارد (Abs = ٠/٠٢۴٣ [Dye])، غلظت مورد نظر به دست آمد. به منظور جداسازی نانو ذرات اگلومره شده، یودر نانو ذرات اکسید روی به همراه ۵۰ میلی-ليتر آب مقطر به مدت ۴۰ دقيقه درون حمام اولتراسونيک با قدرت ۴۰ کیلوهرتز قرار داده شد. سپس مخلوط حاصل جهت به حجم رساندن با غلظت اولیه مشخص رنگزا درون بالن ۲۵۰ میلی لیتری ریخته شد. برای تعیین شرایط بهینه هر کدام از پارامترهای pH (در محدوده ۳ تا ۱۱)، مقدار كاتاليست (۰/۰۲۴ تا ۰/۳۸۴ گرم بر ليتر)، غلظت اوليه رنگزا (۲۰ تا ۲۰۰ میلی گرم 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].

Dye Removal= $C-C_0/C_0$ (1)

 $EC/C=W*t(C_0-C)^{-1}$ (Y)

در این دو رابطه، Co 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 pH) C40H23N7Na4O13S4 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 اندازه گیری COD و هیدروکسید سدیم و اسید سولفوریک محصول شرکت دکتر مجللی جهت تنظیم PH و آب دو بار تقطیر از جمله مواد مصرفی در این تحقیق بودند.

۲-۳- تجهيزات

دستگاههای مورد استفاده شامل اسپکتروفتومتر دی آر ۴۰۰۰ ^۱ مدل کری ۵۰ ^۲ جهت اندازه گیری رنگ و همچنین تعیین COD، اولتراسونیک کلینر فانگیلب ^۳ مدل یو ای- ۶ اس اف دی[†] جهت جداسازی نانو ذرات اگلومره -شده، استیرر آر اچ بی۲ ^۵ جهت هم زدن محلول رنگزا، شده، استیرر آر اچ بی۲ ^۵ 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 نزرات از محلول، ۱۰۱ ساخت کشور آلمان جهت جداسازی نانو اندازه گیری Hq محلول، ترازوی دیجیتالی مدل پی ال اس اندازه گیری Hq محلول، ترازوی دیجیتالی مدل پی ال اس توزین مواد و لامپهای UVC ساخت شرکت فیلیپس^{۱۲}

۳- نتایج و بحث

PH بهينه pH ب

pH اولیه یکی از پارامترهای موثر در فرایندهای فتوکاتالیستی میباشد. از آنجا که pH_{pzc} اکسید روی برابر ۶/۲۵ بوده و در PH پایین تر 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 میآمد (شکل ۱)، از این رو از بررسی PH در شرایط اسیدی صرف نظرشد و PH های ۷، ۹ و ۱۱ مورد مطالعه قرار گرفتند.



(**الف)** (ب) (ب) (س) (ب) سیدی شکل ۱- فلوکه شدن رنگزا در pH اسیدی (الف،۳–H1 و ب، 6–PH)

نتایج اثر pH در رنگ بری رنگزای مورد نظر در حضور نانو ذرات اکسید روی در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود، 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 اندازه گیری pH نمونه ها 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 ۷/۷۱، 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.



([ZnO]= \cdot /\٩٢ g/L ,[Dye]= $\Delta \cdot$ mg/L ,Puvc= $9 \cdot$ W)

۲-۳- تعيين غلظت بهينه فتوكاتاليست

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



([Dye]= $\Delta \cdot \text{mg/L} , pH= ۹ , Puvc= <math>\Psi \cdot W$)

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 ۲۰۲۲، ۲۰/۱۶، ۹۶/۱۰، حضور مقادیر مختلف فتوکاتالیست ۲۰۲۲، ۲۰/۱۶، ۹۶/۱۰، ۲۱۹۲، ۲۰/۱۹۴، ۲۱/۹۳، ۲۷/۲۸، ۲۹/۳ و ۹۲/۱۹ 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 می گیرند، حفره ایجاد شده با آب واکنش داده و رادیکال آزاد هیدروکسیل را تشکیل میدهد.

الکترون نیز با مولکول جذب شده بر روی سطح واکنش داده و رادیکال آزاد آنیونی سوپر اکسید را تولید میکند. محصولات واکنش شامل رادیکالهای ^{-O2} 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 دذف، هزینه انرژی و مقادیر کاتالیست مصرفی میزان مینه انتخاب گردید.

۳-۳- تعیین غلظت بهینه رنگزا

طبق شکل ۴، میزان رنگ بری با غلظت اولیه 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، ۵۰ و ۲۰۰ میلیگرم بر لیتر به ترتیب برابر با ۹۹/۸۱ (۹۹/۱ ۶۵/۳۱ و ۶۰/۱۱ 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 ارایه شده است.



شکل ۴ - اثر غلظت اولیه بر میزان حذف رنگزا ([ZnO]=•/۲۸۸ g/L ،pH=۹ ،Puvc =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

رنگبری، غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم 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 می یابد [۲۱]. همان طور که در شکل ۵ مشاهده می شود، 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 نمی شود که این امر به سبب برابر بودن شدت تابش لامپ با بیشترین انرژی مورد نیاز برای برانگیخته شدن نانو ذرات اکسید روی موجود در محيط مىباشد. نتايج مشابهى توسط ساير محققين نيز 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.



([ZnO]= \cdot /YAA g/L ,pH= $\ (Dye]=\Delta \cdot mg/L$)

۳-۶- بررسی سینتیک واکنش

در جدول ۱ نتایج حاصل از بررسی سینتیک مرتبه صفر، یک و دو تحت شرایط بهینه رنگ بری ارایه 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 دی اکسید تیتانیوم تحت شرایط بهینه تابعیت

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

جدول ۱ – نتایج حاصل از بررسی سینتیک		
R ²	К	مرتبه
• /٣۶۶	•/•148	•
•////	• / • ۲ • ۲	١
٠/٩٨٧	•/••۶٩	٢

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

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

عامل رنگ زا شکسته شدهاند، جهت بررسی میزان تجزیه آلاینده ها 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.

همان طور که در شکل ۶ ملاحظه می شود، با گذشت زمان و شکسته شدن حلقه های بنزنی میزان COD ابتدا افزایش و سپس کاهش یافته که رفتار نوسانی آن را می توان ناشی از تفاوت در ترکیبات موجود در هر نمونه دانست که به دلیل پیشرفت واکنش های فتوکاتالیستی و شکستن مولکول ها می باشد، به طوری که پس از گذشت زمان ۳۰ ساعت از انجام آزمایش، میزان راندمان حذف COD حدود ۶۰/۱۴ درصد مشاهده شد.



 $\texttt{a.mg/L ,pH=.}(AC)= \cdot / \texttt{Vag/L}(ZnO)= \cdot / \cdot \texttt{Tfg/L})$

مطابق شکل ۷ نیز مقادیر پیک موجود در نمونه ۱۲ ساعته حاکی از کوچک بودن ترکیبات باقیمانده در محلول است، به طوری که می توان با اطمینان بیان نمود که هیچ ترکیب حلقوی و پیچیدهای در محیط وجود نداشته و تمامی ترکیبات دارای ساختار سادهای می باشند. با گذشت زمان از میزان پیچیدگی محصولات واکنش کاسته می شود که بیان گر قابلیت فرایند مورد نظر در کاهش میزان سمیت یساب خروجی می باشد. در تحقیقی با استفاده از نانو ذرات اکسید روی در تخریب فتوکاتالیستی رنگزای رودامین آبی، تحت شرایط بهینه pH معادل ۲ و ۲۰۰ میلی گرم 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 یس از گذشت ۷ ساعت حذف ۳۰ درصدی حلقههای بنزنی رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ اتفاق افتاد [۲۴].

۴- نتیجه گیری

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 ۸۸٪/۰ 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 ۷۷C ۶ وات میتوان به حذف کامل رنگزا دست یافت. راندمان حذف COD نیز تحت شرایط بهینه پس از خذشت ۳۰ ساعت در حدود ۶۰/۱۴ درصد مشاهده شد که مرورت کاربرد سیستم تصفیه تکمیلی جهت نیل به ضرورت کاربرد سیستم تصفیه تکمیلی جهت نیل به تبعیت از مدل مرتبه دوم را با توجه به ضریب همبستگی (R²) ۸۹۸۷ تایید نمود.

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.

پی نوشتھا

¹DR 4000 Spectrophotometer ²Carry 50 ³Fungilab ⁴UE- 6SFD ⁵RHB2 ⁶Hach ⁷DRB200 ⁸Sigma ⁹Metrohm ¹⁰PLS360-3 ¹¹Kern ¹²Philips

منابع

- 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.

- [17] Zhang R, Pan J, Briggs P, Thrash M, Kerr L. Studies on the adsorption of RuN3 dye on sheetlike nano-structured porous ZnO films. Solar Energy Materials & Solar Cells; 2008; 92 (4): 425-431.
- [18] Muthirulan P, Meenakshisundararam 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 lucunary 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.