

اثر اسکاونجرها در تسریع فرایند فتوکاتالیستی حذف رنگزای آبی مستقیم ۷۱ با استفاده از نانوذرات TiO_2 تثبیت شده بر بستر سیمانی

راضیه عسگری (دانشجوی کارشناسی ارشد)

بینا آیتی* (دانشیار)

دانشکده‌ی مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

در این پژوهش نقش دو اسکاونجر الکترونی پراکسید هیدروژن و هیپوکلیت سدیم و اسکاونجر حفره‌ی EDTA در فرایند فتوکاتالیستی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم پوش داده شده بر بستر سیمانی در حذف رنگزای آبی مستقیم ۷۱ مورد بررسی قرار گرفته است. طبق نتایج، ۰/۰۰۶ مولار پراکسید هیدروژن، ۱۰۰ (mg/L) رنگزا را در pH ۸ در مدت زمان ۲۰ دقیقه با سرعتی حدود ۱۵ برابر حالت بدون اسکاونجر تحت تابش UV-C ۹۰ وات رنگ‌بری کرده است. همچنین ۰/۰۱ مولار هیپوکلیت سدیم باعث کاهش زمان رنگ‌بری ۱۰۰ (mg/L) رنگزا در pH ۱۱ از ۲۵۵ دقیقه به ۱۵ دقیقه تحت UV-C ۹۰ وات شده است. به عبارت دیگر، این اسکاونجر سرعت حذف رنگزا را حدود ۳۵ برابر نسبت به شرایط بدون حضور آن افزایش داده است. استفاده از ۰/۰۳ مولار EDTA نیز باعث افزایش سرعت حذف ۷۵ (mg/L) رنگزا در pH ۶ تحت تابش لامپ UV-C ۶۰ وات از ۲۲۵ به ۷۵ دقیقه، یعنی ۲/۵ برابر شده است. بدین ترتیب اثر تسریع‌کنندگی این سه اسکاونجر می‌تواند در کاهش زمان فرایند فتوکاتالیستی استفاده کرد.

r.asgari@modares.ac.ir
ayati_bi@modares.ac.ir

واژگان کلیدی: پراکسید هیدروژن، هیپوکلیت سدیم، EDTA، غلظت، pH.

۱. مقدمه

نیمه عمیق^[۶] و مضرات مختلف تخلیه‌ی این نوع فاضلاب به منابع پذیرنده از جمله: ایجاد سمیت برای حیات آبیان و باکتری‌ها، کاهش نفوذ نور خورشید به آب و تغییر روشنایی، رنگ و شفافیت آب^[۶] وجود دارد.

روش‌های حذف رنگزا از پساب‌های آلوده به دو صورت متداول و نوین شامل انواع فیزیکی، شیمیایی، و بیولوژیکی است، که روش‌های نوین با راندمان بالاتر و مصرف انرژی کمتر مورد توجه خاص هستند. از میان روش‌های سنتی، روش جذب به دلیل راندمان بالا، راحتی کار و در دسترس بودن جاذب‌ها معمولاً ترجیح داده می‌شود. اما از آنجایی که در قوانین جدید محیط‌زیستی، لجن ناشی از فرایند جذب خطرناک ارزیابی می‌شود، استفاده از روش‌های نوین اکسیداسیون پیشرفته شامل فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از یک نیمه رسانا، جایگزینی مناسب به نظر می‌رسد.^[۷] در واقع، فرایند فتوکاتالیستی همان فرایند تسریع نرخ واکنش‌های شیمیایی اکسیداسیون - احیا با فعال‌سازی یک کاتالیزور نیمه رسانا شامل ZnO ، TiO_2 ، WO_3 و CdS از طریق اشعه‌ی فرابنفش یا نور مرئی است.^[۸]

نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در زمینه‌های مختلفی استفاده شده است، که به دلیل توانایی اکسیدکنندگی بالای آن برای تجزیه‌ی آلاینده‌های آلی، آب‌دوستی زیاد، پایداری شیمیایی، دوام بالا، عدم سمیت، قیمت مناسب و شفافیت در مقابل نور مرئی است.^[۸]

در یک تقسیم‌بندی، رنگ‌زاهای^۱ به دو دسته‌ی طبیعی و سنتزی تقسیم می‌شوند. رنگ‌زاهای سنتزی طبقه‌بندی از مواد آلی پررنگ،^[۱] شامل رنگ‌زاهای آزویی^۲، مستقیم^۳، خمره‌یی^۴، گوگردی^۵، واکنش‌پذیر^۶، اسیدی^۷، قلیایی^۸، و پراکنده^۹ هستند.^[۱-۴] در این میان، رنگ‌زاهای مستقیم که آزویی هستند، استفاده‌ی گسترده‌ی در صنایع رنگرزی پنبه دارند،^[۱] به گونه‌یی که مطابق گزارش وزارت صنعت، معدن، و تجارت (۱۳۹۱)، فقط ۱۰۹/۸ تن از مواد و فرآورده‌های مستقیم به ارزش ۵,۸۸۰,۶۵۹,۹۹۸ ریال به کشور وارد شده است. این نوع رنگ‌زاهای با توجه به پارامترهای متعددی شامل: گروه عاملی رنگ، خواص استحکام، و خصوصیات کاربرد تقسیم‌بندی می‌شوند.^[۱] رنگزای آبی مستقیم ۷۱ (DB۷۱) با فرمول مولکولی $C_{20}H_{22}N_7Na_4O_{12}S_2$ از نوع مستقیم سه آزویی با ۸ حلقه‌ی آروماتیکی است.^[۵] فاضلاب‌های نساجی خصوصیات از جمله: حجم زیاد و محتوای جامدات محلول بالا، COD زیاد، ترکیبات تثبیت‌کننده‌ی شیمیایی و محتوای فلزی دارند.^[۱] همچنین لزوم تصفیه‌ی قبل از تخلیه با توجه به مقدار هدررفت تقریبی انواع مختلف رنگ‌زاهای حمام‌های رنگ برابر ۱۰٪ در سایه‌زدن‌های عمیق و ۲٪ در سایه‌های

* نویسنده مسئول

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۸/۱۳، اصلاحیه ۱۳۹۳/۱/۱۶، پذیرش ۱۳۹۳/۱/۳۰.

مطرح است،^[۲۸] که در فرایند فتوکاتالیستی نقش الکترون دهنده (اسکاوجر حفره) را ایفا می‌کند،^[۲۹،۳۰] این ماده در محیط، بار منفی دارد که با تشکیل کمپلکس با انواع کاتیون‌های فلزی و قلیایی مانند Fe، Ca، Al و Mn اثر آنها را کاهش می‌دهد،^[۳۱] ولی هزینه‌ی به نسبت بالا از معایب آن به حساب می‌آید.^[۳۱]

با توجه به مطالعات صورت گرفته^[۳۲-۳۶] برای حذف انواع رنگ‌ها به ترتیب شامل (AM) Amaranth، ۴ رنگ‌زای واکنش‌پذیر آزویی، Blue KN-R، Reactive Brilliant، Reactive Red ۱۹۵، ۷ ردامین بی، Acid Orange ۷، Direct Red ۲۳ استفاده از اسکاوجرهای پراکسید هیدروژن، هیپوکلریت سدیم و EDTA در سیستم فتوکاتالیستی باعث افزایش راندمان حذف نسبت به سیستم بدون این ترکیبات بوده است. اما پژوهش‌های صورت گرفته برای حذف فتوکاتالیستی رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ با استفاده از این اسکاوجرها و به‌طور کلی کاربرد هیپوکلریت سدیم و EDTA به‌عنوان اسکاوجر الکترون و حفره در حذف فتوکاتالیستی رنگ‌ها بسیار اندک بوده است. بنابراین، در این پژوهش با هدف تسریع حذف رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ در فرایند فتوکاتالیستی با نانوذرات TiO₂ و توجه به اهمیت نقش زمان در ارزیابی اقتصادی فرایندها، از اسکاوجرهای الکترونی پراکسید هیدروژن و هیپوکلریت سدیم و حفره‌ی EDTA به‌عنوان تسریع‌کننده استفاده شده است. همچنین به منظور رفع مشکل تصفیه، احیا و بازیابی نانوذرات نیز از تثبیت آنها بر روی بستری سیمانی به‌عنوان تکیه‌گاه بی اثر (به گونه‌ی که فعالیت نانوذرات را کاهش ندهد) استفاده شده است.

۲. مواد و روش‌ها

۱.۲. روش کار

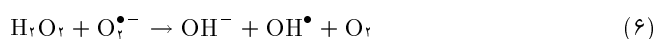
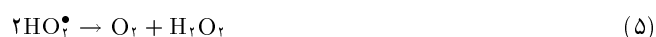
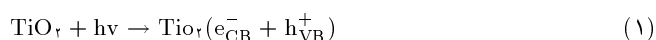
۱.۱.۲. تهیه‌ی پایلوت و تثبیت نانوذرات TiO₂

برای ساخت پایلوت ابتدا بستری سیمانی به ضخامت ۲ سانتی‌متر با استفاده از نسبت سیمان به آب ۲ به ۱ در ظروف پلاستیکی به ابعاد ۴ × ۱۵ × ۲۳ سانتی‌متر تهیه شده است. سپس سطح آن با لایه‌ی از چسب بتن به ضخامت ۰/۲-۰/۵ میلی‌متر پوشانده شده و دوغاب تهیه‌شده از ۱/۴۴ گرم پودر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (پخش شده در ۵۰ سی‌سی آب دو بار تقطیر پس از ۳۰ دقیقه مخلوط شدن در دستگاه حمام اولتراسونیک برای پخش یکنواخت ذرات آگلومره‌شده) بر روی آن ریخته شده است، تا مقدار ۴۰ گرم بر مترمربع فتوکاتالیست تثبیت شود.^[۳۷،۳۸] در شکل ۱، نمای راکتور آزمایشگاهی ارائه شده است.

۲.۱.۲. تعیین طول موج بیشینه‌ی جذب و روابط مورد استفاده

برای تعیین طیف جذبی، ابتدا جذب محلول (mg/L) ۲۰ رنگ‌زا در محدوده‌ی ۵۸۶-۹۰۰ نانومتر رسم شده و بیشینه‌ی میزان جذب در طول موج (nm) ۵۸۶ به‌دست آمده است. سپس منحنی کالیبراسیون در این طول موج برای غلظت‌های مختلف رنگ‌زا رسم و معادله‌ی کالیبراسیون با مقدار R² = ۰/۹۹ مطابق رابطه‌ی

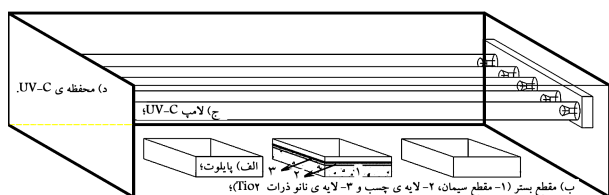
فعال شدن نانوذرات TiO₂ با مکانیسمی شامل تولید ترکیبات رادیکالی فعال مطابق واکنش‌های ۱ الی ۶ انجام می‌شود، که فعال‌ترین رادیکال‌ها در اکسیداسیون، O₂⁻، HO₂[•] و OH[•] شناخته شده‌اند.^[۹]



به وضوح مشخص است که عوامل مختلفی شامل: اندازه، سطح ویژه، حجم و ساختار فضای خالی، فاز کریستالی، شکل ساختار ظاهری و ابعاد ساختار می‌توانند در عملکرد فتوکاتالیستی نانوذرات TiO₂ اثر کنند. بنابراین افزایش عملکرد نانوذرات TiO₂ به‌عنوان فتوکاتالیزور با تنظیم این عوامل امکان‌پذیر است.^[۸] برای این کار، روش‌های متعددی از جمله: تغییر دادن کریستال و بافت ماده، مهندسی فاصله‌ی لایه‌ی (ساختار الکترونیکی)، دوپ کردن با یون فلزات، دوپ کردن با کربن و نیتروژن، حساس‌سازی با رنگ و همچنین استفاده از ترکیبات الکترون‌دهنده یا اسکاوجرها پیشنهاد شده است.^[۱۰] اسکاوجرها برای طولانی‌کردن ترکیب مجدد الکترون - حفره و عملکرد موفق فتوکاتالیزور^[۱۱] در سه نوع: ۱. الکترونی^[۱۲] برای تسریع فرایند اکسیداسیون h_{VB}⁺ شامل O₂ جذب‌شده به سطح فتوکاتالیزور برای تولید رادیکال سوپراکسید: SO₄^{•-}، Cl⁻، BrO₂⁻، ClO₂⁻، ClO₃⁻، OCl⁻، IO₃⁻، S₂O₈^{•-}، H₂O₂، C(NO₂)₂، NO₂⁻، NO₃⁻، PO₄^{•-}؛ ۲. حفره^[۱۴] برای تسریع فرایند احیا توسط e_{CB}⁻ شامل: اتانول و متانول، اسید استیک، اسید فرمیک، ساکاروز، اسید سالیسیلیک، اسید اگزالیک، یدید پتاسیم و EDTA^[۱۵]؛ ۳. رادیکالی^[۱۶] برای تشخیص نوع ترکیب اکسیژنی فعال در محیط مانند الکل‌ها و آنیون‌های غیرآلی شامل: Cl⁻، NO₂⁻، SO₄^{•-}، HCO₂⁻ و H₂PO₄⁻ برای اسکاوج کردن OH[•] حجمی و F⁻ برای اسکاوج کردن رادیکال‌های هیدروکسیل سطحی کاربرد دارند.^[۱۱،۱۲] همچنین اسکاوجرها برای اهداف متفاوتی در فرایندهای فتوکاتالیستی استفاده شده‌اند. این اهداف عبارت‌اند از: احیای فلزات با استفاده از یک اسکاوجر حفره‌ی مناسب،^[۱۳] احیای نیترات به N₂ با اسکاوجرهایی مانند الکل‌ها، اسیدها با مولکول‌های کوچک آلی و اسیدهای هیومیک،^[۱۳] و تصفیه‌ی آلاینده‌های آلی از جمله رنگ‌ها و رنگ‌زها با استفاده از ترکیباتی مانند پراکسید هیدروژن (H₂O₂)، ClO₂⁻، BrO₂⁻ و S₂O₈^{•-}.^[۱۴]

استفاده از پراکسید هیدروژن به‌عنوان اسکاوجر الکترون که تسریع‌کننده‌ی واکنش‌های فتوکاتالیستی است و می‌تواند سطح نانوذرات TiO₂ را تغییر دهد و در نهایت با تجزیه شدن به آب و اکسیژن آلاینده‌ی ثانویه‌ی تولید نکند، همواره مطرح بوده است.^[۲۵،۲۶]

استفاده از هیپوکلریت سدیم (NaOCl) نیز به دلیل داشتن OCl⁻ الکترون دوست، به‌عنوان اسکاوجر الکترون و عامل حمله‌کننده به گروه آمینی مولکول رنگ‌زا، تسریع شکستن پیوند آزویی و در نتیجه، رنگ‌بری را به دنبال دارد. رنگ‌زهای حاوی گروه‌های آمینی و یا گروه‌های آمینی جایگزین شده بر روی حلقه‌ی نفتالین نسبت به رنگ‌بری توسط کرم مستعدتر هستند. استفاده از این ترکیب در مورد رنگ‌زهای پراکنده مناسب نیست، اما می‌تواند برای رنگ‌زهای اسیدی و مستقیم استفاده شود.^[۲۷] EDTA نیز به‌عنوان یک لیگاند ۶ دندانه‌ی کمپلکس‌ساز و عامل کیلیت‌کننده



شکل ۱. نمای پایلوت آزمایشگاهی.

۷ به دست آمده است:

$$\text{Abs} = 0.0241 \times [\text{Dye}] \quad (7)$$

که در آن، [Dye] غلظت رنگ‌زا بر حسب mg/L، و Abs میزان جذب و بی‌بند است. همچنین با توجه به اهمیت محاسبه‌ی درصد حذف رنگ‌زا و میزان مصرف انرژی در هر آزمایش، از روابط ۸ الی ۱۰ استفاده شده است:

$$R = (C_0 - C) \times 100 / C_0 \quad (8)$$

$$EC = W \times t \quad (9)$$

$$EC/C = EC / (C_0 - C) \quad (10)$$

که در آن‌ها، R میزان حذف رنگ‌زا (درصد)، C و C_0 به ترتیب غلظت اولیه و ثانویه رنگ‌زا (mg/L)، W شدت تابش لامپ‌ها (W)، t زمان ماند فاضلاب در راکتور تا رنگ‌بری کامل (hr)، EC میزان مصرف انرژی و EC/C میزان مصرف انرژی به ازاء هر mg/L حذف‌شده (W.hr.L/mg) است.^[۲۸]

در هر مرحله از پژوهش، ۲۵ cc فاضلاب سنتزی تهیه شده و تحت آزمایش قرار گرفته است. در حین آزمایش ۵ cc نمونه در بازه‌های زمانی ۱۵ دقیقه‌ای برداشت و مقدار جذب آن قرائت و غلظت رنگ‌زای باقیمانده محاسبه شده است. نکته‌ی قابل ذکر این است که همه‌ی آزمایش‌ها با استفاده از کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب^[۲۹] دست‌کم ۳ بار تکرار و از مقادیر میانگین در نتایج استفاده شده است. بدین ترتیب با رسم منحنی تغییرات C/C_0 در مقابل زمان و محاسبه‌ی میزان مصرف انرژی و راندمان حذف در کمینه‌ی زمان رنگ‌بری، مقدار بهینه‌ی پارامتر هدف انتخاب شده است.

۳.۱.۲. انجام 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، آزمایش‌های اصلی انجام و مقدار بهینه‌ی هر پارامتر با ثابت نگه‌داشتن سایر پارامترها تعیین شده است.

۴.۱.۲. انجام آزمایش‌های شاهد

برای بررسی نقش پارامترها به صورت تنها و ترکیبی در شرایط بهینه‌ی حاصل از آزمایش‌های اصلی، آزمایش‌های شاهد در سیستم‌های UV-C/Dye، Scav- TiO_2 /Scavenger/Dye، TiO_2 /UV-C/Dye، TiO_2 /Dye، $enger/Dye$ Scavenger/UV-C/Dye بررسی شده است.

۵.۱.۲. انجام آزمایش‌های تکمیلی

برای بررسی بهتر روند رنگ‌زدایی، آزمایش‌های تکمیلی شامل تغییرات منحنی جذب (در محدوده‌ی ۹۰۰-۲۰۰ nm)، سینتیک واکنش و نحوه‌ی تغییرات COD/COD به روش D. Closed Reflux. Colorimetric Method، ۵۲۲۰، کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب مورد بررسی قرار گرفته است.^[۳۰]

۲.۲. مواد

مواد اصلی مورد استفاده شامل رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ تهیه‌شده از شرکت الوان ثابت همدان، پودر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم $P25(TiO_2)$ (حاوی آنتاز به روتایل با نسبت ۸۰ به ۲۰ و قطر تقریبی ۲۱ nm) محصول شرکت دگوسا^{۱۸} آلمان، پراکسید هیدروژن ۳۵٪ و هیپوکلریت سدیم ۱۴-۱۰٪ مایع تهیه‌شده از لابراتوار شیمیایی دکتر مجللی به عنوان اسکاونجرهای الکترون، EDTA با خلوص ۹۹/۸-۱۰۰/۵ درصد،

دی کرومات پتاسیم (K_2CrO_7) و سولفات نقره (Ag_2SO_4) شرکت مرک^{۱۹} آلمان و سولفات جیوهی $(HgSO_4)$ کمپانی BDH انگلستان برای اندازه‌گیری COD، سود $(NaOH)$ و اسید سولفوریک (H_2SO_4) شرکت مرک برای تنظیم pH، سیمان پرتلند و آب برای تهیه‌ی سیمان، چسب اپوکسی بتن سوپر تهیه‌شده از شرکت شیمی بتن بهینه، روغن قالب و آب دو بار تقطیر بوده است.

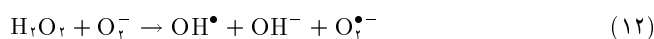
۳.۲. تجهیزات

تجهیزات و وسایل اصلی مورد استفاده در پژوهش شامل اسپکتروفتومتر Hach/DR ۴۰۰۰ جهت تعیین جذب نمونه‌های رنگ‌زا، اولتراسونیک کلینر Fungilab مدل UE-۶SFD برای پخش یکنواخت نانوذرات آگلومره‌شده، pH متر دیجیتالی ۶۹۱ Metrohm برای اندازه‌گیری pH، ترازوی دیجیتالی Kern-۳-PLS۳۶۰ جهت توزین مواد، COD راکتور مدل DRB۲۰۰ ساخت شرکت Hach با ۱۶ جالوله‌ی جهت اندازه‌گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی فاضلاب، لامپ جیوه‌یی کم فشار ۳۰ وات با نام تجاری Lumiaction ساخت تایوان به عنوان منبع UV-C جهت تهیه‌ی نانوذرات فتوکاتالیستی و هم‌زن مغناطیسی ساخت شرکت Ika مدل RH-B۲ بوده‌اند.

۳. نتایج و بحث

۱.۳. تعیین شرایط بهینه‌ی عملکرد پراکسید هیدروژن

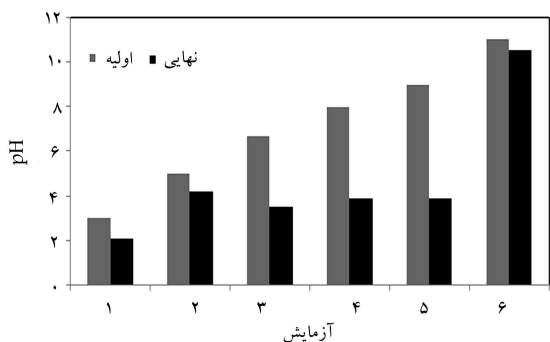
پراکسید هیدروژن با ایفای ۳ نقش متفاوت باعث تسریع اکسیداسیون فتوکاتالیستی می‌شود. ابتدا به عنوان منبع رادیکال هیدروکسیل (واکنش‌های ۱۱ و ۱۲) قادر به واکنش با آنیون سوپراکسید برای تولید رادیکال آن است و با فتولیز مستقیم از طریق جذب UV-C و گسسته‌شدن جور پیوند $O_2^{\cdot-}$ به دو گروه هیدروکسیل نیز این رادیکال را تولید می‌کند (واکنش ۱۳). دوم با اسکاونج کردن الکترون‌های برانگیخته‌شده در لایه‌ی انتقال قادر به تولید رادیکال هیدروکسیل است (واکنش ۱۴)، و سرانجام با ممانعت از ترکیب مجدد الکترون - حفره باعث تسریع فرایند فتوکاتالیستی می‌شود.^[۲۱، ۲۲]



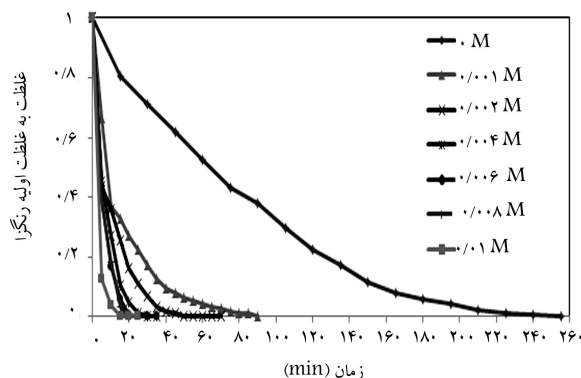
همچنین پراکسید هیدروژن با داشتن دو هیدروژن پیوندخورده به اتم‌های اکسیژن $(H-O-O-H)$ نسبت به O_2 ، یک اسکاونجر الکترون الکتروپوزیتر^{۲۱} است، که باعث قدرت بیشتر آن در اسکاونج کردن الکترون نسبت به اکسیژن می‌شود (رابطه‌ی ۱۵):^[۲۲]



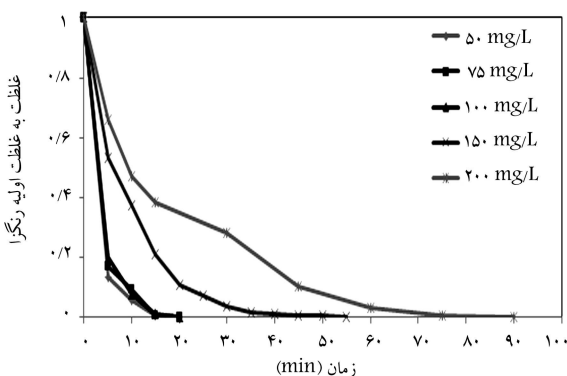
البته مطالعات متعددی نشان داده است که نرخ تجزیه‌ی ترکیبات آلی با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا یک حد مرزی افزایش می‌یابد، سپس با بیشتر شدن غلظت به دلیل اسکاونج شدن رادیکال OH^{\cdot} توسط پراکسید هیدروژن و تولید رادیکال هیدروپروکسیل، که قدرت کمتری دارد، کاهش می‌یابد.^[۲۲]



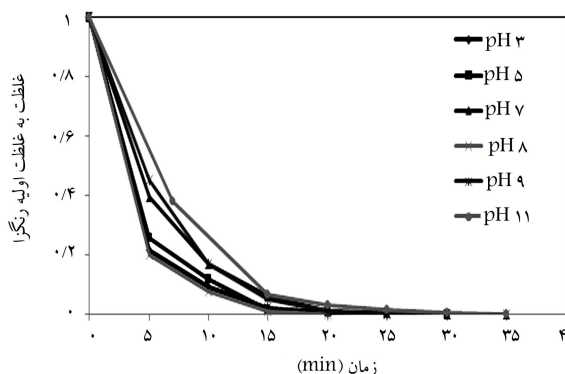
شکل ۴. تغییرات pH قبل و بعد از واکنش (غلظت رنگ‌زا ۱۰۰ mg/L)، غلظت پراکسید هیدروژن ۰/۰۰۶ M، شدت لامپ ۹۰ وات و غلظت نانوذرات TiO_2 40 gr/m^2 .



شکل ۲. بررسی اثر غلظت پراکسید هیدروژن (غلظت رنگ‌زا ۱۰۰ mg/L، pH طبیعی ۷، شدت لامپ ۹۰ وات و غلظت نانوذرات TiO_2 40 gr/m^2).



شکل ۵. بررسی اثر غلظت اولیه‌ی رنگ‌زا (غلظت پراکسید هیدروژن ۰/۰۰۶ M، pH ۸، شدت لامپ ۹۰ وات و غلظت نانوذرات TiO_2 40 gr/m^2).



شکل ۳. بررسی اثر pH (غلظت رنگ‌زا ۱۰۰ mg/L، غلظت پراکسید هیدروژن ۰/۰۰۶ M، شدت لامپ ۹۰ وات و غلظت نانوذرات TiO_2 40 gr/m^2).

منبع OH^- باعث تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل حجمی و افزایش راندمان رنگ‌بری می‌شود. مطابق شکل ۴، pH پس از رنگ‌بری از ۸ به ۳/۹ کاهش می‌یابد، که نشان‌دهنده‌ی عملکرد مناسب فرایند به دلیل تولید اسیدهای آلی خطی ناشی از تجزیه‌ی رنگ‌زاست.^[۴۳] بنابراین این مقدار به‌عنوان بهینه انتخاب شده است.

۳.۱.۳. تعیین غلظت بهینه‌ی رنگ‌زا

در این مرحله با داشتن مقادیر بهینه‌ی اسکاونجر و pH، غلظت‌های مختلف رنگ‌زا مطابق شکل ۵ مورد آزمایش قرار گرفته است. با توجه به کاهش راندمان حذف افزایش غلظت رنگ‌زا به دلیل کاهش نفوذپذیری تابش در محیط و فعالیت نانوذرات، غلظت 200 (mg/L) رنگ‌زا در مدت زمان ۹۰ دقیقه بی‌رنگ شده است. در حالی که این زمان برای غلظت ۵۰ و 100 (mg/L) برابر ۲۰ دقیقه بوده است. لذا با تعیین میزان مصرف انرژی در ۲۰ دقیقه (شکل ۶)، غلظت 100 mg/L با کمینه‌ی مصرف انرژی 0.3 W.hr.L/mg و بیشینه‌ی راندمان حذف (100%) ، به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شده است.

۴.۱.۳. تعیین شدت تابش بهینه

نتایج تغییرات غلظت رنگ‌زا ناشی از تغییر عامل شدت تابش به‌عنوان یکی دیگر از پارامترهای مهم در شکل ۷ ارائه شده است.

مطابق شکل مذکور، با افزایش شدت تابش سرعت حذف افزایش و زمان رنگ‌بری کاهش می‌یابد. این زمان در شدت تابش ۳ و 150 وات به ترتیب برابر ۷ و ۱۰ دقیقه است. لذا با محاسبه‌ی مصرف انرژی در ۱۰ دقیقه برای سه شدت

۱.۱.۳. تعیین غلظت بهینه‌ی پراکسید هیدروژن

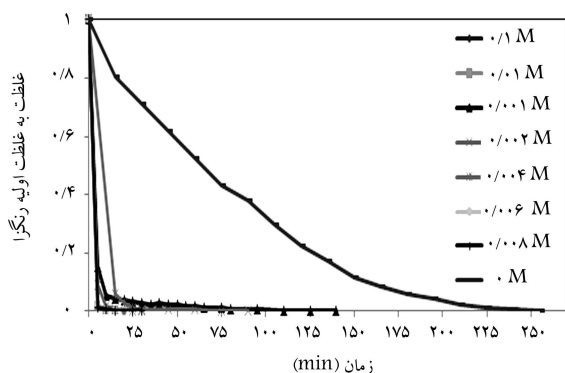
نتایج بررسی غلظت‌های ۰/۰۰۱ تا ۰/۰۱ مولار اسکاونجر H_2O_2 در حذف رنگ‌زا در شکل ۲ ارائه شده است.

مشاهده می‌شود که افزایش غلظت H_2O_2 باعث رسیدن به رنگ‌بری کامل در مدت زمانی کوتاهی می‌شود. با توجه به حذف رنگ‌زا در مدت زمان ۲۰ دقیقه برای ۳ غلظت ۰/۰۰۶، ۰/۰۰۸ و ۰/۰۱ مولار به ترتیب برابر ۹۹/۹، ۱۰۰ و ۹۹/۹ درصد و مقدار مصرف انرژی ۰/۵۳، ۰/۳۰ و ۰/۳۸ (W.hr.L/mg) ، غلظت ۰/۰۰۶ مولار به‌عنوان غلظت بهینه انتخاب شده است.

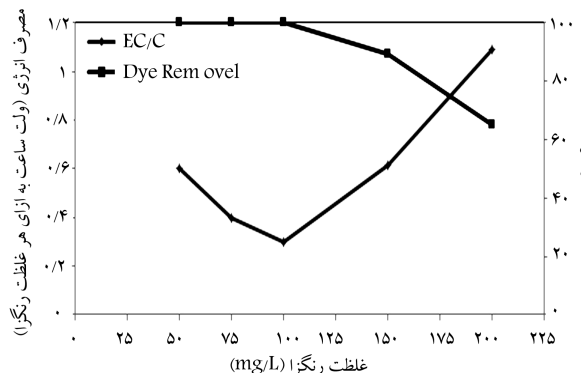
۲.۱.۳. تعیین pH بهینه

به دلیل اثر pH در تغییر بار سطحی نانوذرات، تغییر جذب رنگ‌زا و عملکرد H_2O_2 برای تولید رادیکال هیدروکسیل، اثر آن در محدوده‌ی ۳ تا ۱۱ در حضور مقدار بهینه (شکل‌های ۳ و ۴) بررسی شده است.

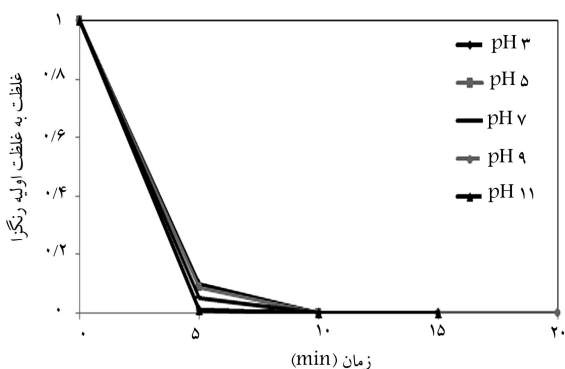
با توجه به شکل ۳، بیشترین حذف رنگ‌زا (100%) و کمترین مقدار مصرف انرژی 0.3 W.hr.L/mg در pH ۸ در ۲۰ دقیقه رخ داده است. با توجه به بار سطحی نانوذرات TiO_2 که در محیط اسیدی مثبت $(\text{pH} < 6.8)$ و در محیط قلیایی $(\text{pH} > 6.8)$ منفی است،^[۴۳] در این pH بار سطحی نانوذرات منفی و اثر اکسیداسیونی رادیکال هیدروکسیل غالب است. بنابراین رنگ‌زای آنیونی از سطح TiO_2 دفع و امکان تجزیه‌ی آن در حجم محلول توسط رادیکال‌ها فراهم می‌شود. H_2O_2 ابتدا با اسکاونج کردن الکترون سطح TiO_2 ، امکان تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتر را فراهم می‌کند. سپس به‌عنوان



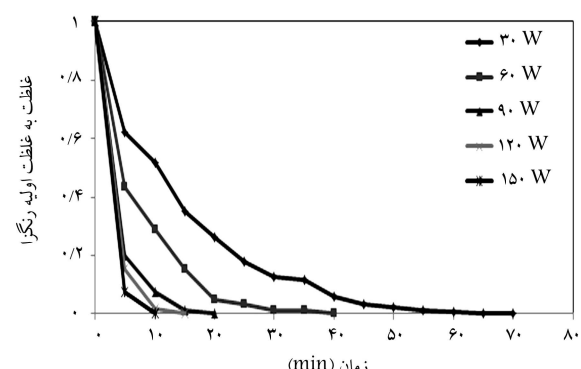
شکل ۸. بررسی اثر غلظت هیپوکلریت سدیم (غلظت رنگ‌زا ۱۰۰ mg/L، pH طبیعی ۱۱، شدت لامپ ۹۰ وات و غلظت نانوذرات TiO_2 ۴۰ gr/m²).



شکل ۶. میزان مصرف انرژی و راندمان حذف در ۲۰ دقیقه (غلظت پراکسید هیدروژن ۰/۰۰۶ M، pH ۸، شدت لامپ ۹۰ وات و غلظت نانوذرات TiO_2 ۴۰ gr/m²).

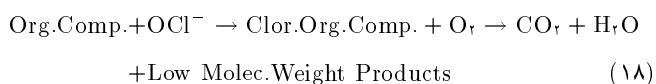


شکل ۹. بررسی اثر pH (غلظت رنگ‌زا ۱۰۰ mg/L، غلظت هیپوکلریت سدیم ۰/۰۰۱ M، شدت لامپ ۹۰ وات و غلظت نانوذرات TiO_2 ۴۰ gr/m²).



شکل ۷. بررسی اثر شدت‌های مختلف تابش UV-C (غلظت رنگ‌زا ۱۰۰ mg/L، غلظت پراکسید هیدروژن ۰/۰۰۶ M، pH ۸ و غلظت نانوذرات TiO_2 ۴۰ gr/m²).

فنی رنگ‌زا واکنش می‌دهد و این ترکیبات با مصرف OCl^- ترکیبات آلی کاردار تولید می‌کنند. سپس در ادامه، امکان تولید مولکول‌های کوچک‌تر و کم‌وزن مانند CO_2 و H_2O مطابق واکنش ۱۸ نیز فراهم می‌شود: [۱۹]



با توجه به کمترین میزان مصرف انرژی در ۱۵ دقیقه برای غلظت ۰/۰۱ مولار با راندمان حذف ۱۰۰٪ (۰/۲۳ W.hr.L/mg)، این مقدار به‌عنوان غلظت بهینه اسکاونجر انتخاب شده است.

۲.۲.۳. تعیین pH بهینه

با توجه به شکل ۹، بی‌رنگی اولیه در همه‌ی موارد به نسبت سریع است. زیرا احتمالاً اثر اکسیدکنندگی هیپوکلریت سدیم نسبت به عملکرد رادیکال‌ها غالب می‌شود و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل به دلیل قلیایی شدن محیط با هیپوکلریت سدیم افزایش می‌یابد. بنابراین به دلیل کم‌رنگ شدن رنگ محیط در طول تنظیم pH محلول اولیه، مقدار طبیعی ۱۱ ترجیح داده شده است. شکل ۱۰، کاهش مقادیر pH ثانویه را نشان می‌دهد.

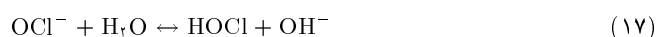
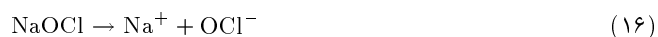
۳.۲.۳. تعیین غلظت بهینه‌ی رنگ‌زا

با توجه به شکل ۱۱، غلظت ۱۰۰ mg/L با بالاترین راندمان حذف (۱۰۰٪) و کمترین مصرف انرژی (۰/۲۳ W.hr.L/mg) به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شده است. افزایش غلظت، اثر ممانعتی در حذف فتوکاتالیستی به دلیل کاهش شار فوتونی تأیید شده به سطح را کاتالیزور دارد. [۱۹]

تأثیر ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ وات با راندمان‌های ۹۲/۵، ۹۸/۳ و ۱۰۰ درصد (برابر) ۳/۰، ۳/۰ و ۳/۰ (W.hr.L/mg)، مقدار ۹۰ وات به‌عنوان شدت تابش بهینه انتخاب شده است.

۲.۳. تعیین شرایط بهینه‌ی عملکرد هیپوکلریت سدیم

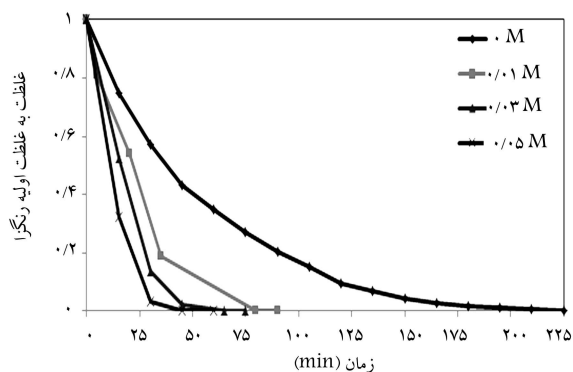
اثر مثبت هیپوکلریت سدیم در افزایش راندمان به دلیل سه نقش متفاوت این ترکیب: ۱. اسکاونج کردن الکترون‌های لایه‌ی انتقال، و در نتیجه افزایش زمان ترکیب مجدد الکترون - حفره برانگیخته در سطح کاتالیزور؛ ۲. افزایش قلیائیت محیط با آزادسازی OH^- و در نتیجه امکان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل حجمی بیشتر (واکنش‌های ۱۶ و ۱۷)؛ ۳. عملکرد به‌عنوان یک اکسیدکننده و کمک به شکستن سریع‌تر پیوندهای عامل رنگ در محیط، [۱۹] است.



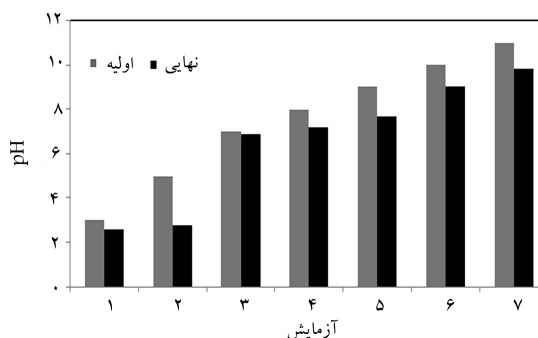
۱.۲.۳. تعیین غلظت بهینه‌ی هیپوکلریت سدیم

نتایج حاصل از تغییرات غلظت این اسکاونجر بر حذف رنگ‌زا در شکل ۸ ارائه شده است.

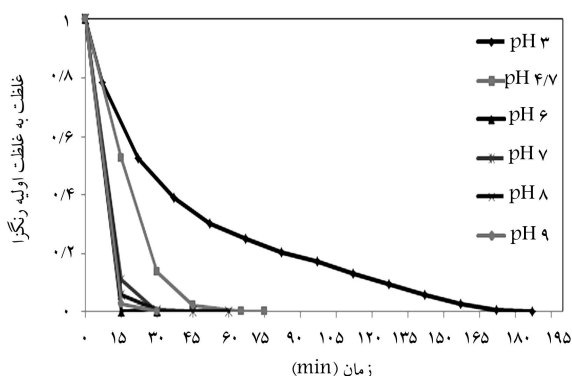
مطابق شکل مذکور، رنگ محلول به سرعت با شکستن اولیه‌ی پیوندهای عامل رنگ کاهش می‌یابد. هیپوکلریت با گروه‌های $-\text{NH}_2$ ، $-\text{NH}$ ، $-\text{N}=\text{N}$ و مشتقات



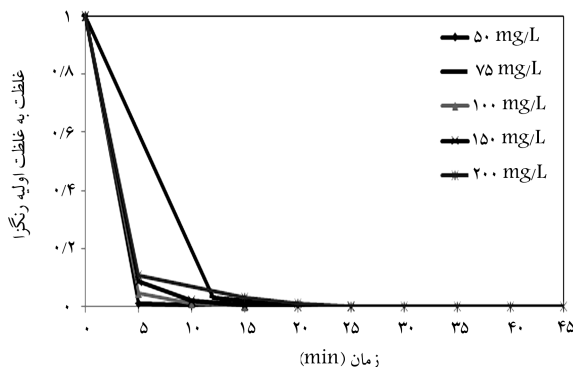
شکل ۱۰. بررسی اثر غلظت EDTA (غلظت رنگزا ۵۰ (mg/L)، pH طبیعی ۴٫۷، شدت لامپ ۹۰ وات و غلظت نانوذرات TiO_2 ۴۰ gr/m^۲).



شکل ۱۱. تغییرات pH قبل و بعد از واکنش (غلظت رنگزا ۱۰۰ (mg/L)، غلظت هیپوکلریت سدیم ۰٫۰۱ M، شدت لامپ ۹۰ وات و غلظت نانوذرات TiO_2 ۴۰ gr/m^۲).



شکل ۱۲. بررسی اثر pH (غلظت رنگزا ۵۰ (mg/L)، غلظت EDTA ۰٫۰۳ مولار، شدت لامپ ۹۰ وات و غلظت نانوذرات TiO_2 ۴۰ gr/m^۲).



شکل ۱۳. بررسی اثر غلظت رنگزا (غلظت هیپوکلریت سدیم ۰٫۰۱ M، pH ۱۱، شدت لامپ ۹۰ وات و غلظت نانوذرات TiO_2 ۴۰ gr/m^۲).

نزدیکی میزان مصرف انرژی دو شدت تابش ۹۰ و ۱۵۰ وات (W.hr.L/mg) ۰٫۲۳ و ۰٫۲۵ و راندمان حذف بیشینه‌ی مشابه (۱۰۰٪)، شدت تابش ۹۰ وات به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شده است.

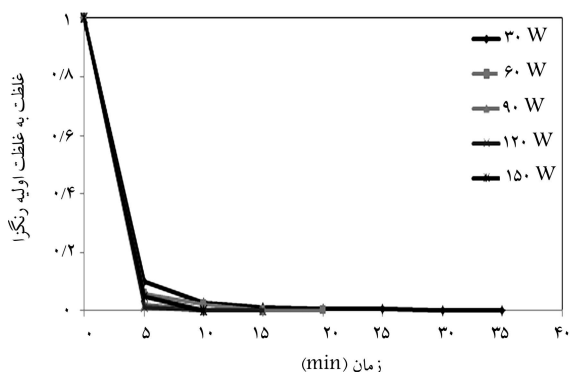
۳.۳. تعیین شرایط بهینه‌ی عملکرد EDTA

۳.۳.۱. تعیین غلظت بهینه‌ی EDTA

شکل ۱۰، اثر غلظت‌های مختلف EDTA را نشان می‌دهد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، افزایش غلظت EDTA از صفر به ۰٫۰۵ مولار باعث کاهش زمان حذف از ۲۲۵ به ۶۰ دقیقه شده است. EDTA قادر است ۱ تا ۴ یون H^+ را در محیط از دست دهد و دارای بار منفی شود و بدین ترتیب با اسیدی‌کردن محیط سطح نانوذرات TiO_2 مثبت می‌شود و بین رنگ‌زای آنیونی و EDTA منفی برای جذب شدن به سطح نانوذرات TiO_2 رقابت ایجاد می‌شود. به احتمال زیاد با توجه به اثر تسریع‌کنندگی حذف رنگ‌زا، EDTA در این رقابت پیروز می‌شود و با اسکاوینج کردن حفره، باعث تشکیل رادیکال‌های سوپراکسید بیشتر و بالابردن راندمان رنگ‌بری می‌شود. از مقایسه‌ی میزان مصرف انرژی در حضور غلظت‌های ۰٫۰۳ و ۰٫۰۵ مولار EDTA (۲٫۲۶ و ۱٫۷۸ W.hr.L/mg)، غلظت ۰٫۰۳ مولار به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شده است.

۳.۳.۲. تعیین pH بهینه

چنانچه در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، افزایش pH از اسیدی به قلیایی در حضور اسکاوینجر EDTA باعث کاهش زمان واکنش از ۱۸۷ به ۳۰ دقیقه شده است. زیرا

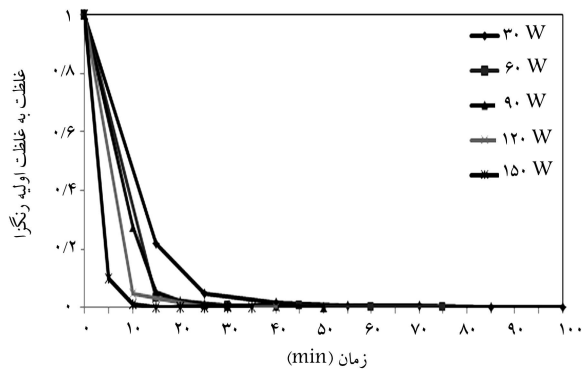


شکل ۱۴. بررسی اثر شدت تابش (غلظت رنگزا ۱۰۰ (mg/L)، غلظت هیپوکلریت سدیم ۰٫۰۱ M، pH ۱۱ و غلظت نانوذرات TiO_2 ۴۰ gr/m^۲).

۴.۲.۳. تعیین شدت تابش بهینه

نتایج اثرگذاری میزان شدت تابش در فرایند رنگ‌بری فتوکاتالیستی در شکل ۱۲ ارائه شده است.

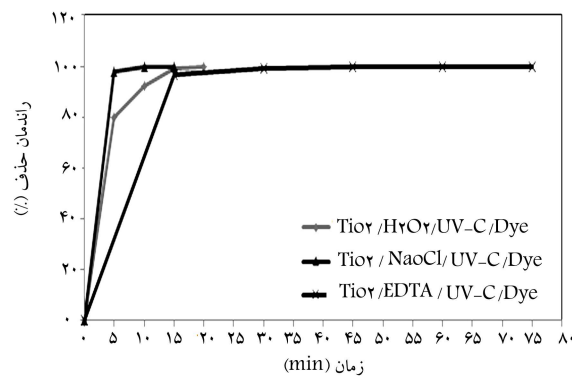
مطابق شکل ذکرشده، در تمامی شدت تابش‌ها، رنگ‌بری اولیه بسیار سریع و غیرقابل تمایز است. اما با افزایش شدت تابش از ۳۰ به ۱۵۰ وات، زمان رنگ‌بری به‌صورت محسوسی از ۳۵ به ۱۰ دقیقه کاهش می‌یابد. این موضوع به دلیل قدرت زیاد هیپوکلریت سدیم در اسکاوینج کردن الکترون‌ها و تجزیه‌ی مستقیم گروه‌های عاملی رنگ در حضور شدت تابش‌های حتی به نسبت کم است.^[۱۹] با توجه به



شکل ۱۷. بررسی اثر شدت‌های مختلف تابش UV-C (غلظت رنگ‌زا ۷۵ mg/L، غلظت EDTA ۰٫۰۳ مولار، pH ۶ و غلظت نانوذرات TiO_2 ۴۰ gr/m²).

جدول ۱. مقایسه‌ی شرایط بهینه‌ی رنگ‌بری سه اسکاونجر.

| اسکاونجر | | | پارامتر |
|----------|-------|-------------------------------|--|
| EDTA | NaOCl | H ₂ O ₂ | |
| ۴۰ | ۴۰ | ۴۰ | غلظت نانو ذرات TiO_2 (gr/m ²) |
| ۰٫۰۳ | ۰٫۰۱ | ۰٫۰۰۶ | غلظت اسکاونجر (M) |
| ۶ | ۱۱ | ۸ | pH |
| ۷۵ | ۱۰۰ | ۱۰۰ | غلظت رنگ‌زا (mg/L) |
| ۶۰ | ۹۰ | ۹۰ | شدت تابش UV-C (W) |



شکل ۱۸. بررسی راندمان حذف سه اسکاونجر در شرایط بهینه.

و ۵ دقیقه، مقدار ۶ وات به‌عنوان شدت تابش بهینه انتخاب شده است.

۴.۳. نتایج آزمایش‌ها در شرایط بهینه

مقایسه‌ی شرایط بهینه و راندمان رنگ‌بری سه اسکاونجر به ترتیب در جدول ۱ و شکل ۱۸ و نتایج آزمایش‌های شاهد در شرایط بهینه در جدول ۲ ارائه شده است. با توجه به جدول ۱ و شکل ۱۸، اثربخشی هیپوکلریت سدیم در سیستم TiO_2 /Scavenger/UV-C/Dye در مدت ۱۵ دقیقه‌ی ابتدای واکنش، حدود ۱٪ بیشتر از پراکسید هیدروژن و ۳٫۴٪ بیشتر از EDTA است؛ که این موضوع بر قدرت اسکاونجری بالاتر NaOCl دلالت دارد. همچنین با توجه به جدول ۲، اثر هیپوکلریت سدیم در تاریکی (Scavenger/Dye) حدود ۲۷٪ بیشتر از H_2O_2 و ۲۵٫۳٪ بیشتر از EDTA و تحت تابش UV-C (Scavenger/UV-C/Dye) حدود ۵٪ کمتر از پراکسید هیدروژن و ۰٫۵٪ کمتر از EDTA است. بنابراین،

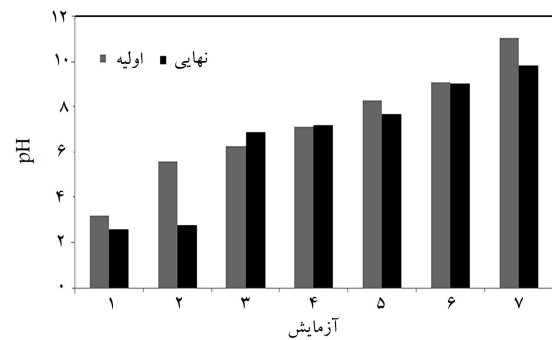
در pH خنثی و قلبایی علاوه بر غالب بودن اثر رادیکال هیدروکسیل برای تجزیه‌ی رنگ‌زا، استفاده از NaOH برای تنظیم pH باعث جایگزینی Na^+ در ساختار EDTA به جای H^+ و آزادسازی بیشتر OH^- و تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل می‌شود. بنابراین راندمان رنگ‌بری افزایش می‌یابد، که نتایج به‌دست‌آمده با مطالعات پیشین^[۲۵] نیز مطابقت دارد. در این پژوهش، با مقایسه‌ی میزان مصرف انرژی، راندمان حذف و pH خروجی سباب (شکل ۱۵)، pH ۶ به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شده است.

۳.۳.۳. تعیین غلظت بهینه‌ی رنگ‌زا

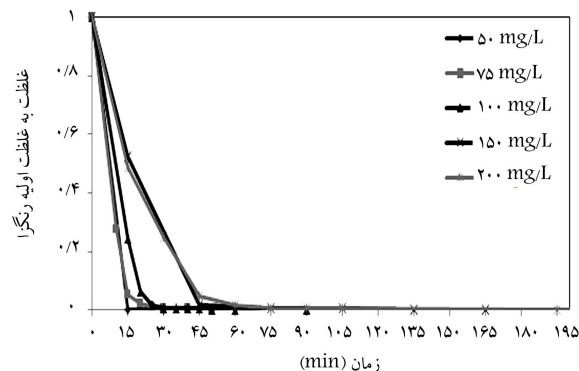
بررسی اثر غلظت رنگ‌زا در شکل ۱۶ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت رنگ‌زا از ۵۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، سرعت رنگ‌بری کاهش می‌یابد. زیرا سطوح نانوذرات با رنگ‌زا پوشیده می‌شود و فعالیت سطح نانوذرات کاهش می‌یابد، همچنین تابش UV-C توسط مولکول‌های رنگ‌زا پراکنده می‌شود. بنابراین افزایش غلظت باعث کاهش راندمان حذف می‌شود.^[۲۳] همچنین در pH ۶ اثر رادیکال هیدروکسیل نسبت به حفره غالب است. لذا با توجه به میزان مصرف انرژی سه غلظت ۷۵، ۵۰ و ۱۰۰ برابر ۱۰۰/۹۹ W.hr.L/mg و ۱۰۰/۹۹ W.hr.L/mg و ۱۰۰/۹۹ W.hr.L/mg در مدت زمان‌های ۳، ۵ و ۹ دقیقه و راندمان حذف به ترتیب برابر ۱۰۰، ۹۹٫۲ و ۹۹٫۴٪ غلظت ۷۵ mg/L رنگ‌زا به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شده است.

۴.۳.۳. تعیین شدت تابش بهینه

با بررسی نتایج به‌دست‌آمده از اثر شدت تابش‌های مختلف در شکل ۱۷ و محاسبه‌ی میزان مصرف انرژی، دو تابش ۶ و ۹ وات با راندمان‌های ۹۹٫۴ درصد در ۷۵



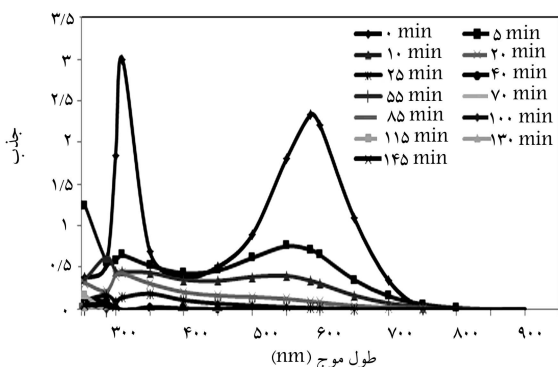
شکل ۱۵. تغییرات pH قبل و بعد از واکنش (غلظت رنگ‌زا ۵۰ mg/L، غلظت EDTA ۰٫۰۳ مولار، شدت لامپ ۹۰ وات و غلظت نانو ذرات TiO_2 ۴۰ gr/m²).



شکل ۱۶. بررسی اثر غلظت اولیه‌ی رنگ‌زا (غلظت EDTA ۰٫۰۳ مولار، pH ۶، شدت لامپ ۹۰ وات و غلظت نانوذرات TiO_2 ۴۰ gr/m²).

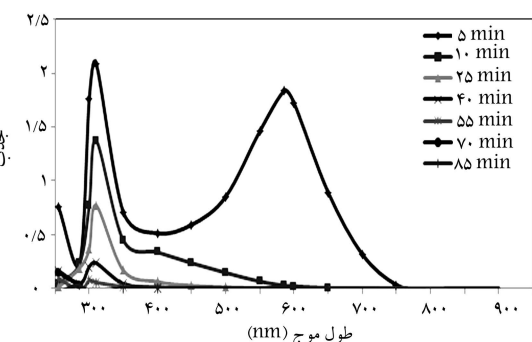
جدول ۲. نتایج آزمایش‌های شاهد در شرایط بهینه‌ی حذف رنگ‌زا.

| سیستم | درصد اثربخشی | | |
|---------------------------------|--------------|----------------|-----------------|
| | EDTA سدیم | هیپوکلریت سدیم | پراکسید هیدروژن |
| UV-C/Dye | ۴۷٫۴ | ۳۷٫۷ | ۲۸٫۶ |
| Scavenger/Dye | ۳٫۲ | ۲۸٫۵ | ۱٫۵ |
| TiO ₂ /Dye | ۲٫۷ | ۱٫۲ | ۱٫۷ |
| TiO ₂ /UV-C/Dye | ۶۴٫۲ | ۴۵ | ۴۵٫۶ |
| TiO ₂ /Scavenger/Dye | ۲ | ۲۹٫۵ | ۱٫۶ |
| Scavenger/UV-C/Dye | ۷۹٫۸ | ۷۹٫۳ | ۸۴٫۳ |



شکل ۱۹. منحنی جذب در سیستم TiO₂/H₂O₂/UV-C/Dye (غلظت رنگ‌زا ۱۰۰ mg/L، غلظت پراکسید هیدروژن ۰٫۰۰۶ مولار، pH ۸، شدت لامپ ۹۰ وات و غلظت نانوذرات TiO₂ ۴۰ gr/m²).

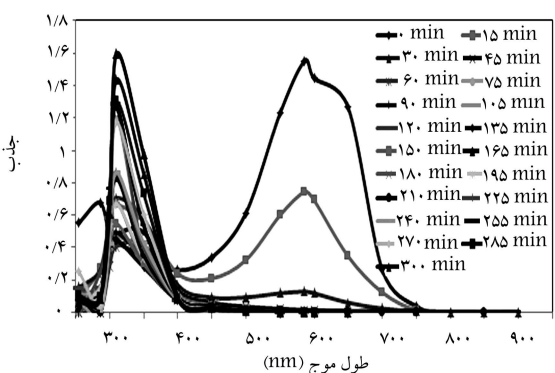
این موضوع نیز نشان‌دهنده‌ی قدرت اکسیدکنندگی بالاتر این ترکیب به تنهایی برای تجزیه‌ی رنگ‌زا و اثر بیشتر پراکسید هیدروژن و EDTA در حضور تابش UV-C است. اما از طرفی پراکسید هیدروژن در نهایت به آب و اکسیژن تجزیه می‌شود، در حالی که هیپوکلریت سدیم، ترکیبات کلردار سرطان‌زا و نیازمند تصفیه‌ی ثانویه در محیط آزاد می‌سازد. EDTA نیز یک ترکیب آلی به نسبت پایدار در طبیعت است. بنابراین در این مقایسه استفاده از ترکیب با راندمان مناسب و اثر تسريع‌کنندگی قابل قبول ارجح است و پراکسید هیدروژن در مقایسه با هیپوکلریت سدیم و EDTA مناسب‌تر به نظر می‌رسد.



شکل ۲۰. منحنی جذب در سیستم TiO₂/NaOCl/UV-C/Dye (غلظت رنگ‌زا ۱۰۰ mg/L، غلظت هیپوکلریت سدیم ۰٫۰۱ مولار، pH ۱۱، شدت لامپ ۹۰ وات و غلظت نانو ذرات TiO₂ ۴۰ gr/m²).

۵.۳. بررسی تغییرات منحنی جذب در شرایط بهینه در شکل‌های ۱۹ الی ۲۱ منحنی‌های جذب ۳ اسکاوژر در سیستم UV-C/Dye /TiO₂/Scavenger نشان داده شده است.

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، هر سه نمودار، دو پیک یکی در ۵۸۶ (nm) در ناحیه‌ی مرئی مربوط به پیوند آروبی رنگ‌زا و دیگری (۳۱۰ nm) مرتبط با حلقه‌های بنزنی و نفتالینی در ناحیه‌ی UV دارند. پیک مربوط به پیوند آروبی در شکل‌های ۱۹ الی ۲۱ بعد از مدت زمان تابش به ترتیب حدود ۱۵، ۲۰ و ۷۵ دقیقه به صورت کامل از بین می‌رود، که این موضوع مطابق با حذف رنگ‌زا از محیط است. در طول موج (۳۱۰ nm) نیز بعد از مدت زمان‌های حدود ۴۰ و ۵۵ دقیقه در شکل‌های ۱۹ و ۲۰ پیک از بین رفته است، که نشان‌دهنده‌ی تجزیه‌ی ترکیبات واسطه شامل حلقه‌های بنزنی و نفتالینی است.^[۴۶] اما در شکل ۲۱ از مدت زمان ۱۳۵ تا ۱۶۵ دقیقه پیک رشد کرده و سپس تا مدت زمان ۳۰۰ دقیقه کاهش یافته است، که این موضوع به آزاد شدن حلقه‌های بنزنی در این زمان و سپس تجزیه‌ی آنها با تابش بیشتر تا مدت زمان ۳۰۰ دقیقه اشاره دارد.^[۴۷]



شکل ۲۱. منحنی جذب در TiO₂/EDTA/UV-C/Dye (غلظت رنگ‌زا ۷۵ mg/L، غلظت EDTA ۰٫۰۳ مولار، pH ۶، شدت لامپ ۶۰ وات و غلظت نانو ذرات TiO₂ ۴۰ gr/m²).

۶.۳. سینتیک حذف رنگ‌زا در شرایط بهینه

نتایج سینتیک حذف رنگ‌زا در جدول ۳ ارائه شده است. با توجه به جدول مذکور، اثربخشی هیپوکلریت سدیم، پراکسید هیدروژن و EDTA در افزایش سرعت حذف رنگ‌زا به ترتیب حدود ۱۵، ۳۵ و ۲٫۵ برابر فرآیند بدون حضور این اسکاوژرهاست، که این موضوع بر عملکرد موفق آنها در تسريع فرآیند فتوکاتاليسی دلالت دارد.

ساختار ۸ حلقه‌ی مقاوم آبی مستقیم ۷۱ در برابر تجزیه و آنچه از نمودارها قابل مشاهده است، با گذشت زمان و تفکیک بعضی از پیوندها و آزادسازی ساختارهای جدید کوچک‌تر در محیط میزان COD افزایش می‌یابد. با گذشت مدت زمان بیشتر و تجزیه‌ی ترکیبات خطی، نسبت COD/COD به مقداری حدود ۱ (شکل ۲۲) و به کمتر از ۱ (شکل ۲۳) کاهش می‌یابد و ثابت می‌شود. این موضوع نشان‌دهنده‌ی حضور ترکیبات مقاوم و عدم تجزیه‌ی بیشتر است. بنابراین، پیش از تخلیه‌ی پساب

۷.۳. بررسی نحوه‌ی تغییرات نسبت COD در شرایط بهینه

تغییرات COD/COD در شرایط بهینه‌ی حذف رنگ‌زا در سیستم UV-C/Dye /TiO₂/Scavenger/ در شکل‌های ۲۲ و ۲۳ نشان داده شده است. با توجه به

جدول ۳. نتایج سینتیک حذف رنگ‌زا در شرایط بهینه.

| R ^۲ | مرتبه‌ی اکنش | | سیستم |
|----------------|-----------------|---|---|
| | ثابت سرعت | ۱ | |
| ۰٫۹۹ | ۰٫۰۲ | ۱ | TiO _۲ /UV-C/Dye |
| ۰٫۹۸ | ۰٫۳ | ۱ | TiO _۲ /H _۲ O _۲ /UV-C/Dye |
| ۰٫۹۹ | ۰٫۷ | ۱ | TiO _۲ /NaOCl/UV-C/Dye |
| ۰٫۹۹ | ۰٫۰۵ | ۱ | TiO _۲ /EDTA/UV-C/Dye |

به محیط‌زیست باید از فرایندهای تکمیلی برای بی‌خطرسازی استفاده کرد. در مورد سیستم TiO_۲/EDTA/UV-C/Dye، به دلیل ایجاد تداخل EDTA در آزمایش COD، امکان سنجش این پارامتر مقدور نبوده است.

۴. نتیجه‌گیری

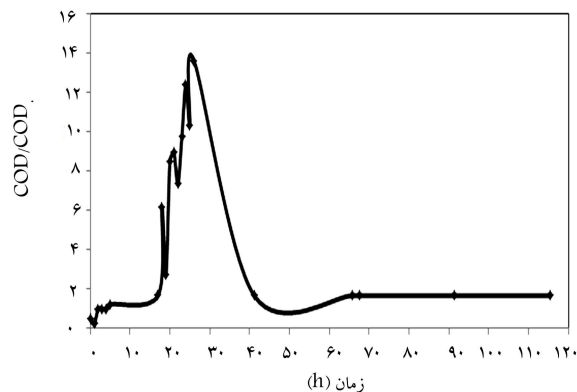
در این پژوهش اثر دو اسکاونجر الکترون پراکسید هیدروژن و هیپوکلریت سدیم و یک اسکاونجر حفره‌ی EDTA در تسریع فرایند فتوکاتالیستی تثبیت‌شده در حذف رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ بررسی شده است. طبق نتایج، پراکسید هیدروژن به دلیل تولید محصولات بی‌ضرر آب و اکسیژن در انتهای واکنش و نیز به دلیل عملکرد اسکاونجر مناسب به عنوان ترکیب بهینه انتخاب شده‌اند. بر این اساس، ۰٫۰۶ مولار از این ترکیب در pH ۸ تحت تابش ۹۰ وات UV-C باعث افزایش سرعت رنگ‌بری فتوکاتالیستی ۱۰۰ mg/L رنگ‌زا به میزان ۱۵ برابر شده است.

تقدیر و تشکر

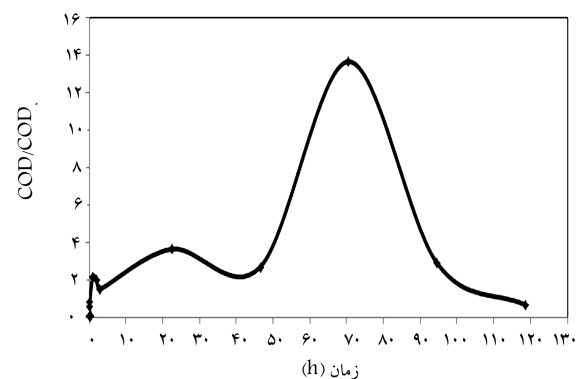
بدین وسیله از ستاد ویژه توسعه‌ی فناوری نانو به جهت حمایت مالی و معاونت محترم پژوهشی دانشگاه تربیت مدرس تشکر و قدردانی می‌شود.

پانویس‌ها

1. dyes
2. Azoic
3. direct
4. vat
5. sulphur
6. reactive
7. Acid
8. basic
9. disperse
10. superoxide radicals
11. hydroperoxyl radicals
12. hydroxyl radicals
13. electron scavengers
14. hole scavengers
15. ethylenediaminetetraacetic acid tetrasodium salt
(C_{۱۰}H_{۱۲}N_۲Na_۴O_۸·۲H_۲O)
16. radical scavengers



شکل ۲۲. تغییرات COD/COD در سیستم TiO_۲/H_۲O_۲/UV-C/Dye (غلظت رنگ‌زا ۱۰۰ mg/L، غلظت پراکسید هیدروژن ۰٫۰۶ مولار، pH ۸، شدت لامپ ۹۰ وات و غلظت نانوذرات TiO_۲ ۴۰ gr/m^۲).



شکل ۲۳. تغییرات COD/COD در سیستم TiO_۲/NaOCl/UV-C/Dye (غلظت رنگ‌زا ۱۰۰ mg/L، غلظت هیپوکلریت سدیم ۰٫۰۱ مولار، pH ۱۱، شدت لامپ ۹۰ وات و غلظت نانو ذرات TiO_۲ ۴۰ gr/m^۲).

17. Rh B
18. Degussa
19. Merck
20. homolytic cleavage
21. more Electropositive

منابع (References)

1. Clark, M., *Handbook of Textile and Industrial Dyeing*, 1st Edition, Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 680 p. (2011).
2. Chakraborty, N.J., *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles*, Second Edition, New delhi, India: Woodhead Publishing, 400 p. (2010).
3. Hauser, J.P.J., *Textile Dyeing*, Publisher: InTech, 402 p. (2011).

4. Iqbal, M., *Textile Dyes*, Rehbar Publishers Karachi, Pakistan, 179 p. (2009).
5. www.Chemicalbook.com
6. Park, J. and Shore, J., *Practical Dyeing*, **1**, Society of Dyers and Colourists, UK (2004).
7. Kangwansupamonkon, W., Jitbunpot, W. and Kiatkamjornwong, S. "Photocatalytic efficiency of TiO₂/poly[acrylamide-co-(acrylic acid)] composite for textile dye degradation", *Polymer Degradation and Stability*, **95**, pp. 1894-1902 (2010).
8. Nakata, K. and Fujishima, A. "TiO₂ photocatalysis: Design and applications invited review", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **169**, pp. 1-21 (2012).
9. Augugliaro, V., Bellardita, M., Loddo, V., Palmisano, G., Palmisano, L. and Yurdakal, S. "Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **166**, pp. 1-22 (2012).
10. Yu, J., Jaroniec, M. and Lu, G. "TiO₂ Photocatalytic materials", *International Journal of Photoenergy*, **2012**, pp. 1-5 (2012).
11. Chong, N.M., Jin, B., Chow, K.W.C. and Saint, C. "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review", *Water Research*, **44**(10), pp. 2997-3027 (2010).
12. Panbehkar, M. and Ayati, B. "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*, **30**(1-4), pp. 65-75 (2014) (in Persian).
13. Cavicchioli, A. and Gutz, R.G.I. "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. Braz. Chem. Soc.*, **13**(4), pp. 441-448 (2002).
14. Tan, T., Beydoun, D. and Amal, R. "Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction of selenium anions", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **159**(3), pp. 273-280 (2003).
15. Wang, K., Zhang, J., Lou, L., Shiyong Y. and Chen Y. "UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO₂ particles the influence of inorganic anions", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **165**(1-3), pp. 201-207 (2004).
16. Chen, Y., Yang, S., Wang, K. and Lou, L. "Role of primary active species and TiO₂ surface characteristic in UV-illuminated photodegradation of Acid Orange 7", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **172**(1), pp. 47-54 (2005).
17. Ni, M., Leung, H.K.M., Leung, C.Y.D. and Sumathy, K. "A review and recent developments in photocatalytic water-splitting using TiO₂ for hydrogen production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **11**(3), pp. 401-425 (2007).
18. Rajeshwar, K., Osugi, M.E., Chanmanee, W., Chenthamarakshan, C.R., Zanoni, M.V.B., Kajitvichyanukul, P. and Krishnan-Ayer, R. "Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media review", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **9**(4), pp. 171-192 (2008).
19. Karaoglu, M.H. and Ugurlu, M. "Studies on UV/NaOCl/TiO₂/Sep photocatalysed degradation of Reactive Red 195", *Journal of Hazardous Materials*, **174**(1-3), pp. 864-871 (2010).
20. Guo, M.Y., Ng, A.M.C., Liu, F., Djuricic, A.B. and Chan, W.K. "Photocatalytic activity of metal oxides-The role of holes and OH⁰ radicals", *Applied Catalysis B: Environmental*, **107**(1-2), pp. 150-157 (2011).
21. Wang, Y. and Zhang, P. "Photocatalytic decomposition of perfluorooctanoic acid (PFOA) by TiO₂ in the presence of oxalic acid", *Journal of Hazardous Materials*, **192**(3), pp. 1869-1875 (2011).
22. Mohamed, H.H. and Bahnemann, D.W. "The role of electron transfer in photocatalysis: Fact and fctions", *Applied Catalysis B: Environmental*, **128**, pp. 91-104 (2012).
23. Li, L., Xu, Z., Liu, F., Shao, Y., Wang, J., Wan, H. and Zheng, S. "Photocatalytic nitrate reduction over Pt-Cu/TiO₂ catalysts with benzene as hole scavenger", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **212**(2-3), pp. 113-121 (2010).
24. Syoufian, A. and Nakashima, K. "Degradation of methylene blue in aqueous dispersion of hollow titania photocatalyst: Study of reaction enhancement by various electron scavengers", *Journal of Colloid and Interface Science*, **317**(2), pp. 507-512 (2008).
25. Garcia, J.C., Oliveira, J.L., Silva, A.E.C., Oliveira, C.C., Nozaki, J. and de Souza, N.E. "Comparative study of the degradation of realpp textile effluents by photocatalytic reactions involving UV/Fe₂+ /H₂O₂ systems", *Journal of Hazardous Materials*, **147**(1-2), pp. 105-110 (2007).
26. Huo, P., Yan, Y., Li, S., Li, H., Huang, W., Chen, S. and Zhang, X. "H₂O₂ modified surface of TiO₂/fly-ash cenospheres and enhanced photocatalytic activity on methylene blue", *Desalination*, **263**(1-3), pp. 258-263 (2010).
27. Slokar, M.Y. and Le Marechal, M.A. "Methods of decoloration of textile wastewaters", *Dyes and Pigments*, **37**(4), pp. 335-356 (1998).
28. Licker, D.M., *Dictionary of Chemistry*, 2nd Edition, New York, USA, McGraw Hill, 127 p. (2003).
29. Kim, G. and Choi, W. "Charge-transfer surface complex of EDTA-TiO₂ and its effect on photocatalysis under visible light", *Applied Catalysis B: Environmental*, **100**(1-2), pp. 77-83 (2010).
30. Reddy, K. and Chinthamreddy, S. "Sequentially enhanced electrokinetic remediation of heavy metals in low buffering clayey soils", *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, **129**(3), pp. 263-277 (2003).
31. Gidarakos, E. and Giannis, A. "Chelate agents enhanced electrokinetic remediation for removal cadmium and zinc by conditioning catholyte pH", *Water, Air, and Soil Pollution*, **172**(1), pp. 295-312 (2006).
32. Gupta, K.V. and Suhas, T.L. "Application of low-cost adsorbents for dye removal-A review", *Journal of Environmental Management*, **90**(8), pp. 2313-2342 (2009).

33. Soutsas, K., Karayannis, V., Poullos, I., Riga, A., Ntampeglotis, K., Spiliotis, X. and Papapolymerou, G. "Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes", *Desalination*, **250**(1), pp. 345-350 (2010).
34. Liu, Y., Hua, L. and Li, S. "Photocatalytic degradation of reactive brilliant blue KN-R by TiO₂/UV process", *Desalination*, **258**(1-3), pp. 48-53 (2010).
35. Li, Y., Lu, G. and Li, S. "Photocatalytic transformation of rhodamine B and its effect on hydrogen evolution over Pt/TiO₂ in the presence of electron donors", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **152**(1-3), pp. 219-228 (2002).
36. Sohrabi, M.R. and Ghavami, M. "Photocatalytic degradation of direct red 23 dye using UV/TiO₂: Effect of operational parameters", *Journal of Hazardous Materials*, **153**(3), pp. 1235-1239 (2008).
37. Ghodsian, M., Ayati, B. and Ganjidoust, H. "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**, pp. 45-53 (2013) (in Persian).
38. Damodar, R.A., You, S.J. and Ou, S.H. "Coupling of membrane separation with photocatalytic slurry reactor for advanced dye wastewater treatment", *Separation and Purification Technology*, **76**(1), pp. 64-71 (2010).
39. APHA, AWWA, WEF, *Standard Method for Examination of Water and Wastewater*, 21th Edition, Washington D.C., USA, 5220B (2005).
40. Ghaly, M.Y., Farah, J.Y. and Fathy, A.M. "Enhancement of decolorization rate and COD removal from dyes containing wastewater by the addition of hydrogen peroxide under solar photocatalytic oxidation", *Desalination*, **217**(1-3), pp. 74-84 (2007).
41. Selvam, K., Muruganandham, M., Muthuvel, I. and Swaminathan, M. "The influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol", *Chemical Engineering Journal*, **128**(1), pp. 51-57 (2007).
42. Yu, C.H., Wu, C.H., Ho, T.H. and Hong, P.K.A. "Decolorization of C.I. reactive black 5 in UV/TiO₂, UV/oxidant and UV/TiO₂/oxidant systems: A comparative study", *Chemical Engineering Journal*, **158**(3), pp. 578-583 (2010).
43. Konstantinou, I.K. and Albanis, T.A. "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations a Review", *Applied Catalysis B: Environmental*, **49**(1), pp. 1-14 (2004).
44. Chu, W. and Ma, C.W. "Reaction kinetics of UV-decolourization for dye materials", *Chemosphere*, **37**(5), pp. 961-974 (1998).
45. Tang, Z.W., Zhang, Z., An, H., Quintana, O.M. and Torres, F.D. "TiO₂/UV photodegradation of azo dyes in aqueous solutions", *Environmental Technology*, **18**(1), pp. 1-12 (2010).
46. Bansal, P., Singh, D. and Sud, D. "Photocatalytic degradation of azo dye in aqueous TiO₂ suspension: Reaction pathway and identification of intermediates products by LC/MS", *Separation and Purification Technology*, **72**(3), pp. 357-365 (2010).
47. Bansal, P. and Sud, D. "Photocatalytic degradation of commercial dye, CI Reactive Red 35 in aqueous suspension: Degradation pathway and identification of intermediates by LC/MS", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **374-375**, pp. 66-72 (2013).