

حذف آلاینده رنگزای اسید رد ۲۰۶ از آبهای آلوده به وسیله نانوفوتوکاتالیست ZnFe₂O₄ /Bentonite در راکتور ناپیوسته با استفاده از طرح آزمایش تاگوچی

راحله بیات بید کوبه^۱ محمد ابراهیمی^۲ بهرام کیوانی^۳

(دریافت ۹۰/۱۰/۱ پذیرش ۹۱/۴/۲۸)

چکیده

اسید رد ۲۰۶ با فرمول شیمیایی C₄₀H₂₀CaN₄O₈S₂، یک رنگ آزو با مصرف بالای جهانی است که در پساب صنایع نساجی به مقدار زیاد یافت می‌شود. در این تحقیق با استفاده از طرح آزمایش تاگوچی و نرم‌افزار Qualitek-4 واکنش تجزیه فوتوکاتالیستی اسید رد ۲۰۶ در آبهای آلوده با استفاده از کاتالیست ZnFe₂O₄/Bentonite در حالت سوسپانسیون و تابش نور UV در فوتوراکتور ناپیوسته انجام شد. برای شناسایی کاتالیست تهیه شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی و همچنین الگوی پراش اشعه ایکس استفاده گردید. واکنش از نظر سینتیکی در شرایط بهینه بررسی شد و نتایج نشان داد که سینتیک آن از درجه اول بوده است و نتایج قابل قبولی در این بررسی‌ها به دست آمد. تأثیر عوامل عملیاتی در تجزیه فوتوکاتالیستی نظیر pH، مقدار آب اکسیژنه، مقدار نانوفوتوکاتالیست و دمای واکنش مورد بررسی قرار گرفت و بیشترین راندمان در شرایط بهینه با pH برابر ۵، مقدار آب اکسیژنه یک میلی‌لیتر، مقدار نانو فوتوکاتالیست ۷۵ ppm، و دما ۲۹۳ درجه کلون مشاهده گردید. بر اساس این نتایج روشی برای تجزیه فوتوکاتالیستی با استفاده از کاتالیست ZnFe₂O₄/Bentonite به دست آمد که می‌توان با گسترش آن به شکل صنعتی، برای تجزیه فاضلابهای رنگی در صنایع نساجی از آن استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: اسید رد ۲۰۶، نانو فوتوکاتالیست، زئولیت، طرح آزمایش تاگوچی

Removal of Acid red 206 Dye in Pollutant Water by ZnFe₂O₄/Bentonite as a Nanophotocatalyst in Batch Reactor Using Taguchi Method

Raheleh Bayat Beed Koupeh¹

Mohammad Ebrahimi²

Bahram Keyvani³

(Received Dec. 22, 2011

Accepted July 18, 2012)

Abstract

Acid Red206 (C₄₀H₂₀CaN₄O₈S₂) is a textile dye with global usage which is found in sewage of textile manufacturing industries in large quantity. In this research the reaction of Acid Red206 (AR206) in photocatalytic analysis was carried out in water with use of Taguchi method, Qualitek-4 software and catalyst suspension ZnFe₂O₄/Bentonite and UV light radiation. To identify prepared catalyst, SEM image and XRD diffraction pattern were used. Based on Taguchi method the test results displayed the maximum photo catalytic activity. From kinetic view the reaction was first order and study of reaction rate was carried out with the use of first order kinetic equation and Acceptable results were gained in this consideration. The effect of factors in photo catalytic analysis such as pH, the amount of photo catalyst and hydrogen peroxide and temperature of reaction, were examined and the most efficiency in optimum conditions (pH=5, hydrogen peroxide=1ml, nonophotocatalyst=75ppm and temperature=293K) was observed. According to these results, a method was obtained for photo catalytic analysis with the use of ZnFe₂O₄/Bentonite catalyst and UV light radiation, which by its development in an industrial form; it can be used for analyzing the wastewater in loom or other industries.

Keywords: Acid Red 206, Nano Photo Catalyst, Zeolite, Taguchi Method.

1. M.Sc. of Applied Chemistry, Islamic Azad University, Saveh Branch, Saveh
2. M.Sc. of Applied Chemistry, Islamic Azad University, Arak Branch, Arak (Corresponding Author) (+98 861) 3123016 Msaebrahimi@gmail.com
3. Assist. Prof., Dept. of Chemistry, Islamic Azad University, Saveh Branch, Saveh

- ۱- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ساوه
- ۲- کارشناس ارشد شیمی کاربردی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اراک، اراک (نویسنده مسئول) Msaebrahimi@gmail.com (۰۸۶۱) ۳۱۲۳۰۱۶
- ۳- استادیار، دانشکده تحصیلات تکمیلی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد ساوه، ساوه

به خصوص برای تصفیه پسابهای شامل مقادیر کم مواد آلی مقاوم در مقابل تجزیه شیمیایی و بیولوژیکی، این روش کاربرد ویژه‌ای دارد به طوری که مهم‌ترین روش تصفیه در مورد آلاینده‌های آلی در پسابها، روش اکسیداسیون با کمک کاتالیزور در حضور نور UV است. در این روش، اکسیداسیون ترکیبات آلی در پساب به وسیله اکسیژن محلول (یا دمیده شده) و یا در حضور واکنشگرهای اکسید کننده دیگر مانند پراکسید هیدروژن، در مجاورت کاتالیزور مناسب و در مقابل تابش نور UV انجام می‌شود (جدول ۱) [۱-۶].

به طور کلی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به واکنش‌های تجزیه و اکسیداسیونی اطلاق می‌گردد که در طی آن رادیکال‌های آزاد ایجاد شده تحت تابش نور UV باعث اکسیداسیون ماده‌ی آلی می‌گردد. مهم‌ترین رادیکال آزاد ایجاد شده در این فرایند در محیط آبی رادیکال هیدروکسیل است. این حد واسط رادیکالی، در مرحله بعد توسط اکسیژن مولکولی محلول به دام افتاده و سپس با ایجاد رادیکال‌های پراکسی و پراکسیدها باعث پیشرفت و کامل شدن فرایند تجزیه می‌شود. آلاینده‌های آلی در نهایت به مواد ساده‌ای مانند آب، دی اکسید کربن، گاز نیتروژن و اسیدهای معدنی تجزیه می‌شوند.

در سالهای اخیر استفاده از خاکهای معدنی نظیر بنتونیت و کلینوپتیلولیت به عنوان جاذب به منظور حذف آلاینده‌های رنگی از پسابها به طور وسیعی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۱۱]. از سویی خاصیت رنگبری برخی از فریتهای مغناطیسی نظیر $CuFe_2O_4$ ، $MnFe_2O_4$ و $ZnFe_2O_4$ توسط سایر محققان مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است [۱۲-۱۷]. یک طراحی مفید و مناسب برای آزمایش‌های بهینه‌سازی فرایند، مهم و ضروری است زیرا اطلاعات بیشتری در زمینه کنترل فرایند ایجاد می‌نماید. طراحی تاگوچی مکرراً برای متغیرهای فرایندهای صنعتی استفاده می‌شود. این طراحی نیاز به آزمایش‌های محدود ولی کارآمد دارد که دارای کاربردهای فراوانی مخصوصاً در زمینه تحقیقات فوتوکاتالیستی است.

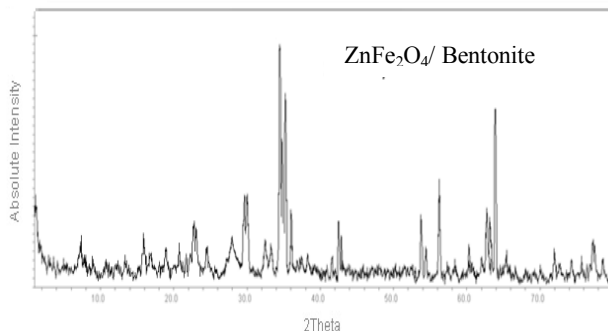
صنایع مختلف نساجی، چرم، پارچه، رنگ سازی، کاغذ و نیز پسابهای خانگی، منابع مهم آلودگی‌های محیطی هستند و در بیشتر کشورها پساب این صنایع بدون تصفیه در سیستم آبهای طبیعی تخلیه می‌شوند. در صنایع رنگرزی مقدار قابل توجهی پساب که بخش اصلی آنها باقیمانده رنگها هستند نیز تولید می‌گردد. از بین همه انواع مواد رنگی، رنگهای آزو وسیع‌ترین کاربرد را به دلیل تنوع در ساختمان شیمیایی و تولید آسان دارا هستند. رنگهای آزو برای رنگی نمودن پلی آمیدها، پلی استرها، آکریلیک‌ها، پلی اولفین‌ها و الیاف سلولز و نیز برای رنگی نمودن روغن جلا، پلاستیک‌ها، جوهر چاپگر، لاستیک و لوازم آرایشی کاربرد دارند، بنابراین به دلیل تنوع کاربرد این رنگها، وجود این ترکیبات در آلودگی پساب صنایع و محیط قابل انتظار است [۱-۶].

به علاوه امروزه تصفیه پسابهای صنعتی نیز یک موضوع قابل توجه محیط زیستی به شمار می‌رود و بر طبق آمار، حدود پانزده درصد از رنگهای تولیدی جهان در صنایع نساجی به مصرف می‌رسد. پسابهایی که در مراحل مختلف رنگرزی تولید می‌شوند شامل ترکیبات رنگی و واکنش نداده، معرفهای پراکنده کننده، سورفکتانت‌ها، نمک و ترکیبات آلی که در رنگرزی شسته می‌شوند، هستند. رنگها به دلایل زیر باعث بروز مشکلاتی در آنها می‌شوند: الف- بسته به غلظت و زمان تأثیر، رنگها می‌توانند اثرات حاد و مزمن روی ارگانسیم‌هایی که در معرض آنها قرار می‌گیرند داشته باشند، ب- تمام مواد رنگی قابل رؤیت، بسته به رنگ و ضریب خاموشی بر روی شفافیت آب تأثیر می‌گذارند. وارد نمودن غلظت بسیار کم پساب در رودخانه‌ها باعث غیرعادی شدن رنگ سطح آب می‌شود، ج- صرف نظر از مسئله زیبایی، رنگها نور خورشید ورودی به آب را جذب و یا منعکس می‌کنند که این با رشد باکتری‌ها و نیز تجزیه بیولوژیکی در آنها و زنجیره غذایی تداخل می‌یابد. فرایند تجزیه فوتوکاتالیزوری از فناوری‌های رو به رشد بوده و اهمیت زیادی در زمینه تصفیه پسابها پیدا کرده است [۷-۱۰].

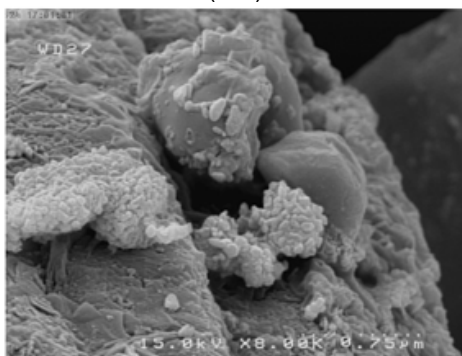
جدول ۱- شمای واکنش‌ها در فرایند UV/ $ZnFe_2O_4$

$ZnFe_2O_4 + hv \rightarrow ZnFe_2O_4(e_{CB}^- + h_{VB}^+)$	۱ تشکیل حفره و الکترون با جذب فوتون
$h_{VB}^+ \rightarrow H_2O_{(ads)} + H^+ + \cdot OH_{(ads)}$	۲ اکسایش آب توسط حفره
$h_{VB}^+ + OH_{(ads)}^- \rightarrow \cdot OH_{(ads)}$	۳ اکسایش یون هیدروکسیل توسط حفره
$e_{CB}^- + O_{2(ads)} \rightarrow \cdot O_{2(ads)}^-$	۴ احیای اکسیژن جذب شده توسط الکترون نوار رسانایی
$\cdot O_{2(ads)}^- + dye \rightarrow dye - OO\cdot$	۵ واکنش رادیکال‌های اکسی ایجاد شده با رنگ
$h_{VB}^+ + dye \rightarrow dye^{*+} \rightarrow \text{oxidation of the dye}$	۶ واکنش رنگ با حفره
$\cdot O_{2(ads)}^- + HO_{2(ads)} \rightarrow H^+ \rightarrow H_2O_{2(ads)} + O_{2(ads)}$	۷ واکنش رادیکال‌های اکسی ایجاد شده
$\cdot OH_{(ads)} + dye \rightarrow \text{degradation of the dye}$	۸ واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل ایجاد شده با رنگ

اسپکتروفتومتر UV-VIS محصول شرکت پرکین المر^۷ مدل لمبادا ۲۵^۸، دستگاه pH متر ستوریس^۹ مدل PT-10P ساخت آلمان، دستگاه سانتیفریوژ ALC 4232 و همزن مغناطیسی مدل MS-HP بودند.

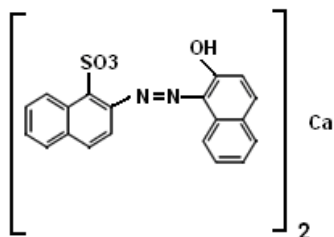


(الف)



(ب)

شکل ۱- الف- الگوی XRD فوتوکاتالیست ZnFe₂O₄ تثبیت شده بر روی زئولیت بنتونیت، ب- تصویر SEM مربوط به ZnFe₂O₄ تثبیت شده بر روی زئولیت بنتونیت



شکل ۲- ساختار شیمیایی رنگزای AR206

۲-۲- روش کار

فوتوراکتور مورد استفاده از نوع ناپیوسته^{۱۰} بود. ۱ لامپ UV با توان ۱۵ وات روی محفظه شیشه‌ای راکتور قرار داده شد. یک جریان برگشتی از پایین راکتور به سمت بالا برای هم زدن محتویات

هدف از این تحقیق بررسی رنگبری پساب حاوی ماده رنگزای اسید رد ۲۰۶ در مجاورت نانوفوتوکاتالیست ZnFe₂O₄ تثبیت شده بر روی زئولیت بنتونیت (ZnFe₂O₄/ Bentonite) با استفاده از تابش نور فرابنفش UV-C و بررسی اثر عواملی مانند غلظتهای گوناگون کاتالیست، مقدار H₂O₂، اثر دما و pH با تکیه بر روش طرح آزمایش تاگوچی بود. در بین پارامترهای عملیاتی، دما و غلظت کاتالیست تأثیر بیشتری در تجزیه آلاینده دارند که این موضوع در این مقاله مورد بحث و بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روشها

۲-۱- مواد و وسایل

نانوکاتالیست ZnFe₂O₄ با استفاده از روش هم رسوبی بر روی زئولیت بنتونیت تثبیت گردید. ابتدا محلول اشباع اکسید آهن با فرمول شیمیایی Fe₂O₃ و اکسید روی با فرمول شیمیایی ZnO به نسبت وزنی یک به یک، جداگانه در مقادیر حداقل آب مقطر حل و سپس به یکدیگر اضافه شد. سپس کاتالیست به مدت ۱ ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سلسیوس داخل کوره قرار گرفت و پس از سائیدن و عبور از مش ۱۰۰ توزین گردید و برابر وزن آن به کاتالیست، بنتونیت که قبلاً در هاون سائیده شده و ۳ مرتبه از مش ۱۰۰ عبور داده شده بود، اضافه گردید و پس از مخلوط کردن، ترکیب حاصل مجدداً در آن به مدت ۱/۵ ساعت در دمای ۷۵۰ درجه سلسیوس داخل کوره قرار گرفت و در نهایت رسوب، سائیده شد و با الک استاندارد مش ۳۰۰، ۳ مرتبه الک گردید [۱۸ و ۱۹].

به منظور تشخیص کیفیت کاتالیست از دستگاههای پراش سنجی پرتو ایکس^۱ و میکروسکوپ الکترونی روبشی^۲ استفاده شد (شکل ۱- الف و ب).

رنگ اسید رد ۲۰۶ ساخت شرکت R.O.D کشور چین بدون خالص سازی بعدی مورد بررسی قرار گرفت. AR206 با فرمول مولکولی C₄₀H₂₀CaN₄O₈S₂ یک رنگ آزو با جرم مولکولی ۷۹۴/۸۷ است (شکل ۲). طول موج حداکثر جذب آن ۵۱۴/۷۴ نانومتر است. AR206 به صورت پودر قرمز رنگ وجود دارد که این ماده در آب محلول است. سایر مواد مورد استفاده با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک^۴ آلمان تهیه شدند.

دستگاههای مورد استفاده در این تحقیق شامل: دستگاه XRD زیمنس^۵ D-500، دستگاه SEM فیلیپس^۶ مدل XL30، دستگاه

¹ X-ray Diffraction

² Scanning Electron Microscopy (SEM)

³ Aside Red 206 (AR206)

⁴ Merck

⁵ Simens (D-500)

⁶ PHILIPS (XL30)

⁷ Perkin- Elmer

⁸ Lambda25

⁹ Sartorius

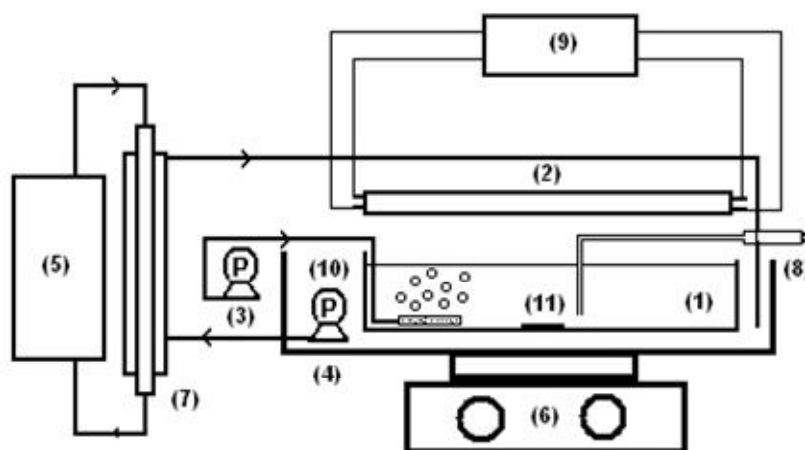
¹⁰ Batch

۳- نتایج و بحث

در جدول ۲ خلاصه مراحل آزمایش‌های بررسی عوامل مؤثر در تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ AR206 نشان داده شده است. این آرایه با علامت L16 نامگذاری می‌شود که شامل ۴ ستون و ۱۶ ردیف است. هر ستون به یک عامل و هر ردیف به یک آزمایش تعلق دارد. به عنوان مثال ستون اول برای متغیر pH نشان می‌دهد که در چهار آزمایش اول، pH در سطح اول و در چهار آزمایش دوم، pH در سطح دوم خود قرار دارد. در ردیف اول که نشانگر آزمایش اول است همه عوامل در سطح اول خود به کار گرفته می‌شوند. البته لازم به ذکر است که ترتیب انجام آزمایش‌ها بر اساس اصول آماری باید تصادفی باشد. به عبارت دیگر برای بررسی ۴ عامل در ۴ سطح، ۱۶ آزمایش پیشنهاد می‌شود. با توجه به تمامی ترکیب‌های ممکن بین این ۴ عامل $4^4 = 256$ سطحه، ۲۵۶ آزمایش برای پوشاندن تمامی حالات ممکن ضروری است (روش عاملی یا فاکتوریل کامل)، اما در روش تاگوچی با استفاده از روشهای آماری از میان ۲۵۶ آزمایش، ۱۶ آزمایش که بیشترین اثر ۴ عامل مربوطه را در خود دارند، مشخص و پیشنهاد می‌شود [۲۰-۲۲]. با استفاده از روش بالا آزمایش‌های پیشنهادی در هر مرحله انجام پذیرفت و پس از ۵ مرحله تکرارپذیری در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه، شرایط آزمایش مطابق جدول زیر بهینه و میزان تبدیل و رنگبری شدن بررسی گردید (جدول ۲).

راکتور و برقراری تابش برای همه ذرات برقرار بود [۵]. جریان بعد از خارج شدن از قسمت بالای راکتور وارد ظرف مبدأ می‌گردید که ابتدا محلول توسط یک پمپ سیرکوله با دبی ۱/۲۵ لیتر در دقیقه از این ظرف مبدأ به طرف راکتور انتقال می‌یافت. البته در مسیر ظرف راکتور یک مبرد که به ترموبت وصل بود، قرار داده شد. برای تنظیم دمای محلول از ترموبت استفاده شد. حجم راکتور مورد استفاده با در نظر گرفتن محتویات اتصالات به آن حدود ۱۰۰۰ میلی‌لیتر بود. نمونه‌گیری از جریان خروجی راکتور صورت گرفت تا تغییری در عملکرد محلول تا آخرین لحظه به وجود نیاید به این معنی که شرایط تمام نمونه‌گیری‌ها نیز یکی بود. تمام محلول در معرض تابش لامپ فرابنفش قرار گرفت. بدون این که فضای مرده‌ای به وجود آید، هنگام استفاده از کاتالیزوز به علت جریان و چرخش ذرات جامد کاتالیزور به طور معلق در فضای راکتور باقی ماندند. برای رسیدن به این هدف علاوه بر جریان چرخش از یک همزن مغناطیسی که در قسمت زیرین ظرف حاوی محلول برگشتی قرار داشت، استفاده شد. شکل ۳ سیستم فوتوشیمیایی مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد.

در این پژوهش تأثیر عوامل مختلف بر فرایند رنگبری AR206 شامل دمای ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ درجه سلسیوس، pH برابر ۵، ۶، ۷ و ۹، غلظت کاتالیست ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ppm و مقدار پراکسید هیدروژن ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵ و ۱ میلی‌لیتر مورد مطالعه قرار گرفت و همچنین حجم پساب مورد استفاده در کلیه آزمایش‌ها ۱۰۰۰ میلی‌لیتر در نظر گرفته شد.



- | | |
|----------------|------------------|
| ۱- راکتور بسته | ۶- گرماده و همزن |
| ۲- لامپ UV | ۷- مبدل |
| ۳- پمپ هوا | ۸- سیستم نمونه |
| ۴- پمپ آب | ۹- منبع جریان |
| ۵- حمام حرارتی | ۱۰- مگنت همزن |

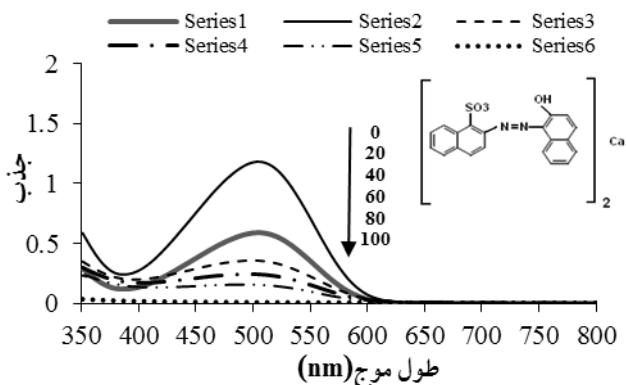
شکل ۳- شماتیک فوتوراکتور مورد استفاده

جدول ۲- آزمایش های بهینه سازی شده عوامل مؤثر بر رنگبری ماده رنگزای AR206

نوع آرایش (L-16)										
ردیف	شماره سطح				نتیجه شماره ۱	نتیجه شماره ۲	نتیجه شماره ۳	نتیجه شماره ۴	نتیجه شماره ۵	نتیجه
	pH	کاتالیست	پراکسید هیدروژن	دما						
۱	۱	۱	۱	۱	۵۶/۵۱	۵۶/۴۸	۵۶/۴۹	۵۶/۴۹	۵۶/۵۱	۵۶/۵۱
۲	۱	۲	۲	۲	۷۴/۴	۷۴/۴	۷۴/۴۱	۷۴/۴	۷۴/۴	۷۴/۴
۳	۱	۳	۳	۳	۷۳/۶۵	۷۳/۶۵	۷۳/۶۲	۷۳/۶۴	۷۳/۶۵	۷۳/۶۵
۴	۱	۴	۴	۴	۶۲/۷۱	۶۲/۷۱	۶۲/۷	۶۲/۷۱	۶۲/۷۱	۶۲/۷۱
۵	۲	۱	۱	۳	۹۱/۲۸	۹۰/۸۸	۹۰/۸۹	۹۰/۸۹	۹۰/۹	۹۰/۹
۶	۲	۲	۲	۴	۴۷/۴۹	۴۷/۵	۴۷/۴۶	۴۷/۴۷	۴۷/۴۹	۴۷/۴۹
۷	۲	۳	۳	۱	۹۰/۶۲	۹۰/۶۱	۹۰/۶۴	۹۰/۶۰	۹۰/۶۲	۹۰/۶۲
۸	۲	۴	۴	۲	۷۹/۴۸	۷۹/۴۴	۷۹/۴۵	۷۹/۴۶	۷۹/۴۸	۷۹/۴۸
۹	۳	۱	۱	۴	۹۴/۷۳	۹۴/۷۱	۹۴/۶۹	۹۴/۷۲	۹۴/۷۳	۹۴/۷۳
۱۰	۳	۲	۲	۳	۹۰/۹۲	۹۱/۱۵	۹۱/۱۶	۹۱/۱۹	۹۱/۱۸	۹۱/۱۸
۱۱	۳	۳	۳	۲	۳۴/۴۳	۳۴/۴۰	۳۴/۴۵	۳۴/۴۲	۳۴/۴۳	۳۴/۴۳
۱۲	۳	۴	۴	۱	۸۴/۹۰	۸۴/۸۷	۸۴/۹۰	۸۴/۸۸	۸۴/۹۰	۸۴/۹۰
۱۳	۴	۱	۱	۲	۵۲/۲۳	۵۲/۲۰	۵۲/۲۱	۵۲/۲۱	۵۲/۲۳	۵۲/۲۳
۱۴	۴	۲	۲	۱	۹۴/۵۲	۹۴/۴۹	۹۴/۵۰	۹۴/۵۱	۹۴/۵۲	۹۴/۵۲
۱۵	۴	۳	۳	۴	۸۱/۸۵	۸۱/۸۴	۸۱/۸۵	۸۱/۸۳	۸۱/۸۵	۸۱/۸۵
۱۶	۴	۴	۴	۳	۲۰/۷۹	۲۰/۷۹	۲۰/۸۰	۲۰/۷۹	۲۰/۸۱	۲۰/۸۱

۱۰۰ دقیقه نشان داده شده است.

همان طور که مشاهده می شود، بیشترین طول موج در ۵۱۴/۷۴ نانومتر بوده و رنگبری کامل ماده رنگزا پس از ۱۰۰ دقیقه انجام می شود.



شکل ۴- طیفهای UV-VIS رنگ AR206 (در شرایط: دمای ۲۹۳K، غلظت اولیه رنگ معادل ۵۰ ppm، pH برابر ۵ و مقدار فوتوکاتالیست ۷۵ ppm و مقدار هیدروژن پراکسید ۱ میلی لیتر در زمان های بین صفر تا ۱۰۰ دقیقه)

۳-۳- بررسی تأثیر مقدار کاتالیزور در تجزیه فوتوکاتالیستی در این مرحله تأثیر مقادیر مختلف کاتالیست بین ۲۵ تا ۱۰۰ ppm بر محلول رنگ، مورد آزمایش قرار گرفت و با مقادیر مختلف نانو فوتوکاتالیست Fe2O3 مقایسه گردید. شکل ۵- الف نشان می دهد که با افزایش غلظت کاتالیست تا ۱۰۰ ppm سرعت واکنش کاهش یافته است. علت کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی در غلظتهای

در این مرحله آزمایش پیشنهادی طبق روش بالا در شرایط بهینه انجام و مقدار درصد تبدیل از رابطه زیر محاسبه گردید

$$X = C^{\circ} - C / C^{\circ} \quad (1)$$

که در این رابطه

C و C^o به ترتیب غلظت ماده رنگزا در لحظات t برابر ۱۰۰ و t برابر صفر هستند.

۳-۱- خصوصیات جاذب

آنالیز XRD، وجود کوارتز را به عنوان فاز اصلی در نمونه بنتونیت نشان می دهد. (2θ=۲۳). با توجه به اینکه نمونه بنتونیت استفاده شده تجاری بود و خالص سازی و یا عمل کلسینه شده روی آن انجام نگرفته بود، وجود مقداری ناخالصی در پراش مشاهده شد. آنالیز XRD نمونه فریت ZnFe₂O₄ نشان داد که اکسید فلزی عمدتاً به فرم ساختار اسپینل است. آنالیز XRD نمونه کامپوزیت علاوه بر اینکه وجود کوارتز را نشان می دهد، ساختار اسپینل فریت روی را نیز تغییر نمی دهد (شکل ۱- الف).

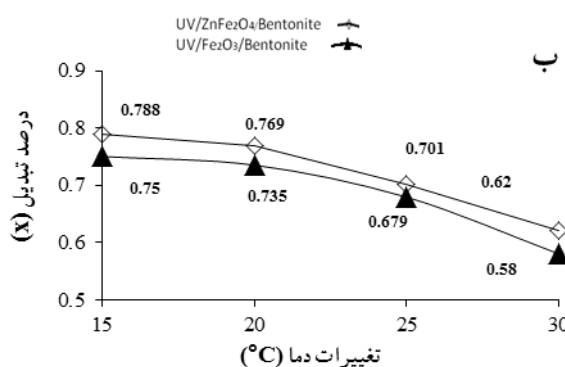
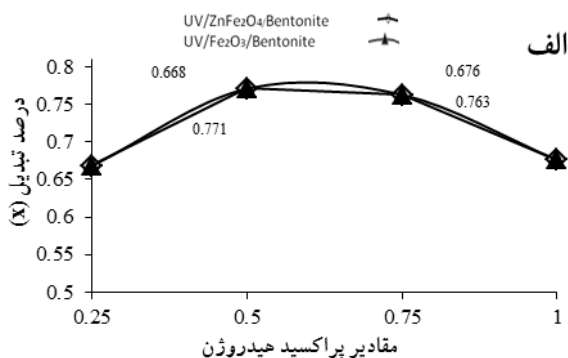
تصویر SEM می تواند در بررسی سطحی مواد کمک نماید به همین منظور تصویر SEM از نمونه های جاذب بنتونیت و نمونه کامپوزیت گرفته شد. تصاویر حاصل را می توان در شکل ۱- ب مشاهده نمود.

۳-۲- طیف UV-Vis

در شکل ۴ طیف UV-Vis مربوط به ماده رنگزای AR206 پس از

۳-۵- بررسی اثر غلظت پراکسید هیدروژن در تجزیه فوتو کاتالیستی رنگ AR206

باتوجه به شکل ۶-الف با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن، میزان تبدیل واکنش تجزیه فوتوکاتالیستی کاهش یافته است زیرا با افزایش غلظت بیشتر پراکسید هیدروژن، خود پراکسید هیدروژن به عنوان از بین برنده رادیکال‌های هیدروکسیل عمل می‌کند و به صورت رقیبی برای مواد رنگزا به حساب می‌آید و باعث تولید رادیکال‌های کم فعال تر پراکسید هیدروکسیل (HO_2^*) می‌شود. نتایج حاصل شده بیانگر عملکرد مشابه کاتالیست $ZnFe_2O_4$ با نانو فوتوکاتالیست Fe_2O_3 است.



شکل ۶- بررسی اثر الف- غلظت پراکسید هیدروژن و ب- دما بر روی تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ AR206 در مقایسه با نانو فوتوکاتالیست Fe_2O_3 (در شرایطی که غلظت فوتوکاتالیست معادل ۷۵ ppm، غلظت اولیه رنگ معادل ۵۰ ppm، زمان تابش ۱۰۰ دقیقه و دمای واکنش معادل ۲۸۸K بود)

۳-۶- بررسی تأثیر دما در فرایند تجزیه فوتوکاتالیستی

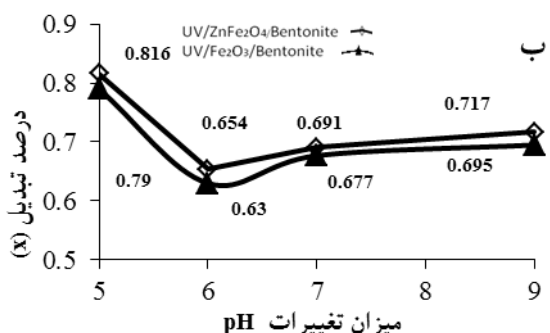
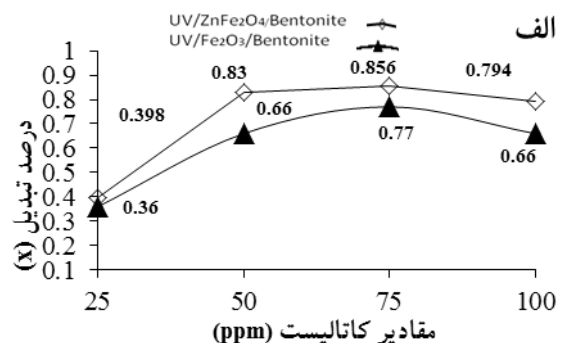
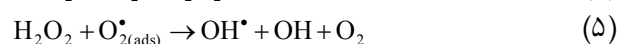
شکل ۶- ب تأثیر دما در تجزیه رنگ را نشان می‌دهد. افزایش دما از ۱۵ تا ۲۰ درجه سلسیوس مشخص می‌کند که درصد تبدیل رنگ با افزایش دما در مقایسه با نانو فوتوکاتالیست Fe_2O_3 بیشتر افزایش می‌یابد. علت آن را می‌توان از یک سو کمک به تجزیه آب اکسیژنه و تولید O_2 محلول که در نهایت باعث تولید رادیکال‌های

بیشتر از ۷۵ ppm آن است که با افزایش مقدار فوتوکاتالیست پدیده پخش نور در اثر برخورد پرتوهای نور با ذرات کاتالیست پخش شده در محلول اتفاق افتاده و تعدادی از فوتون‌های نور، انرژی خود را از دست داده و به این ترتیب میزان واکنش‌های فوتوکاتالیستی کاهش می‌یابد.

۳-۴- اثر pH در تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ AR206

بررسی اثر pH در تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ AR206 در مقدار مناسب کاتالیست ۷۵ ppm و بعد از گذشت مدت زمان ۱۰۰ دقیقه در محلولهای با pH های مختلف انجام گرفت.

همان طوری که در شکل ۵- ب مشخص است در مورد رنگ AR206، هرچه pH کمتر باشد تأثیر فرایند فوتوکاتالیستی در مقایسه با نانو فوتوکاتالیست Fe_2O_3 افزایش می‌یابد. علت این امر انجام واکنش‌های زیر در محیط اسیدی است که منجر به تولید رادیکال‌های فعال می‌شود



شکل ۵- الف- تأثیر غلظت کاتالیست $ZnFe_2O_4$ و ب- اثر pH در تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ AR206 (در شرایط: دمای ۲۸۸ K، غلظت اولیه رنگ معادل ۵۰ ppm، زمان تابش ۱۰۰ دقیقه، مقدار هیدروژن پراکسید ۵/۰ میلی لیتر و pH برابر ۵) و مقایسه آن با نانو فوتوکاتالیست Fe_2O_3 در فوتوراکتور

۳-۸- بررسی تأثیر هر پارامتر بر پارامترهای دیگر در تجزیه فوتوکاتالیستی AR206

در شکل ۷-ب اثر بر هم‌کنش هر پارامتر بر پارامترهای دیگر، بر اساس تحلیلهای نرم‌افزاری در تجزیه فوتوکاتالیستی AR206 نشان داده شده است. با توجه به نمودار می‌توان دریافت که از میان عوامل به ترتیب غلظت کاتالیست و دما بیشترین تأثیر را داشته‌اند.

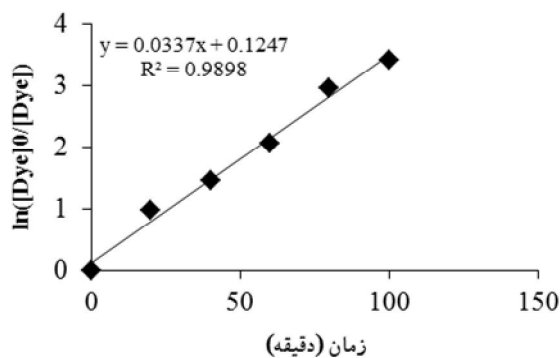
۳-۹- بررسی سینتیک واکنش فوتوکاتالیستی AR206

با توجه به کارهای سینتیکی قبلی که بر روی تجزیه فوتوکاتالیستی رنگها انجام شده است، مناسب‌ترین فرض آن است که تجزیه رنگ مذکور از نوع واکنش‌های شبه درجه اول در نظر گرفته شود. در این صورت معادله سینتیکی واکنش را می‌توان به صورت زیر نوشت

$$\ln \frac{C^0}{C} = kt \quad (6)$$

که در این رابطه

C^0 غلظت اولیه رنگ و C غلظت رنگ پس از گذشت زمان t از شروع تابش است. در این صورت چنانچه نمودار $\ln C^0 / C$ برحسب زمان t رسم شود، خطی به دست می‌آید که شیب این خط معادل ثابت سرعت واکنش (k) خواهد بود. با رسم نمودار $\ln[C^0]/[C]$ برحسب زمان این فرض به تأیید می‌رسد. نمودار شکل ۸ این نتایج را که تأییدی بر فرض بالا است نشان می‌دهد.



شکل ۸- نمودار $\ln[C^0]/[C]$ برحسب زمان برای تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ AR206 (در شرایطی که غلظت اولیه رنگ ۵۰ ppm، غلظت فوتوکاتالیست معادل ۷۵ ppm، pH برابر ۵، مقدار هیدروژن پراکسید ۰/۵ میلی‌لیتر، زمان تابش ۱۰۰ دقیقه و دمای واکنش معادل ۲۸۸ K بود)

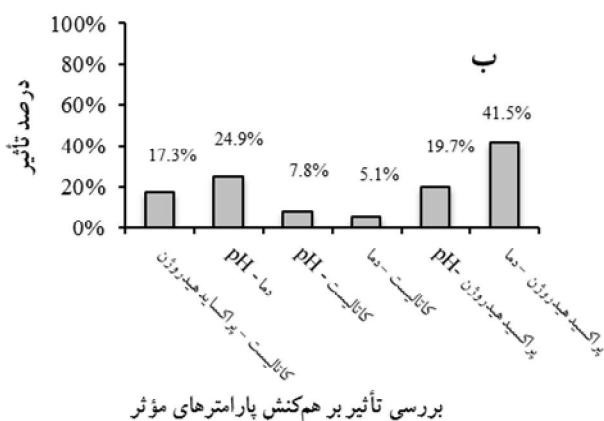
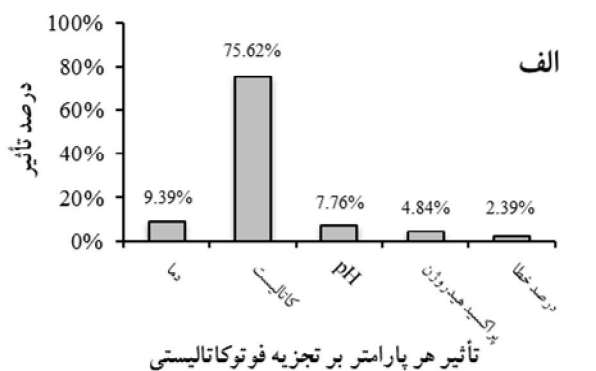
۳-۱۰- بررسی تأثیر تجزیه فوتوکاتالیستی در مقدار COD

در شکل ۹ تغییرات COD نسبت به زمان نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل پیداست از کاهش COD برحسب زمان نتیجه گرفته می‌شود که رنگ در شرایط مناسب در مقایسه با نانو

فعال می‌شود و از سویی دیگر تأمین انرژی اکتیواسیون واکنش دانست. با افزایش دما از ۲۰ تا ۳۰ درجه سلسیوس، درصد تبدیل رنگ کاهش می‌یابد، زیرا جذب مولکول‌های رنگ روی سطح کاتالیست با افزایش دما کاهش می‌یابد. لازم به ذکر است دلیل این که دمای بیشتر از ۳۰ درجه سلسیوس انتخاب نشد این بود که در دماهای بالاتر، احتمال تبخیر محلول افزایش یافته و باعث تغییر غلظت رنگ بر اثر تبخیر حلال می‌شد.

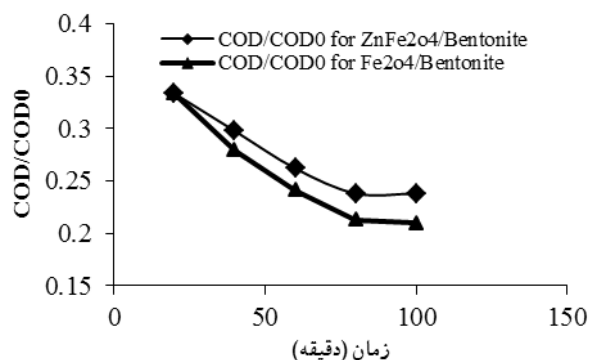
۳-۷- بررسی اثر پارامترهای مؤثر در تجزیه فوتوکاتالیستی AR206

پارامترهای مؤثر در تجزیه فوتوکاتالیستی AR206 بر اساس تحلیلهای نرم‌افزاری در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۷-الف می‌توان دریافت که درصد عوامل مؤثر به ترتیب غلظت کاتالیست، دما، pH و غلظت هیدروژن پراکسید است. نتایج حاصل بیانگر عملکرد مشابه کاتالیست $ZnFe_2O_4$ با نانو فوتوکاتالیست Fe_2O_3 است.



شکل ۷- بررسی تأثیر بر هم‌کنش پارامترهای مؤثر و تأثیر هر پارامتر بر تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ AR206 (در شرایطی که غلظت اولیه رنگ معادل ۵۰ ppm، مقدار هیدروژن پراکسید ۰/۵ میلی‌لیتر، غلظت فوتوکاتالیست ۷۵ ppm، pH برابر ۵ بود)

فوتوکاتالیست Fe_2O_3 ، بیشتر در مقابل پرتو فرابنفش به مواد معدنی تبدیل شده است.



شکل ۹- تغییرات COD نسبت به زمان در طی فرایند تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ AR206 در مقایسه با نانو فوتوکاتالیست Fe_2O_3 (در شرایطی که غلظت اولیه رنگ معادل ۵۰ ppm، غلظت فوتوکاتالیست معادل ۷۵ ppm، pH برابر ۵، مقدار هیدروژن پراکسید ۰/۵ میلی لیتر و دمای واکنش ۲۸۸ K بود)

۴- نتیجه گیری

نتایج آزمایشگاهی در مقایسه با سایر تحقیقات انجام شده نشان داد که روش انجام شده در تولید کاتالیست $ZnFe_2O_4$ روشی مناسب و کارآمد در تجزیه آلاینده های رنگی از نوع رنگ آزوی AR206 است. علت تشکیل رادیکال های فعال در فرایندهای فوتوکاتالیستی

مکانیسم الکترون - حفره است. بر اساس این مکانیسم ها در شدت تابش های بیشتر، تعداد الکترون های انتقال یافته از باند ظرفیت به باند هدایت افزایش یافته و به این ترتیب تعداد حفرات ایجاد شده نیز افزایش می یابد. از طرف دیگر در شدت های بالای تابش امکان برگشت الکترون از باند هدایت به باند ظرفیت نیز کاهش می یابد. بنابراین هرچند میزان کل تابش در راکتور ثابت بود اما نحوه انجام تابش نیز در سرعت واکنش فوتوکاتالیستی مؤثر بود و در مورد رنگ AR206 در مقایسه با نانو فوتوکاتالیست Fe_2O_3 مشخص گردید که هر چه pH کمتر باشد تأثیر فرایند فوتوکاتالیستی نیز افزایش می یابد. از سویی با افزایش مقدار غلظت فوتوکاتالیست بیش از یک مقدار معین در محلول به علت کاهش تعداد فوتون هایی که به سطح کاتالیست می رسند و همچنین انجام پدیده پخش نور، سرعت فرایند فوتوکاتالیستی کاهش می یابد. اندازه گیری معیار COD نشان داد که تجزیه و رنگبری در شرایط به کار رفته نسبت به نانو فوتوکاتالیست Fe_2O_3 بیشتر موجب معدنی شدن گردیده است. بررسی پارامتر پراکسید هیدروژن بیانگر این مطلب بود که در غلظت های بیشتر، میزان تبدیل واکنش تجزیه فوتوکاتالیستی کاهش یافته است زیرا با افزایش غلظت بیشتر پراکسید هیدروژن، خود این ماده به عنوان از بین برنده رادیکال های هیدروکسیل عمل می کند و به صورت رقیبی برای مواد رنگزا به حساب می آید و باعث تولید رادیکال های با فعالیت کمتر پرهیدروکسیل (HO_2^*) می شود.

۵- مراجع

- 1- Borker, P., and Salker, A.V. (2006). "Photocatalytic degradation of textile azo dye over Ce1-xSnxO₂ series." *J. of Materials Science and Engineering*, 133, 55-60.
- 2- Mahmoodi, N.M., Arami, M., Gharanjig, K., and Nourmohammadian, F. (2007). "Decolorization and mineralization of basic dye using nanophotocatalysis: Pilot scale study." *J. of Color Science and Technology*, 1, 1-6. (In Persian)
- 3- Konstantinou, I.K., and Albanis, T.A. (2004). "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations-A review." *J. of Appl. Catal. B: Environ.*, 49(1), 1-14.
- 4- Prado, A.G.S., Bolzon, L.B., Pedroso, C.P., Moura, A.O., and Costa, L.L. (2008). "Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation." *J. of Appl. Catal. B: Environ.*, 82, 219-224.
- 5- Mahmoodi, N.M., and Arami, M. (2006). "Bulk phase degradation of acid red 14 by anophotocatalysis using immobilized titanium (IV) oxide nanoparticles." *J. of Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 182, 60-66.
- 6- Behnajady, M.A., Modirshahla, N., Daneshvar, N., and Rabbani, M. (2007). "Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO₂ on glass plates." *J. of Chem. Eng.*, 127, 167-176.
- 7- Saïen, J., and Soleymani, A.R. (2007). "Degradation and mineralization of direct blue 71 in a circulating up flow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study." *J. of Hazard. Mater.*, 144, 506-512.

- 8- Rahmani, A., and Enayati Movafagh, A. (2006). "Investigation of photocatalytic degradation of phenol through UV/TiO₂." *J. of Water and Wastewater*, 58, 32-37. (In Persian)
- 9- Ghanbarian, M., Mahvi, A.H., Nabizadeh, R., and Saeedniya, S. (2009). "A pilot study of RO16 discoloration and mineralization in textile effluents using the nanophotocatalytic process." *J. of Water and Wastewater*, 69, 45-51. (In Persian)
- 10- Tahir Asif, A. (2010). "Upul Wijayantha K.G., photoelectrochemical water splitting at nanostructured ZnFe₂O₄ electrodes." *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216(2-3), 119-125.
- 11- Hashemian, S. (2007). "Study of adsorption of acid dye from aqueous solutions using bentonite." *J. of Main Group Chem.*, 6, 97-107.
- 12- Wu, R., and Qu, J. (2005). "Removal of water- soluble azo dye by the magnetic material MnFe₂O₄." *J. of Chem. Technol. Biotechnol.*, 80, 20-27.
- 13- Zhang, G., Qu, J., Liu, H., Cooper, A.T., and Wu, R. (2007). "CuFe₂O₄/activated carbon composite: A novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration." *J. of Chemosphere.*, 68, 1058-1066.
- 14- Mittal, A., Gajbe, V., and Mittal, J. (2008). "Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye and methyl violet through adsorption over granulated waste materials." *J. of Hazard. Mater.*, 15, 364-375.
- 15- Wang, R.C., Fan, K.S., and Chang, J.S. (2009). "Removal of acid dye by ZnFe₂O₄/TiO₂-immobilized granular activated carbon under visible light irradiation in a recycle liquid-solid fluidized bed." *J. of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40(5), 533-540.
- 16- Li, X., Hou, Y., Zhao, Q., Teng, W., Hu, X., and Chen, G. (2011). "Capability of novel ZnFe₂O₄ nanotube arrays for visible-light induced degradation of 4-chlorophenol." *J. of Chemosphere*, 82(4), 581-586.
- 17- Jia, Z., Ren, D., Liang, Y., and Zhu, R. (2011). "A new strategy for the preparation of porous zinc ferrite nanorods with subsequently light-driven photocatalytic activity." *J. of Materials Letters*, 65 (19-20), 3116-3119.
- 18- Srinivasan, S., Wade, S., Srinivasan, J., and Stefanakos, E.K. (2006). "Synthesis and characterization of photocatalytic TiO₂-ZnFe₂O₄ nanoparticles." *J. of Nanomat.*, 250, 1-4.
- 19- Yang, H., Zhang, X., Huang, C., Yang, W., and Qiu, G. (2004). "Synthesis of ZnFe₂O₄ nanocrystallites by mechanochemical reaction." *J. of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 1329-1332.
- 20- Taguchi, G. (1987). *System of experimental design*, Kraus International Publication, USA.
- 21- Taguchi, G., Chowdhury S., and Taguchi, S. (2000). *Robust engineering*, McGraw-Hill, New York.
- 22- Roy, R.K. (2001). *Design of experiments using the Taguchi approach*, John Wiley and Sons Inc., N.Y.