

کارایی نانو اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر روی بستر بتنی در حذف رنگزای AB113

رویا نایی گاوانی^۱ بیتا آیتی^۲ حسین گنجی دوست^۳

(دریافت ۹۱/۲/۲ پذیرش ۹۲/۳/۳۰)

چکیده

نیمه‌رساناهای با ساختار نانو، نقش مهمی در تشخیص و تخریب آلاینده‌های شیمیایی مضر از جمله رنگزاهای ایفا می‌کنند. در این تحقیق، پارامترهای مؤثر شامل روش پوشش دهی، pH اولیه، غلظت آلاینده، مصرف انرژی، نوع و شدت توان UV در حذف رنگزای آزویی AB113 به روش فتوکاتالیستی توسط نانو ذرات اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر بستر بتنی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که روش SSP راندمان بالاتری داشته و افزایش غلظت رنگزا و کاهش pH باعث کاهش نرخ رنگبری می‌شود. بنابراین نتایج حاصل، بیش از ۹۲ درصد رنگزای AB113 با غلظت اولیه ۷۵ پی پی ام و به ترتیب ۱۷، ۶/۷ و ۹/۳ درصد از حلقه‌های بنزنی، نفتالینی و فنلی و نیز ۲۱ درصد TOC، در pH قلبایی ۹ توسط ۴۰ گرم بر متر مربع اکسید تیتانیوم پوشش داده شده بر سطح بستر در حضور لامپ ۹۰ وات در کمتر از ۵ ساعت حذف شدند.

واژه‌های کلیدی: رنگزای آزو، اکسید تیتانیوم، نانو ذره، فتوکاتالیست، UV، کل کربن آلی

Efficiency of Immobilized Nano-TiO₂ on Concrete Surface in AB113 Removal

R. Nayebi Gavvani¹

B. Ayati²

H. Ganjidoust³

(Received Apr. 21, 2012 Accepted June 20, 2013)

Abstract

Semi conductors with nano-structure play an important role in detecting and destroying harmful chemical contaminants such as dye. In this study, the effective parameters including coating method, initial pH, dye concentration, energy consumption, kind and intensity of UV lamp in AB113 dye removal by photo-catalytic process using TiO₂ nano-particles immobilized on concrete bed were studied. The results have shown that the Separated Sealer and Photocatalyst (SSP) method had higher efficiency. According to the results, over 92 percent of 75 ppm AB113 and 17, 6.7 and 9.3 percent of benzylic, naphthalene and phenolic rings and 21 percent of TOC were removed using 40 gr/m² immobilized TiO₂ and 90 W UV-C lamps at pH 9 in less than 5 hours.

Keywords: Azo Dye, TiO₂, Nano Particle, Photocatalyst, UV, Total Organic Carbon.

1- M.Sc. Student, Civil and Environmental Eng. Faculty, Tarbiat Modares University

2- Assoc. Prof., Civil and Environmental Eng. Faculty, Tarbiat Modares University (Corresponding Author) (+98 21) 82883328 ayati_bi@modares.ac.ir

3- Prof., Civil and Environmental Eng. Faculty, Tarbiat Modares University

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۲- دانشیار گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس (نویسنده مسئول) ۸۲۸۸۳۳۲۸ (+۲۱) ayati_bi@modares.ac.ir

۳- استاد گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

مستقیم، مولکول‌های آلاینده را اکسید کرده یا با H_2O یا OH^- واکنش داده، آنها را به رادیکال هیدروکسیل (OH^\cdot) تبدیل کند [۱۱]. مزایای استفاده از اکسید تیتانیوم نیز شامل ضریب شکست بالا، فعالیت فوتوشیمیایی، قیمت سنتز به نسبت پایین، خصوصیات ساختار به ویژه، قدرت جذب نور ماوراء بنفش، پایداری شیمیایی و فیزیکی تحت شرایط واکنش، شفافیت لایه نازک، قدرت اکسیداسیون بالا و غیرسمی بودن است [۱۲-۱۳].

در تحقیقی که توسط انوشا و همکاران در سال ۱۳۸۸ انجام شد، کارایی حذف رنگزاهای Acid Black و Acid Cyanine 5R 10B توسط روشهای ازن زنی و اکسید تیتانیوم UV/ بررسی شد. در فرایند فتوکاتالیستی، زمان ماند ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه رنگزا ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر با ۳ و مقدار $0/4$ گرم در لیتر اکسید تیتانیوم به عنوان شرایط بهینه گزارش شد. بیشترین بازده حذف رنگزا در این شرایط به ترتیب برابر با $86/2$ و $88/6$ درصد بود [۱۴]. در سال ۲۰۱۱، لومورگان و همکاران، تجزیه دو رنگزای Reactive Red 120 و Trypan Blue را توسط فرایند فتوکاتالیستی در نور خورشید بررسی نمودند. به این منظور نانو ذرات اکسید تیتانیوم سنتز شده با اندازه تقریبی $15/2$ نانومتر و مساحت سطح ویژه $89/5$ متر مربع بر گرم مورد استفاده قرار گرفت. آزمایش‌ها در روزهای آفتابی ماه می در ساعات ۱۱ تا ۱۴ انجام شد. طبق نتایج حاصل، Reactive Red 120 در ۷۰ دقیقه و Trypan Blue در ۹۰ دقیقه به طور کامل حذف شدند. حذف COD نیز برای رنگ اول پس از ۳۰ و ۹۰ دقیقه به ترتیب $32/2$ و $99/9$ درصد و برای رنگ دوم پس از ۳۰ و ۶۰ دقیقه به ترتیب $46/6$ و ۹۵ درصد گزارش شد [۱۵]. در تحقیقی در سال ۲۰۱۰، یوآ و همکاران از یک راکتور فتوکاتالیستی غشایی برای حذف Reactive Black 5 استفاده نمودند. اکسید تیتانیوم به عنوان فتوکاتالیست با غلظت $0/5$ گرم در لیتر به صورت معلق و لامپ UV ۳۰ وات به عنوان منبع تابش استفاده شد. در pH محلول بین $6/4$ تا $6/9$ ، تأثیر غلظت آلاینده در محدوده ۲۵ تا ۱۲۵ میلی‌گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت. در شرایط بهینه حذف رنگزا در مدت زمان ۲۱۰ دقیقه حدود ۹۹ درصد و حذف TOC و COD به ترتیب ۷۵ و ۸۲ درصد گزارش شد [۱۶].

ماده رنگزای اسید آبی ۱۱۳، یکی از پرمصرف‌ترین رنگزاهای آزوی مورد استفاده در صنایع نساجی بود [۱۷]. رنگزاهای اسیدی، جاذب قوی اشعه UV و مرئی هستند. عامل رنگزای اسید آبی ۱۱۳ ($N=N$)، در ناحیه مرئی جذب دارد در حالی که حلقه‌های آروماتیک بنزن، فنل و نفتالین در ناحیه UV دارای جذب بالایی هستند [۱۸]. لذا در این تحقیق، ضمن بررسی قابلیت فرایند فتوکاتالیستی اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر بستر بتن (که سازنده

امروزه رنگزاهای نساجی با تولید جهانی سالانه بالغ بر ۷۰۰ هزار تن، یکی از متداول‌ترین مواد شیمیایی تجاری مصرفی به‌شمار می‌روند [۱]. در این میان ۶۰ تا ۷۰ درصد از پساب تولیدی این صنایع را رنگزاهای آزو تشکیل می‌دهند که به‌طور معمول در حین تولید و مصرف، حدود ۱۰ تا ۱۵ درصد از آنها وارد محیط می‌شود [۲]. اکثر رنگزاهای مصرفی در صنایع نساجی منشأ آلی دارند و اغلب از نوع نمک‌های حلقوی سمی و سرطان‌زای دی آزو، فتالوسیانین^۱ و آنتراکینون^۲ هستند که تهدیدی جدی برای محیط‌زیست به‌شمار می‌روند. بنابراین حذف رنگزا از این‌گونه پساب‌ها ضرورت خاصی دارد [۳]. بهبود کیفیت رنگزا، ناشی از پایداری ساختار ترکیبات مورد استفاده است که سبب مقاوم شدن آنها در برابر تجزیه بیولوژیکی می‌شود. دلیل احتمالی غیرقابل تجزیه‌پذیر بودن این رنگزاهای در سیستم‌های متداول، فقدان آزمون‌های ضروری برای تجزیه آنها در محیط است [۴]. طبق مطالعات اخیر، فاضلابهای نساجی دارای نسبت BOD_5/COD کمتر از $0/1$ هستند که ناشی از ماهیت تجزیه ناپذیری بیولوژیکی آنها است [۵]. فرایندهای تصفیه متداول فاضلاب مانند جذب سطحی، انعقاد و لخته‌سازی و شیمیایی نیز روشهای مؤثری برای حذف آنها به حساب نمی‌آیند زیرا این روشها اغلب مقادیر قابل توجهی لجن تولید می‌کنند که مشکلات محیط‌زیستی دیگری را به دنبال خواهد داشت [۶].

در سالهای اخیر، روشهای اکسیداسیون پیشرفته برای حذف آلاینده‌های سخت تجزیه‌پذیر و سمی از آب آشامیدنی و پساب کارخانجات، مطلوبیت و گسترش زیادی یافته‌اند. اغلب روشهای اکسیداسیون پیشرفته براساس تولید یا استفاده از گونه‌های فعال نظیر رادیکال هیدروکسیل، دامنه وسیعی از آلاینده‌ها را به سرعت و به‌طور غیرانتخابی اکسید می‌کنند [۷ و ۸]. در میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فناوری فتوکاتالیستی ناهمگن با استفاده از کاتالیست اکسید تیتانیوم به‌عنوان یک روش تخریب‌کننده شناخته شده است [۹ و ۱۰]. از مزایای استفاده از این روش می‌توان به معدنی‌سازی کامل آلاینده‌های آلی و تبدیل آنها به CO_2 ، آب و اسیدهای معدنی، سهولت دفع باقیمانده‌ها و قابلیت انجام در دما و فشار محیط اشاره کرد. واکنش‌های فتوکاتالیستی از طریق تابش نوری با انرژی کافی به یک نیمه رسانا مانند اکسید تیتانیوم انجام می‌شود که باعث برانگیخته شدن الکترون‌های نوار ظرفیت و انتقال آنها به نوار رسانش می‌شوند. حفره ایجاد شده می‌تواند به‌طور

¹ Diazo

² Cyanine Phethalo

³ Anthraquinone

اصلی واحدهای تصفیه‌خانه‌های آب و فاضلاب است) در حذف رنگزا، شرایط بهینه برای معدنی‌سازی این ترکیب تعیین شد.

۲- مواد و روشها

راکتورها ظروفی به حجم ۱ لیتر با سطح ۳۶۰ سانتی‌متر مربع بودند که صفحات بتنی با ضخامت تقریبی ۸۰ میلی‌متر درون آنها قرار می‌گرفت. به منظور ساخت بسترهای بتنی، از سیمان پرتلند معمولی و آب تصفیه شده شهری به نسبت ۲ به ۱ و برای تثبیت نانو ذرات از چسب بتن استفاده شد. دلیل انتخاب این روش، اقتصادی بودن و سهولت اجرای آن در صنعت بود. حجم فاضلاب در همه آزمایش‌ها ۲۵۰ سی‌سی در نظر گرفته شد، به طوری که همواره ارتفاع فاضلاب روی بستر حدود ۷۰ میلی‌متر باشد. همچنین لامپ UVA و UVC به‌عنوان منبع تابش و نانو ذرات اکسید تیتانیوم (حاوی ۸۰ درصد فاز آناتاز و ۲۰ درصد فاز روتایل با قطر تقریبی ۲۱ نانومتر و چگالی معادل ۰/۰۵ کیلوگرم بر مترمربع محصول شرکت دگوسا^۱ آلمان) به‌عنوان فتوکاتالیست به‌صورت تثبیت شده بر بستر بتنی مورد استفاده قرار گرفت.

به منظور بازتاب نور UV به داخل پایلوت و نیز حفظ ایمنی و جلوگیری از خروج پرتوهای UV، اطراف پایلوت از داخل و بیرون با ورق آلومینیومی ضخیم پوشانده شد. نمایی از پایلوت در شکل ۱ مشاهده می‌شود.



شکل ۱- راکتور فتوکاتالیستی مورد استفاده در تحقیق

به منظور بررسی میزان تأثیر فرایند فتوکاتالیستی بر حذف رنگزا و شناسایی اثر عوامل احتمالی، آزمایش‌های شاهد شامل UV تنها، چسب بتن در حضور UV، بستر چسب در غیاب UV و بستر اکسید تیتانیوم بدون UV، برای سه غلظت ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر رنگزا در pH طبیعی و تحت لامپ UVC ۳۰ وات انجام شد. به منظور تعیین روش بهینه تثبیت از نظر بازده، پوشش‌دهی بستر توسط چسب بتن به دو روش MSP^۲ و SSP^۳ انجام شد. در

پوشش‌دهی به روش MSP محلول اکسید تیتانیوم آماده شده با ۵ گرم چسب بتن، مخلوط شد و به منظور همگن شدن به مدت ۱۵ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار داده شد. سپس به کمک برس روی سطح تمیز بتن با ضخامت مناسب مالیده شد. اما در روش SSP ابتدا چسب بتن توسط برس روی سطح تمیز بتن با ضخامت کافی مالیده شد، سپس محلول اکسید تیتانیوم روی آن ریخته شد تا همزمان با خشک شدن چسب، نانو ذرات نیز بر بستر تثبیت شوند. زمان لازم برای خشک شدن بسترها حدود ۳ روز در نظر گرفته شد. در ادامه، نحوه پوشش‌دهی بهینه با توجه به راندمان دو بستر در حضور آلاینده رنگزا با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و pH طبیعی رنگزا معادل ۶/۵ تحت لامپ‌های UVA و UVC به ترتیب ۸ و ۳۰ وات تعیین شد.

برای تعیین pH بهینه محلول‌هایی با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر از رنگزا با pHهای ۳، pH طبیعی (۶/۵)، ۹ و ۱۱ آماده شد. به منظور بررسی اثر غلظت اولیه، محلول‌هایی با غلظت‌های ۲۰، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۲۰۰ پی‌پی‌ام رنگزا با pH بهینه تهیه و با در نظر گرفتن بازده حذف رنگزا و میزان مصرف انرژی، غلظت بهینه تعیین شد. همچنین اثر شدت و نوع تابش با استفاده از لامپ‌های UVA با توان‌های ۸ و ۲۰ وات و لامپ‌های UVC با توان‌های ۸، ۲۰، ۳۰، ۹۰، ۱۵۰ و ۲۱۰ وات در شرایط بهینه به دست آمده، بررسی شد.

حداکثر جذب (λ_{max}) رنگزای AB113 با رسم طیف جذبی رنگزا در محدوده UV-Vis، ۲۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۶۶ نانومتر در ناحیه مرئی به دست آمد. غلظت رنگزا و COD پارامترهای اصلی برای پایش معدنی‌سازی بودند که در انتها نیز برای اطمینان از فرایند حذف، راندمان حذف TOC مورد بررسی قرار گرفت.

ساختار مولکولی، خصوصیات فیزیکی و شیمیایی رنگزای اسید آبی ۱۱۳ در جدول ۱ و پارامترهای اندازه‌گیری شده و دامنه تغییرات آنها در جدول ۲ ارائه شده است.

لازم به ذکر است با توجه به نتایج تحقیقات اخیر در کلیه آزمایش‌ها، میزان اکسید تیتانیوم، ۴۰ گرم بر متر مربع به‌عنوان فتوکاتالیست بهینه مورد استفاده قرار گرفت [۱۸].

برای تعیین جذب نمونه‌ها از اسپکتروفتومتر مدل کری ۵۰^۴ ساخت واریان^۵، pH از pH متر دیجیتالی ساخت متراهم^۶ مدل ۶۹۱، COD و TOC از راکتور مدل DRB200 ساخت شرکت هچ^۷ و جداسازی نانو ذرات به هم چسبیده از امواج مافوق صوت کلینر

⁴ Carry50

⁵ Varian

⁶ Metrohm

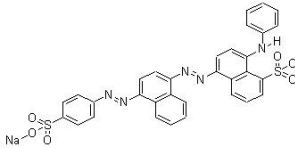
⁷ Hach

¹ Degussa

² Mixed Sealer and Photocatalyst

³ Separated Sealer and Photocatalyst

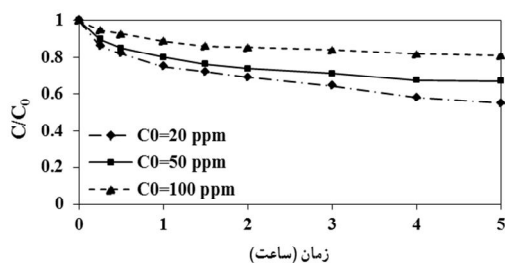
جدول ۱- مشخصات رنگزای اسید آبی ۱۱۳ [۱۹ و ۲۰]

مشخصات	Acid Blue 113
ساختار	
فرمول عمومی	$C_{32}H_{21}N_5O_6S_2Na_2$
نام تجاری	Acid Cyanine 5R
ساختار شیمیایی	دی آزو
وزن مولکولی (gr/mol)	۶۸۱/۶۵
حلالیت در آب در $80^{\circ}C$ (gr/L)	۷۰
pH محلول	۶-۹
λ_{max} (nm)	۵۶۶

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر نور UV تنها در حذف رنگزا

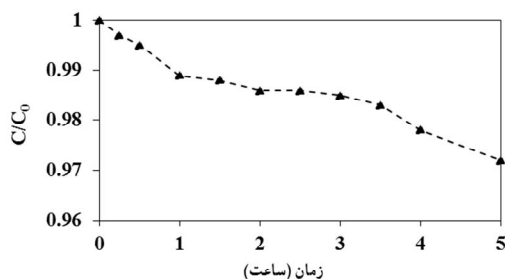
مطابق شکل ۲، با افزایش غلظت آلاینده، اثر لامپ در حذف آن کاهش می‌یابد. دلیل کاهش اثر نور UV با افزایش غلظت رنگزا، کاهش میزان نفوذ UV است [۲۲]. لذا به منظور کاهش اثر UV و نیز زمان آزمایش‌ها غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر برای ادامه تحقیق به عنوان غلظت بهینه مورد بررسی بیشتر قرار گرفت.



شکل ۲- اثر UV تنها در حذف رنگزا (pH=۶/۵, P_{UV}=۳۰ W)

۳-۲- اثر جذب سطحی توسط بستر بدون اکسید تیتانیوم بدون حضور UV در حذف رنگزا

نتایج به دست آمده از شکل ۳ حاکی از اثر بسیار ناچیز جذب سطحی توسط بستر بدون اکسید تیتانیوم در حذف رنگزا بود به طوری که پس از ۵ ساعت کمتر از ۳ درصد حذف رنگزا مشاهده شد. نتایج حاصل تا حدودی مشابه دستاوردهای مطالعات سایر محققان است. قدسیان نیز در بررسی میزان جذب سطحی رنگزاهای راکتیو توسط بستر بدون اکسید تیتانیوم بدون حضور UV، پس از ۶ ساعت کمتر از ۲ درصد حذف رنگزا را گزارش کرد [۲۰].



شکل ۳- اثر جذب سطحی بدون حضور UV در حذف رنگزا (C₀=۵۰ ppm, pH=۶/۵, P_{UV}=۰)

۳-۳- اثر واکنش پذیری چسب بتن در اثر نور UV در حذف رنگزا
شکل ۴ بیانگر نتایج حذف رنگزا و مقایسه آن با شکل ۲ بوده که نتایج حاکی از اثر ناچیز (۳/۵ درصد) این عامل در حذف رنگزا است. نتایج مشابهی نیز توسط سایر محققان ارائه شده است [۲۰].

جدول ۲- پارامترهای اندازه‌گیری شده و دامنه تغییرات آنها

پارامتر	دامنه تغییرات
pH اولیه	۱۱ و ۹، ۶/۵، ۳
غلظت اولیه رنگزا (mg/L)	۲۰۰، ۱۰۰، ۷۵، ۵۰، ۲۰
شدت لامپ UV (W)	۱۵۰، ۹۰، ۳۰، ۲۰، ۸ و ۲۱۰

مدل UE-6SFD ساخت فنگیلاب^۱ استفاده شد. لامپ جیوه‌ای کم فشار به عنوان منبع UV از شرکت فیلیپس، اکسید تیتانیوم (P25) با قطر تقریبی ۲۱ نانومتر و سطح ویژه ۵۰ گرم بر متر مربع از شرکت دگوسا و چسب بتن از شرکت شیمی بتن بهینه تهیه شد. محصول شرکت الوان ثابت همدان، هیدروکسید سدیم محصول شرکت مرک^۲ و اسید سولفوریک محصول شرکت دکتر مجللی برای تنظیم pH مورد استفاده قرار گرفت. در همه آزمایش‌ها به منظور رقیق‌سازی از آب مقطر دوبار تقطیر استفاده شد. تمام آزمایش‌ها در دمای ۲۲ تا ۲۶ درجه سلسیوس تا سه مرتبه تکرار شدند. روشهای اندازه‌گیری براساس کتاب روشهای استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب صورت گرفت [۲۱]. لازم به ذکر است که میزان انحراف نسبی (RSD) داده‌ها کمتر از ۱/۷۸ درصد بود که حاکی از میزان تکرارپذیری بالای داده‌ها است.

^۱ Fungilab

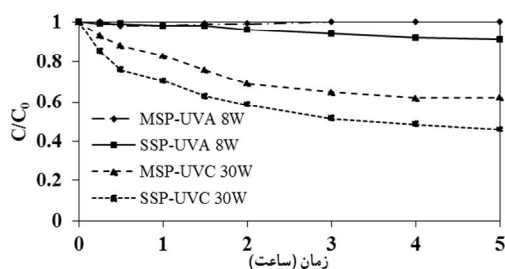
^۲ Merck

جدول ۳- بررسی اثر پارامترهای آزمایش‌های شاهد

پارامتر	راندمان (درصد)
UV+تنها	۲۵/۱
جذب سطحی توسط چسب بتن در حضور UV	۳/۵
جذب سطحی توسط چسب بتن در تاریکی	۱/۳
جذب سطحی توسط اکسید تیتانیوم در تاریکی	ناچیز

۳-۵- اثر نوع پوشش‌دهی بهینه بستر در حذف رنگزا

همانطور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، بستر SSP بازده بهتری در حذف رنگزا داشته است، زیرا در بستر MSP مقداری از ذرات اکسید تیتانیوم، در بین مولکول‌های چسب محصور شده و در واکنش شرکت نمی‌کنند. طبق نتایج حاصل، تحت تابش ۳۰ UVC وات، برای بسترهای SSP و MSP پس از ۲ ساعت به ترتیب ۴۱/۶ و ۳۰/۹ درصد و پس از ۵ ساعت به ترتیب ۵۱/۳ و ۳۸/۱ درصد حذف رنگزا مشاهده شد. بنابراین در بقیه آزمایش‌ها از روش SSP برای تثبیت نانو ذرات استفاده شد.



شکل ۶- میزان حذف رنگزا در انواع پوشش‌دهی

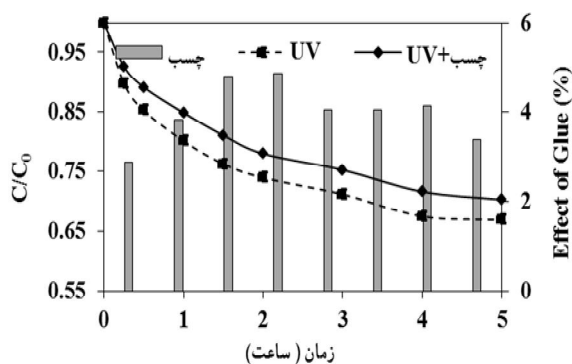
($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $C_0=50 \text{ ppm}$, $pH=6/5$, $P_{UVC}=30 \text{ W}$)

۳-۶- تعیین pH بهینه

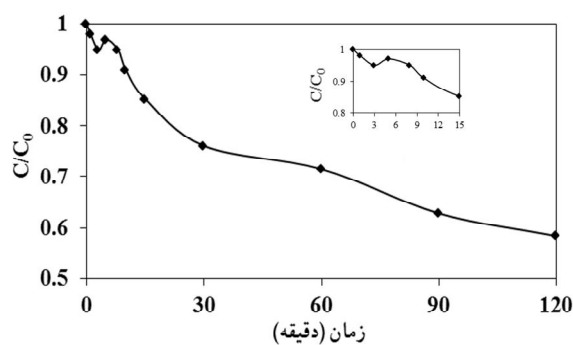
pH اولیه محلول یکی از پارامترهای مؤثر در واکنش‌های فتوکاتالیستی است. نتایج حاصل، حاکی از انجام بهتر و سریع‌تر واکنش‌های فتوکاتالیستی در pH بازی بود. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود، راندمان حذف رنگزا پس از ۵ ساعت در pH‌های ۳، ۶/۵ (طبیعی)، ۹ و ۱۱ برای AB113 به ترتیب ۳۳/۴، ۵۱/۹، ۸۱/۸ و ۸۴/۱ درصد بود. نتایج مشابهی نیز توسط سایر محققان ارائه شده است [۲۳]. دلیل حذف بیشتر رنگزا در محیط قلیایی، تشکیل ساده‌تر و بیشتر رادیکال هیدروکسیل در این محدوده pH است [۲۴]. در pH معادل ۳، به دلیل اختلاف بار سطحی مولکول‌های ماده رنگزا و ذرات اکسید تیتانیوم، جذب سطحی رنگزا روی سطح فتوکاتالیست نقش مهمی در فرایند رنگبری داشته است. لذا در دقایق اولیه بازده خوبی در این pH مشاهده شد اما با گذشت زمان، تأثیر OH^- که در pH بازی بیشترین مقدار را دارد، بیش از

۳-۴- اثر واکنش‌پذیری اکسید تیتانیوم در تاریکی در حذف رنگزا

واکنش‌های فتوکاتالیستی زمانی فعال می‌شود که انرژی کافی برای برانگیخته شدن الکترون‌های لایه ظرفیت و انتقال آنها به لایه رسانش دریافت کند. تنها در این صورت است که جفت الکترون-حفره به عنوان عوامل فعال می‌توانند واکنش‌ها را آغاز نمایند. با توجه به شکل ۳ مشاهده می‌شود که پس از ۵ ساعت، تقریباً ۳۰ درصد از رنگزا حذف می‌شود که این حذف ناشی از جذب سطحی رنگزا بر روی بستر است. ولی با توجه به شکل ۵، این جذب پایدار نبوده و در حضور UV واجد بی‌رخ داده، بنابراین می‌توان از اثر این پارامتر نیز چشم‌پوشی کرد.



شکل ۴- اثر واکنش‌پذیری همزمان چسب بتن در اثر نور UV در حذف رنگزا ($C_0=50 \text{ ppm}$, $pH=6/5$, $P_{UVC}=30 \text{ W}$)

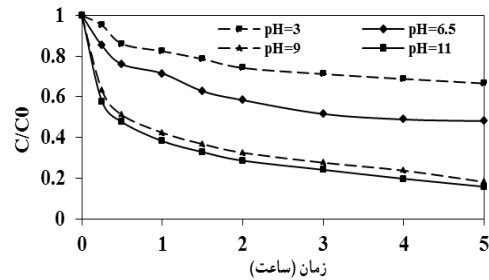


شکل ۵- بررسی اثر واجد بی‌رخ رنگزا در حضور UV

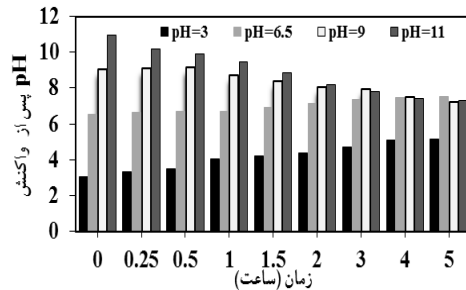
($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $C_0=50 \text{ ppm}$, $pH=6/5$, $P_{UVC}=30 \text{ W}$)

در جدول ۳، نتایج آزمایش‌های شاهد برای بررسی تأثیر هر یک از پارامترها ارائه شده است. با توجه به این نتایج و بازده بالا در فرایندهای فتوکاتالیستی، خاصیت فتوکاتالیستی نقش اساسی دارد [۱۴ و ۲۰].

اثر اکسندگی حفره می باشد [۲۵]. با اندازه گیری pH پس از واکنش مشاهده شد که به دلیل تولید محصولات میانی، pH تغییر کرده و در اکثر pH های اولیه اعم از اسیدی و قلیایی با گذشت زمان، pH محلول به سمت خنثی میل می کند (شکل ۸). با محاسبه اختلاف هزینه انرژی و نیز هیدروکسید سدیم مصرفی و pH پس از واکنش، pH برابر ۹ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد و در ادامه آزمایش ها مورد استفاده قرار گرفت.



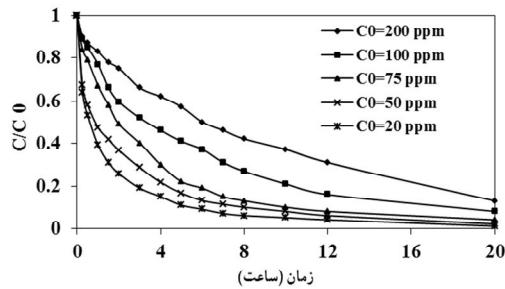
شکل ۷- بررسی اثر pH در میزان حذف رنگزا
($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $C_0=50 \text{ ppm}$, $P_{UVc}=30 \text{ W}$)



شکل ۸- تغییرات pH رنگزا با گذشت زمان
($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $C_0=50 \text{ ppm}$, $P_{UVc}=30 \text{ W}$)

نتیجه کاهش حذف آلاینده می شود. شیب نمودار در ابتدا زیاد و پس از مدتی کاهش می یابد. چرا که با تولید محصولات میانی، برخی واکنش های فتوکاتالیستی برای شکستن و حذف آنها انجام می شود، بنابراین نرخ حذف AB113 کاهش پیدا می کند [۲۸].

با گذشت زمان، محصولات ساده نیز شکسته شده و ترکیبات سخت تجزیه پذیرتر باقی می ماندند، لذا نرخ حذف رنگزا در انتهای آزمایش ها به میزان زیادی کاهش می یابد. از آنجا که برای تعیین غلظت بهینه، تنها حذف آلاینده در مدت زمان کمتر نمی تواند دلیل انتخاب باشد، انرژی مصرف شده نیز محاسبه شد که نتایج آن در ادامه ارائه شده است.



شکل ۹- میزان حذف در غلظت های مختلف AB113
($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $pH=9$, $P_{UVc}=30 \text{ W}$)

۳-۸- میزان مصرف انرژی

از آنجا که در واکنش های فتوکاتالیستی با منبع انرژی UV، مصرف انرژی (EC) یکی از پارامترهای مهم در صنعت است، لذا میزان این پارامتر در هر یک از غلظت های مورد آزمایش به ازای حذف هر پی پی ام آلاینده طبق رابطه ۱ محاسبه شد [۲۹].

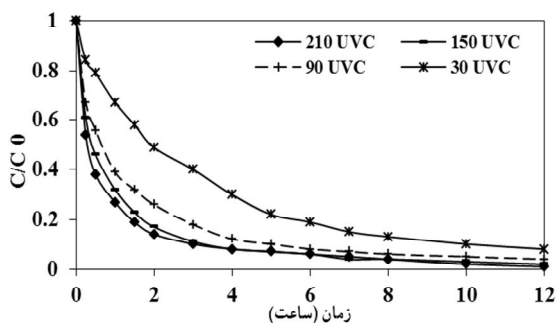
$$EC/C = (W \cdot t) / (C_{in} - C_{out}) \quad (1)$$

که در این رابطه

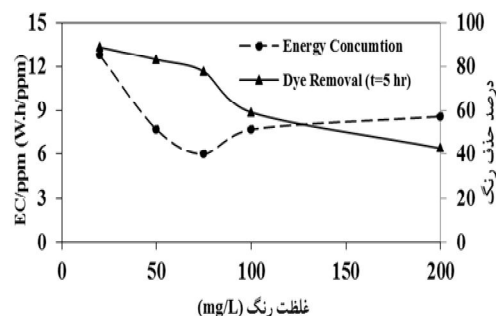
EC انرژی مصرفی برحسب کیلو وات ساعت، W برق مصرف شده برحسب کیلو وات، t برابر با مدت زمان تابش برحسب ساعت، EC/C انرژی مصرف شده به ازای حذف هر پی پی ام آلاینده برحسب کیلو وات ساعت به ازای هر پی پی ام، C_{in} غلظت اولیه و C_{out} غلظت نمونه گرفته شده برحسب میلی گرم در لیتر (پی پی ام) می باشد. همان طور که در شکل ۱۰ مشاهده می شود، میزان مصرف انرژی برای حذف هر پی پی ام رنگزا در غلظت های ۲۰، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۲۰۰ پی پی ام به ترتیب ۸/۱۲، ۷/۷، ۶/۰، ۷/۷ و ۸/۶۵ وات ساعت به ازای هر پی پی ام بوده است. لذا طبق نتایج، غلظت اولیه ۷۵ پی پی ام به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

۳-۷- تعیین غلظت اولیه بهینه

همانطور که در شکل ۹ مشاهده می شود با افزایش غلظت اولیه، میزان حذف رنگزا کاهش می یابد، به طوری که در غلظت های ۲۰، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم در لیتر رنگزای AB113 پس از ۲ ساعت به ترتیب ۱/۷۴، ۴/۶۳، ۴/۵۱، ۴/۴۰ و ۹/۲۴ درصد و پس از ۵ ساعت به ترتیب ۱/۸۹، ۴/۸۳، ۹/۷۷، ۲/۵۹ و ۸/۴۲ درصد حذف رنگزا مشاهده شد. توسط سایر محققان نیز نتایج مشابهی گزارش شده است [۲۰ و ۲۶]. دلیل این امر آن است که افزایش غلظت رنگزا باعث کاهش نفوذ UV، جذب سطحی بیشتر رنگزا روی سطح اکسید تیتانیوم و اشغال مکان های فعال روی سطح نانو ذرات و نیز جذب مقداری از انرژی UV توسط مولکول های AB113 می شود [۲۷]. این عوامل باعث کاهش تولید OH^- و در



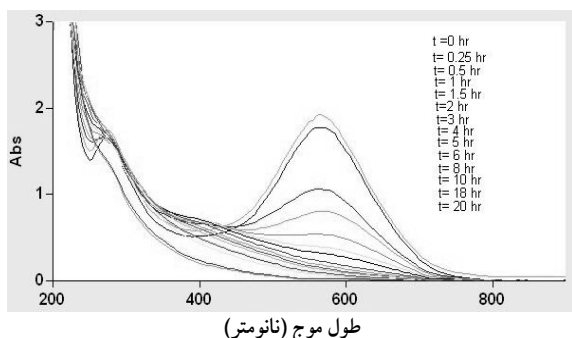
شکل ۱۲- بررسی شدت لامپ UV بر میزان حذف رنگزا
($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $pH=9$, $C_0=75 \text{ ppm}$)



شکل ۱۰- مقایسه میزان مصرف انرژی در غلظتهای مختلف رنگزای AB113 ($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $pH=9$, $P_{UVC}=30 \text{ W}$)

۳-۱۰- بررسی شرایط بهینه

شکل ۱۳، طیف جذبی فاضلاب سنتزی را در زمانهای مختلف نشان می‌دهد. با گذشت زمان، سطح زیر نمودار کاهش یافته که بیانگر کاهش غلظت آلاینده‌ها است. این کاهش غلظت تا ۵ ساعت پس از شروع واکنش مشاهده می‌شود و پس از آن نرخ حذف رنگزا به شدت کاهش می‌یابد. از آنجا که رنگزایی ماده رنگزا به معنی تجزیه کامل آلاینده نیست و در این حالت تنها پیوندهای عامل رنگزا شکسته شده‌اند، لذا پس از تعیین مقدار بهینه پارامترها، برای بررسی دقیق‌تر، میزان جذب در طول موج‌های ۲۵۵، ۲۸۶ و ۳۱۰ نانومتر نیز که به ترتیب شاخص رنگزای AB113 و حلقه‌های بنزنی، نفتالینی و فنل است، تعیین شد [۲۹]. همانطور که در شکل ۱۴ مشاهده می‌شود، پس از ۵ ساعت، میزان حذف رنگزا و حلقه‌های بنزنی، نفتالینی و فنلی به ترتیب ۱۷، ۷/۶ و ۳/۹ درصد است.

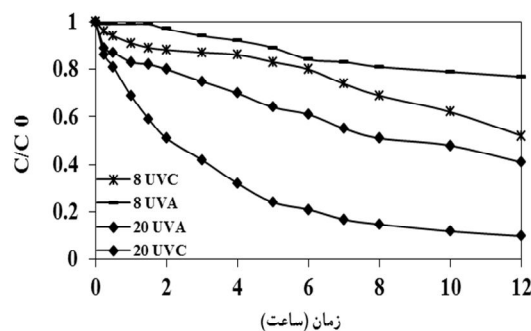


شکل ۱۳- طیف جذبی فاضلاب سنتزی در زمانهای مختلف
($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $pH=9$, $C_0=75 \text{ ppm}$, $P_{UVC}=90 \text{ W}$)

به منظور بررسی میزان تجزیه آلاینده‌ها و نیز حضور مواد باقیمانده ناشی از تخریب فتوکاتالیستی، آزمایش COD انجام شد که نتایج آن در شکل ۱۵ نشان داده شده که بیانگر کاهش COD در ساعات اولیه و سپس افزایش است. با توجه به اینکه در ابتدا مواد

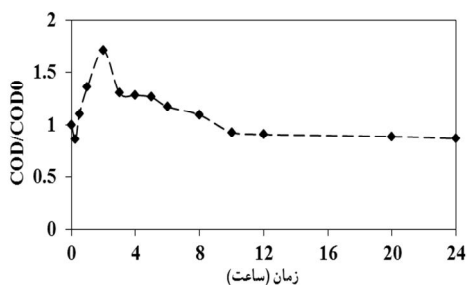
۳-۹- بررسی اثر شدت و نوع تابش UV

به منظور بررسی اثر شدت تابش و نوع لامپ UV، از لامپ‌های UVA (طول موج ۳۶۵ نانومتر) با توان‌های ۸ و ۲۰ وات و لامپ‌های UVC (طول موج ۲۵۴ نانومتر) با توان‌های ۸، ۲۰، ۳۰، ۹۰، ۱۵۰ و ۲۱۰ وات استفاده شد. همانطور که در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود، نتایج حاکی از راندمان بالای حذف رنگزا توسط لامپ‌های UVC به دلیل انرژی بیشتر است. بنابراین در ادامه آزمایش‌ها برای تعیین شدت تابش UV بهینه، از لامپ‌های UVC استفاده شد.



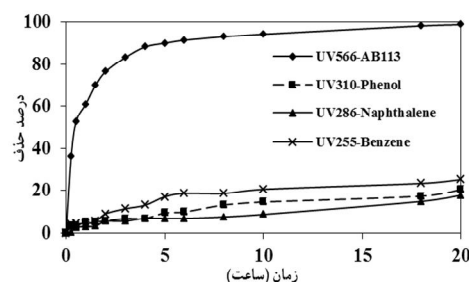
شکل ۱۱- بررسی نوع لامپ UV بر میزان حذف رنگزا
($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $pH=9$, $C_0=75 \text{ ppm}$)

همانطور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود، با افزایش توان لامپ و در نتیجه افزایش شدت لامپ و تعداد فوتون‌های ساطع شده، راندمان حذف رنگزا افزایش می‌یابد. اما زمانی که شدت لامپ UV، از مقداری بیشتر می‌شود، راندمان تقریباً ثابت مانده و تغییرات قابل ملاحظه‌ای مشاهده نمی‌شود؛ زیرا این شدت لامپ، معادل بیشینه انرژی مورد نیاز برای برانگیخته شدن اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر بستر بتنی است. لذا توان ۹۰ وات UVC به عنوان منبع بهینه انرژی انتخاب شد.



شکل ۱۵- تغییرات میزان حذف COD در رنگزا
($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $pH=9$, $C_0=75 \text{ ppm}$, $P_{UVC}=90 \text{ W}$)

فتوکاتالیستی روشی مؤثر برای حذف آلاینده‌های رنگزای اسیدی است. به طوری که بیش از ۹۲ درصد ماده رنگزای با ساختار پیچیده AB113 با غلظت‌های ۷۵ پی پی ام در pH برابر ۹ توسط ۴۰ گرم بر متر مربع اکسید تیتانیوم تحت تابش UVC ۹۰ وات در کمتر از ۵ ساعت حذف و به استاندارد نشر به محیط زیست که معادل ۷۵ میلی‌گرم در لیتر نمک پلاتین کبالت است، رسید. همچنین نتایج حاکی از شکسته شدن به ترتیب ۱۷، ۶/۷ و ۹/۳ درصد از حلقه‌های بنزنی، نفتالینی و فنلی و حذف ۲۱ درصد TOC در طی این مدت بود. که بیانگر قابلیت مناسب این فرایند به‌عنوان یک واحد پیش تصفیه بیولوژیکی است.



شکل ۱۴- مقایسه راندمان حذف رنگزا و حلقه‌های بنزن، نفتالین و فنل
($TiO_2=40 \text{ gr/m}^2$, $pH=9$, $C_0=75 \text{ ppm}$, $P_{UVC}=90 \text{ W}$)

اکسیدکننده مورد استفاده در آزمایش COD نمی‌تواند ترکیبات سخت تجزیه پذیر را بشکند، مقدار COD، واقعی نبوده و عدد کمتری را نشان می‌دهد. با گذشت زمان و شکسته شدن ترکیبات حلقوی، مقدار COD نیز افزایش می‌یابد که کاملاً بدیهی است و در شکل به‌طور کامل مشهود است. در ادامه برای اطمینان از فرایند حذف، میزان حذف TOC نیز بررسی شد. طبق نتایج حاصل، پس از مدت زمان ۵ ساعت، TOC رنگزا در شرایط بهینه به میزان ۲۱ درصد کاهش یافت.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج به‌دست آمده از این تحقیق نشان داد که فرایند

۵- مراجع

- McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, I.M., Marchant, R., and Smyth, W.F. (2001). "Microbial decolorization and degradation of textile dyes." *Applied Microbiology and Biotechnology*, 56, 81-87.
- Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., and Marchant, R. (1996). "Microbial decolorization of textile dye containing effluents: A review." *Biores. Technol.*, 58, 217-227.
- Pearce, C.I., Lloyd, J.R., and Guthrie, J.T. (2003). "The removal of color from textile wastewater using whole bacterial cells: A review." *Dyes and Pigments*, 58, 179-196.
- Akhtar, S., Khan, A.A., and Husain, Q. (2005). "Potential of immobilized bitter melon (Momordica charantia) peroxidases in the decolorization and removal of textile dyes from polluted wastewater and dyeing effluent." *Chemosphere*, 60, 291-301.
- Azbar, N., Yonar, T., and Kestioglu, K. (2004). "Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent." *Chemosphere*, 55, 35-43.
- Zille, A. (2005). "Laccase reactions for textile applications." Ph.D. Thesis, Universidad do Minho, Ferench.
- Altinbas, U., Domeci, S., and Baristiran, A. (1995). "Treatability study of wastewater from textile industry." *Environmental Technology*, 16, 389-394.
- Movahedian Attar, H., and Rezaee R. (2006). "Investigating the efficiency of advanced photochemical oxidation (APO) technology in degradation of direct azo dye by UV/H₂O₂ process." *J. of Water and Wastewater*, 59, 75-83. (In Persian)
- Ehrampoosh, M.H., Moussavi, G.R., Ghaneian, M.T., Rahimi, S., and Ahmadian, M. (2011). "Removal of Methylene blue dye from textile simulated sample using tubular reactor and TiO₂/UV-C photocatalytic process." *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 8 (1), 35-40.

10. Konstantinou, I.K., and Albanis, T.A. (2004). "TiO₂-assisted photo-catalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A Review." *Appl. Catalyst., B: Environ.*, 49 (1), 1-14.
11. Gaya U.I., and Abdullah A.H. (2008). "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems." *J. of Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 9, 1-12.
12. Jeni, J., and Kanmani, S. (2011). "Solar nano photocatalytic decolorization of reactive dyes using titanium dioxide." *Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 8(1), 15-24.
13. Mahmoodi, N., Arami, M., Limace, N., and Gharanjig, K. (2006). "Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nano photocatalysis using immobilized nano particles of titanium dioxide." *Colloid Surface A: Physicochemical Engineering Aspects*, 29, 125-131.
14. Anousha, M., Samadi, M., Hosseini, N., and Khodadadi, M. (2009). "Performance comparison of two methods of advanced oxidation ozonation and combination of TiO₂/UV on removal of acidic dyes including Acid Black10B and Cyanin 5RAcid." *12th National Conference on Health and Environmental*, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran.
15. Velmurugan, R., Krishnakumar, B., Kumar, R., and Swaminathan, M. (2011). "Solar active nano-TiO₂ for mineralization of reactive red 120 and trypan blue." *Arabian Journal of Chemistry*, 5(4), 447-452.
- 16- Yua, C.H., Wu, C.H., Ho, T.H., and Hong, P.K. A. (2010). "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), 578-583.
17. Saravanan, M., Pabmanavhan, N., and Sivarjan, M. (2006). "Kinetics of heterogeneous photo-catalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photo-catalytic reactor." *J. of Colloid Interface Science*, 295 (1), 159-164.
18. Ghodsian, M. (2011). "Dye removal by TiO₂ nanoparticles immobilized on concrete surface using UV." M.Sc. Thesis, Tarbiat Modares University. (In Persian)
19. www.dyeproserves.com (May 2012)
20. Saravanan, M., Pabmanavhan, N., and Sivarjan, M. (2010). "Treatment of acid blue 113 dye solution using iron electro-coagulation." *Clean Soil, Air, Water*, 38 (5-6), 565-571.
21. Greenberg, A.E., Eaton, A.D., and Mary Ann, H.F. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st Ed., APHA, AWWA, WPCF, Washington DC, USA.
22. Tian, C. Z. (2009). "Nanotechnologies for water environment applications." *Technology and Engineering*, 3, 59-65.
23. Watts, M.J., and Cooper, A.T. (2008). "Photocatalysis of 4-chlorophenol mediated by TiO₂ fixed to concrete surfaces." *Solar Energy*, 82, 206-211.
24. Bakauallah, S.B., Rauf, M.A., and Ashraf, S.S. (2007). "Photo-catalytic decolorization of coomassie brilliant blue with titanium oxide." *Dyes and Pigments*, 72, 353-356.
25. Concalves, M.S.T., Oliveira-Campos, A.M.F., Pinto, M.M.S., Plasencia, P.M.S., and Queiroz, M.J.R.P. (1991). "Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂." *Chemosphere*, 39 (5), 781-786.
26. Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo B., and Murugesan, V. (2002). "Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4." *Chemosphere*, 46, 1173-1181.
27. Damodar, R.A., Jagannathan, K., and Swaminathan, T. (2007). "Decolorization of reactive dyes by thinfilm immobilized surface photo-reactor using solar irradiation." *Solar Energy*, 81, 1-7.
28. Baran, W., Makowski, A., and Wardas, W. (2008). "The effect of UV radiation absorption of cationic and anionic dye solutions on their photo-catalytic degradation in the presence of TiO₂." *Dyes and Pigments*, 76, 226-230.
29. Damodar, R.A., and Yua, S.J. (2010). "Performance of an integrated membrane photo-catalytic reactor for the removal of reactive black 5." *Separation and Purification Technology*, 71, 44-49.