

مقایسه تجزیه فتوکاتالیستی رنگ سیاه ۲۶ از فاضلاب سنتیک با استفاده از نانو دی اکسید تیتانیوم ثبیت شده بر الیاف گونی و سوسپانسیون

سمیه علی جانی^۱، محمد واعظ^۲، عبدالصمد زرین قلم مقدم^۳

دریافت: ۹۱/۰۹/۱۶ پذیرش: ۹۱/۱۲/۱۳

چکیده

زمینه و هدف: نگرانی روز افزون در مورد تخلیه رنگ‌های سنتیک به آب‌های طبیعی در حین فرآیند رنگ‌دهی در صنایع مختلف، استفاده از عملیات‌های مؤثر جهت حذف و جadasازی این آلانده‌ها را ضروری می‌سازد. در این مقاله، از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ثبیت شده جهت تخریب فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ در یک راکتور بستر ثابت استفاده شد.

روش پرسی: در این پرسی، از الیاف گونی به عنوان پایه برای ثبیت فتوکاتالیست استفاده شد. خواص ساختاری فتوکاتالیست‌های ثبیت شده با استفاده از آنالیزهای *SEM* و *XRD* مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی عملکرد فرایند تخریب از اسپکتروفوتومتری جذب *UV-vis* و آنالیز مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (*COD*) استفاده شد. اثر H_2O_2 آبیون‌ها، مقدار pH و غلظت اولیه رنگ بر روی میزان رنگ‌زدایی در سیستم ثبیت شده مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر بهینه آنها مشخص گردید.

یافته‌ها: آنالیز *SEM* تشکیل بلورهای TiO_2 را بر روی الیاف گونی تأیید می‌کند. نتایج *XRD* نشان می‌دهد که در نتیجه عملیات ثبیت، در ساختار بلوری فتوکاتالیست تغییر چنان‌انی اتفاق نمی‌افتد. نتایج نشان می‌دهد که میزان رنگ باقیمانده در سیستم ثبیت شده پس از گذشت $1 h$ از تجزیه رنگ اسیدی، ۴۰٪ و کمتر از سیستم سوسپانسیون (۵۴٪) است. نتایج *COD* نشان می‌دهد که ذرات TiO_2 ثبیت شده بر روی الیاف گونی، تقریباً ۹۴٪ ترکیبات آلی موجود در محلول را پس از گذشت $3 h$ از تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی تخریب می‌کند.

نتیجه‌گیری: استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ثبیت شده بر الیاف گونی می‌تواند به عنوان یک روش مؤثر و کم هزینه، در حذف آلانده‌ها از فاضلاب به کار رود.

واژگان کلیدی: تصفیه فاضلاب سنتیک، نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، فتوکاتالیست ثبیت شده، الیاف گونی، رنگ اسیدی سیاه ۲۶

۱- دانش آموخته دکترای مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

۲- دانشجوی دکترای مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- (نویسنده مسئول): دکترای مهندسی شیمی، استاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس zarrin@modares.ac.ir

مقدمه

ZnO ، WO_3 ، نسبتاً خشی، غیرسمی، ارزان‌تر و در برابر خودگی مقاوم است. به هر حال، بسیاری از بررسی‌های تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده‌های آبی با استفاده از TiO_2 پودری و به فرم سوسپانس شده در محلول انجام می‌شود(۹). علاوه بر کلوخه شدن ذرات در سیستم دوغابی، از نقطه نظر جداسازی فتوکاتالیست از مخلوط واکنش، فرآیند بازیافت ذرات فتوکاتالیستی ($30\text{-}200\text{ nm}$) از محیط، وقت‌گیر و پرهزینه است(۱۰). لذا ثبت کاتالیست روی یک پایه مناسب حائز اهمیت است. تاکنون از پایه‌های مختلفی مانند شیشه، کربن فعال، سیلیکا، مواد پلیمری، سنگ متخلخل (Pumice Stone)، فولاد ضدزنگ، ماسه، کوارتز، آلومینا و فوم‌های سرامیکی برای ثبت فیلم TiO_2 استفاده شده است(۱۴-۱۰).

بسیاری از این زیر لایه‌ها، به صورت گرانوله به کار رفته‌اند که ممکن است بازده فتوکاتالیستی را به شدت تحت تأثیر قرار دهد، به دلیل این که TiO_2 بارگذاری شده در منافذ این نوع پایه‌ها، دسترسی اندکی به نور فوتون دارد(۱۵). در این بررسی، برای اولین بار از الیاف گونی‌های بکار رفته در کارهای عمرانی، به عنوان پایه استفاده شده است و انتظار می‌رود که ساختار فیبر مانند گونی، دسترسی نور UV به ذرات فتوکاتالیستی را تسهیل کند. این نوع گونی، معمولاً در عایق‌کاری ساختمانی استفاده می‌گردد، لذا از پایداری مکانیکی و دوام خوبی به منظور استفاده در تصفیه آب بخوردار است. امکان جابجایی آسان آن نسبت به پایه‌های گرانوله، قیمت بسیار پایین و دسترسی آسان از سایر ویژگی‌های این نوع گونی است. در این مقاله، نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی گونی ثبت شده و برای تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ (Acid Black ۲۶) به کار رفته است. رنگ اسیدی سیاه در صنایع چاپ، نساجی و چرم به طور گسترده استفاده می‌شود و متعلق به خانواده رنگ‌های آزو (Azo Dyes) است که در ساختار آنها پیوند $\text{N}=\text{N}-$ وجود دارد. رنگ‌های آزو حدود ۶۰ تا ۷۰٪ از رنگ‌های سنتیک را به خود اختصاص می‌دهند. سالیانه ۱۵٪ از این دسته از رنگ‌ها وارد فاضلاب‌ها شده و منجر به مشکلات زیست‌محیطی جدی می‌شوند(۲). در این بررسی از رنگ اسیدی سیاه ۲۶ به عنوان آلاینده مدل استفاده شده است. به علاوه، پارامترهای مؤثر بر بازده فتوکاتالیستی

حدوداً چهار میلیارد نفر از مردم سراسر جهان، به آب تمیز دسترسی ندارند و یا دسترسی اندکی به آب تمیز دارند. این نتایج آماری در آینده نزدیک، به دلیل تخلیه بی‌حد و اندازه میکرو‌آلاینده‌ها و آلاینده‌ها از جمله رنگ‌زاها و رنگ‌دانه‌ها به سیکل طبیعی آب افزایش خواهد یافت(۱). بررسی‌ها نشان می‌دهد که در دهه اخیر، ۱۰۰۰۰ نوع رنگ‌زا و رنگ‌دانه به صورت صنعتی تولید شده و بیش از 0.7 million ton از این مواد در این صنایع، در حین فرایند رنگ‌دهی، وارد پساب می‌شود و منجر به مشکلات زیست‌محیطی می‌گردد(۲). تاکنون، بسیاری از روش‌های متداول مانند روش‌های فیزیکی (مثل جذب)، روش بیولوژیکی، روش‌های شیمیایی (مثل کلرزنی و ازن زنی) و ترکیبی از این روش‌ها به طور وسیعی برای تصفیه پساب‌های حاوی این آلاینده‌ها استفاده شده است(۱).

فرآیندهای متداول برای تصفیه این پساب‌ها مانند جذب یا انعقاد، به اندازه کافی مؤثر نیستند چون این روش‌ها، باعث تخریب ناقص ترکیبات آلاینده می‌شوند و فقط این ترکیبات را از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌کنند؛ به علاوه، استفاده از جاذب معمولاً گران و پرهزینه است(۱). سایر فرایندهای متداول تصفیه آب مانند رسوب‌گذاری، فیلتراسیون، تکنولوژی‌های غشایی هزینه‌های عملیاتی بالای دارند و می‌توانند آلاینده‌های سمی ثانویه‌ای در اکوسیستم تولید کنند(۱). استفاده از فتوکاتالیست‌ها، به عنوان یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفت، یک تکنیک مؤثر در تخلیص آب و هوا است(۳). فتوکاتالیست با تجزیه آلاینده یا تبدیل آن به موادی که کمتر مضر هستند، در حضور نور UV و یا نوری نزدیک به طیف UV، آلاینده را از بین می‌برد. به علاوه، این فرآیند می‌تواند در فشار اتمسفری و در دمای اتاق یا نزدیک به آن مورد استفاده قرار بگیرد(۴).

در میان انواع مختلف فتوکاتالیست‌ها، TiO_2 ، به عنوان فتوکاتالیست نیمه‌هادی، در تبدیل آلاینده‌های آلی به مواد بی‌ضرر به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود(۵-۷). در TiO_2 در ZnO , CdS , Fe_2O_3 مقایسه با سایر فتوکاتالیست‌ها مانند

الکتریکی مدل Lenton). در نهایت، به منظور حذف نانوذارت TiO_2 ای که به پایه نیسیبیده، الیاف گونی پوشیده شده با TiO_2 با آب دو بار تقطیر شسته و در دمای اتاق به مدت یک شبانه روز خشک گردید.

تعیین مشخصات فتوکاتالیست ثبت شده

به منظور بررسی ساختار بلوری برای دو نمونه پودر TiO_2 ثبت شده و TiO_2 پس از فرآیند ثبت، آنالیز XRD توسط دستگاه PHILIPS PW 1140 با منبع اشعه X از نوع $\text{Cu K}\alpha$ انجام شد. کسر جرمی روتایل در هر دو نمونه با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید(۶):

$$X_R = \frac{(I_R / I_A)0.79}{1 + (I_R / I_A)0.79}$$

که در آن X_R جزء جرمی فاز کریستالی روتایل و I_A و I_R شدت بازتابش اشعه ایکس برای فاز کریستالی آناتاز (در $2\theta = 25.4^\circ$) و روتایل (در $2\theta = 27.5^\circ$) است. همچنین اندازه دانه‌های کریستال، از روی پهنای برآمدگی‌های متناظر در منحنی XRD از رابطه Scherrer محاسبه شد(۶). به علاوه، مورفولوژی سطح نمونه‌ها (الیاف گونی قبل و پس از ثبت) توسط آنالیز SEM با استفاده از-BAL-TEC SCDOOS مورد بررسی قرار گرفته است. مساحت سطح پایه قبل و پس از ثبت، به وسیله ایزوترم جذب و دفع نیتروژن در دمای K ۷۷ به روش BET و با استفاده از Micromeritics ASAP ۲۰۰۰، Micromeritics, USA مشخص گردید.

بررسی فعالیت فتوکاتالیستی

به منظور انجام واکنش تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ در سیستم ثبت شده، از یک ظرف مستطیلی پیریکس ($250\text{ mm} \times 250\text{ mm} \times 250\text{ mm}$) به صورت ناپیوسته به عنوان راکتور استفاده شد. از ۴ لامپ UV-A Philips, ۹W, $31250 - 25000\text{ cm}^{-1}$ استفاده گردید. شدت تابش هر یک از لامپ‌ها، حدوداً $1/8\text{ mW/cm}^2$ است. شدت تابش UV توسط تشعشع سنج UV (UVA ۳۶۵ Lutron) اندازه گرفته شد. فاصله لامپ‌ها تا سطح بستر ثبت شده 50 mm است. فرایند تحریب در دمای 180°C توسط 25 mL از محلول آبی رنگ اسیدی

دی اکسید تیتانیوم در تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶، مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده

در این بررسی، از رنگ اسیدی سیاه ۲۶ (Mw = ۶۹۷ g/mol)، تهیه شده از شرکت Sarturis، به عنوان رنگ‌زا استفاده گردیده است. نمک‌های مورد استفاده و همچنین H_2O_2 از شرکت Merck تهیه شده‌اند. کاتالیست مورد استفاده از شرکت AEROXIDE TiO_2 P25 (اندازه متوسط ذرات حدوداً ۲۱ nm، درصد خلوص بالای ۹۸ و نسبت آناتاز به روتایل آن ۸۰ به ۲۰) است که از شرکت Evonik آلمان خریداری گردیده است.

ثبت نانوذرات دی اکسید تیتانیوم بر روی الیاف گونی ۵ g دی اکسید تیتانیوم وزن شده (ترازو مدل Sarturis) و به ۱۸۰ mL اتانول اضافه و به شدت همزده شد تا سوسپانسیونی از مخلوط تهیه شود (همزن MR ۳۰۰۱K Heidolph). پس از گذشت نیم ساعت از همزدن مخلوط، از نیتریک اسید رقیق جهت اتحلال بهتر و ایجاد مخلوط یکنواخت‌تر استفاده گردید. بدین منظور ۳ mL نیتریک اسید با pH=۳ به محلول اضافه شد و سوسپانسیون حاصله به مدت ۱۰ min در حمام التراسونیک (LABORETTE ۱۷) همزده شد. این روش آماده‌سازی، اساساً توسط گروهی از محققان در مرکز تحقیقات انرژی هلند ارائه شده و روش مناسبی برای تهیه سوسپانسیون TiO_2 جهت ثبت بر روی پایه‌های فیبر مانند گزارش شده است(۱۶).

در این بررسی، از الیاف گونی به عنوان پایه برای ثبت نانوذرات دی اکسید تیتانیوم استفاده شد. قطعه‌ای از الیاف گونی در ابعاد $3\text{ mm} \times 250\text{ mm} \times 250\text{ mm}$ توسط آب دو بار تقطیر (DI) و استون کاملاً شسته شد تا هیچ گونه آلودگی بر روی آن باقی نماند. سپس گونی برای مدت زمان مشخص درون محلول دوغابی TiO_2 غوطه‌ور گردید. پس از خشک شدن نمونه پوشیده شده با TiO_2 در دمای اتاق به مدت یک شبانه‌روز، محصول حاصله به مدت ۱ h در دمای 180°C با سرعت گرمایش / سرمایش 4 C/min گردید (کوره

ثبت شده یعنی به اندازه $0/2 \text{ g/L}$ استفاده شد. به علاوه امکان استفاده مجدد از فتوکاتالیست ثبت شده نیز بررسی گردید. برای این منظور، فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 ثبت شده، پس از گذشت ۴ سیکل متواالی 70 min ارزیابی شد. به منظور ارزیابی تبدیل رنگ به موادمعدنی در حین تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اصلی، از روش بررسی مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) استفاده گردید. برای اندازه گیری COD از ویال مخصوص Merck استفاده شد و پس از گذشت 2h از عملیات هضم در راکتور با دمای 148°C ، مقدار COD با استفاده از اسپکتروفوتومتر اندازه گرفته شد. میزان COD حذف شده با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید(۱۷).

$$\text{COD} = (\text{COD}_0 - \text{COD}_t) / \text{COD}_0$$

اکسیژن شیمیایی خواهی اولیه محلول و COD اکسیژن شیمیایی خواهی محلول پس از گذشت مدت زمان مشخص است. به منظور اطمینان از صحت داده‌ها، آزمایشات در هر مرحله ۳ بار تکرار گردید و متوسط نتایج به دست آمده ارائه شد.

یافته‌ها

نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس نانو ذرات TiO_2 پودری و TiO_2 ثبت شده بر روی الیاف گونی در شکل ۱ نشان شده است. به علاوه، نتایج حاصل از محاسبات پارامترهای ساختاری، در جدول ۱ آورده شده است. با مقایسه اندازه کریستال و درصد آناتاز در نمونه TiO_2 پودری و نمونه ثبت شده می‌توان دریافت که فرآیند ثبت، تأثیر قابل توجهی در تغییر مشخصات ساختاری فتوکاتالیست نداشته است. به علاوه نتایج مربوط به مساحت سطح نشان می‌دهد که سطح الیاف گونی قبل و پس از ثبت به ترتیب $1/1123 \text{ m}^2/\text{g}$ و $4/909$ است.

جدول ۱: نتایج آنالیز ساختاری نمونه‌های کاتالیستی حاصل از نتایج XRD

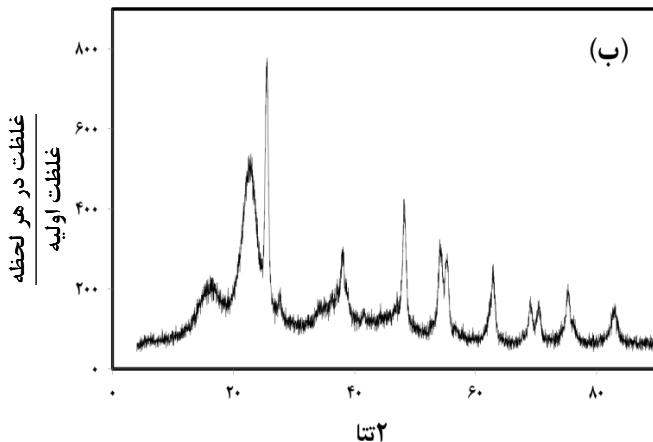
نمونه	درصد وزنی آناتاز در نمونه	اندازه بلور (nm)
پودر TiO_2 ثبت نشده	۸۸/۵۴	۲۹
ثبت شده روی الیاف گونی	۸۵/۳	۳۲

۲ نشان داده شده است. تصاویر SEM الیاف گونی، شکل ۲ (الف)، ذرات میله‌ای شکل با سطحی صیقلی را نشان

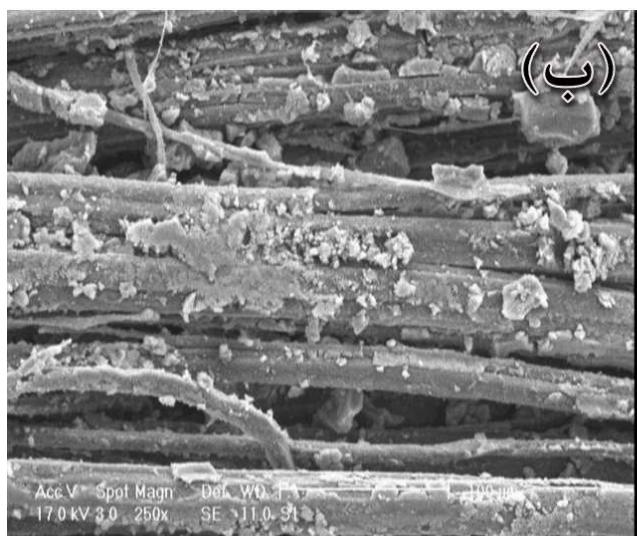
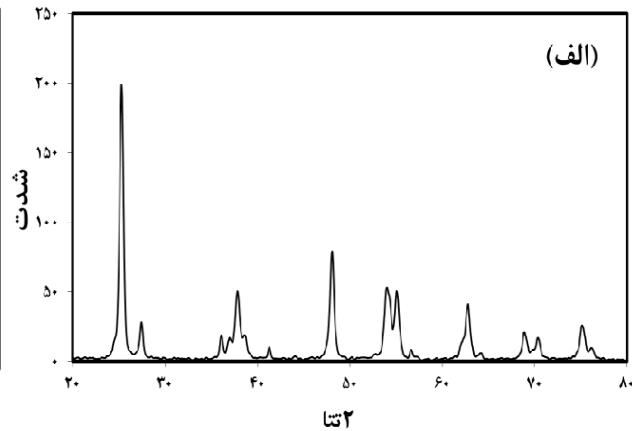
سیاه ۲۶ با غلاظت اولیه 50 ppm صورت گرفت. جهت تأمین هوای مورد نیاز برای هوادهی و همچنین همزدن محلول‌ها، از دو پمپ هوا (Hailea Aquarium, ACO-۵۵۰۴) با دبی 1 L/min استفاده شد. هر گونه اثر حرارتی ناشی از لامپ‌ها توسط فن تعبیه شده در راکتور، کترل می‌گردد. به منظور بررسی اثر pH محلول بر تجزیه فتوکاتالیستی رنگ، pH توسط اسیدینتیک و یا سود $0/1 \text{ M}$ تغییر داده شد (Martini, MI56 pH متر با مدل Black ۲۶ mg/L در محدوده $0/20/8$). به منظور بررسی اثر غلاظت آب اکسیژن بر تجزیه Acid NaCl , Na_2SO_4 و NaHCO_3 با غلاظت $1/5 \text{ mM}$ استفاده گردید تا اثر آنیون‌ها بر سرعت تجزیه رنگ اسیدی سیاه بررسی گردد. نمونه‌ها، از یک محل ثابت و در فواصل زمانی مشخص برداشته شدند. به منظور تعیین مقدار رنگ حذف شده، ابتدا نمونه‌های جمع‌آوری شده فیلتر ($0/22 \text{ um}$, BIOFIL), شده و سپس مورد آنالیز قرار گرفتند. بدین منظور، از دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-vis Varian Carry ۵۰ conc استفاده گردید. مقدار ماکریم جذب برای رنگ اسیدی سیاه ۲۶ در محدوده نور مرئی در طول موج 550 nm است. به علاوه، به منظور بررسی اثر نانو ذرات ثبت شده روی الیاف گونی، تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ در ۴ سیستم مختلف با یکدیگر مقایسه شدند: (الف) الیاف گونی با تابش نور UV (ب) TiO_2 ثبت شده بدون تابش نور UV، (ج) TiO_2 دوغابی با تابش نور UV و (د) TiO_2 ثبت شده با تابش نور UV در هر ۴ سیستم، از محلول رنگ با غلاظت اولیه $0/528 \text{ mg/L}$ استفاده pH خشی و آب اکسیژن با غلاظت $0/20/8 \text{ mg/L}$ در سیستم TiO_2 گردید. در سیستم سوسپانسیون از وزن معادل 2g در سیستم

نتایج میکروسکوپ الکترونی رویشی الیاف گونی و نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم ثبت شده بر روی پایه در شکل

ساختاری مشابه با الیاف گونی بدون حضور نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم دارد و ساختار فیر مانند پایه همچنان حفظ شده است.



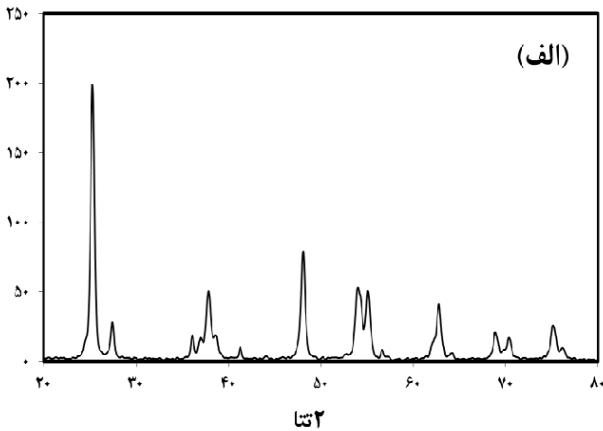
شکل ۱: (الف) آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه پودر قبل از ثبیت ، (ب) فتوکاتالیست ثبیت شده روی الیاف گونی



شکل ۲: (الف) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الیاف گونی (ب) الیاف گونی پس از ثبیت

در بخش‌های بعدی صحت این فرض به اثبات خواهد رسید. از آنجا که محدوده تغییرات مرتبه واکنش‌های فتوکاتالیستی بسیار محدود و مشخص است، از روش انترگال‌گیری برای تعیین مرتبه واکنش در این مرحله استفاده شد. در این روش، پس از انترگال‌گیری از معادله حدسی سرعت، خطی بودن تابع معینی از غلظت بر حسب زمان بر اساس روش ترسیمی بررسی می‌گردد. در صورت خطی بودن، مرتبه حدس زده شده برای واکنش صحیح است. در غیراین صورت مرتبه دیگری برای

می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۲ (ب) دیده می‌شود، با وجود اینکه پوششی از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم روی سطح الیاف تشکیل شده است، اما سیستم ثبیت شده



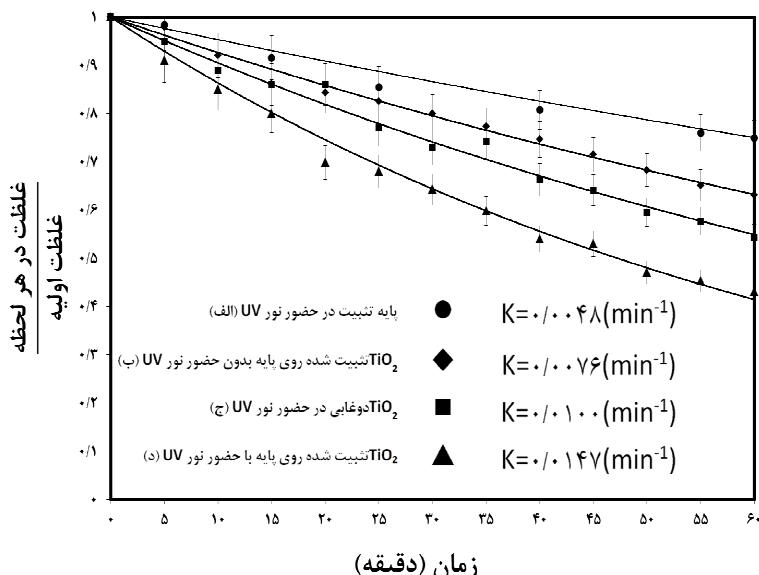
به منظور ارزیابی فعالیت فتوکاتالیستی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ثبیت شده بر روی الیاف گونی، Φ فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ با یکدیگر مقایسه می‌شوند: (الف) الیاف گونی با تابش نور UV، (ب) ثبیت شده بدون تابش نور UV، (ج) TiO₂ دوغابی با تابش نور UV و (د) TiO₂ ثبیت شده با تابش نور UV. نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. لازم بذکر است که رنگ‌زدایی رنگ اسیدی سیاه ۲۶، به صورت واکنش مرتبه اول در نظر گرفته شده است که

به حد اشیاع خود می‌رسد و غلظت رنگ کاهش چندانی پیدا نمی‌کند. این نشان می‌دهد که الیاف گونی فعالیت فتوکاتالیستی ندارد و تجزیه رنگ در این مدت زمان، می‌تواند به دلیل تابش نور UV و حضور H_2O_2 باشد.

دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر روی الیاف گونی بدون تابش نور UV، نیز فعالیت فتوکاتالیستی اندکی را نشان می‌دهد (شکل ۳ (ب)). میزان جذب رنگ در این حالت، بیشتر از حالت (الف) است.

سرعت واکنش حدس زده شده و بررسی می‌گردد. در این مرحله، داده‌های آزمایشگاهی با معادلات محتمل سرعت (مرتبه اول یا مرتبه صفر) مورد ارزیابی قرار گرفته و در این میان، واکنش مرتبه اول بیشترین هم‌خوانی را با داده‌ها داشتند. هرچند این نتیجه‌گیری با توجه به نوع رنگ‌زا و سایر مقالات قابل انتظار بود.

نتایج تجربی نشان می‌دهد که جذب رنگ اسیدی بر روی UV، الیاف گونی، پس از گذشت ۶۰ min از زمان تابش نور UV،

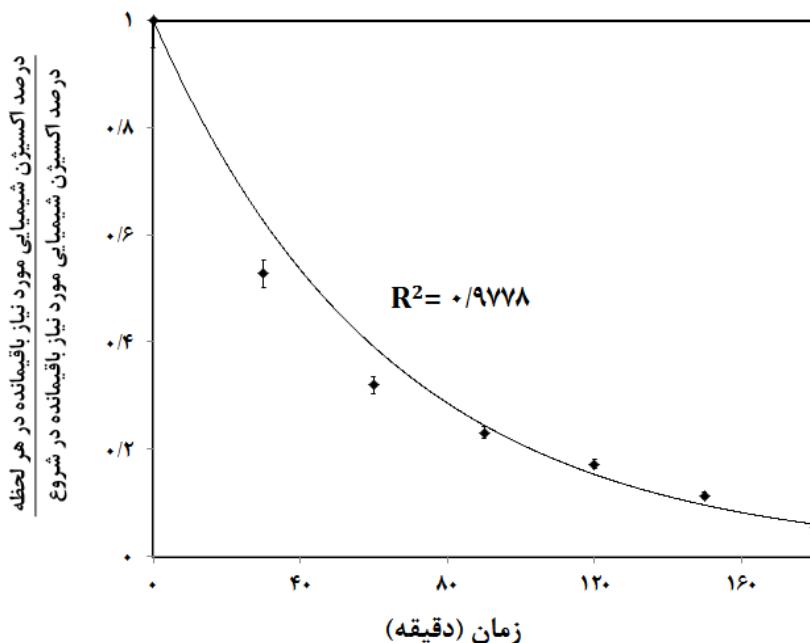


شکل ۳: اثر فتوکاتالیست روی سرعت تجزیه رنگ اسیدی سیاه ۲۶ برای (الف) الیاف گونی با تابش نور UV. (ب) دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت شده بدون تابش نور UV، (ج) دی‌اکسید تیتانیوم دوغایی با تابش UV و (د) دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت شده با تابش نور UV (غلظت اولیه رنگ: ۵۰ ppm آب اکسیژن: 6.0528 mg/L و pH: ۶ و غلظت آئیون: 0.0 mM)

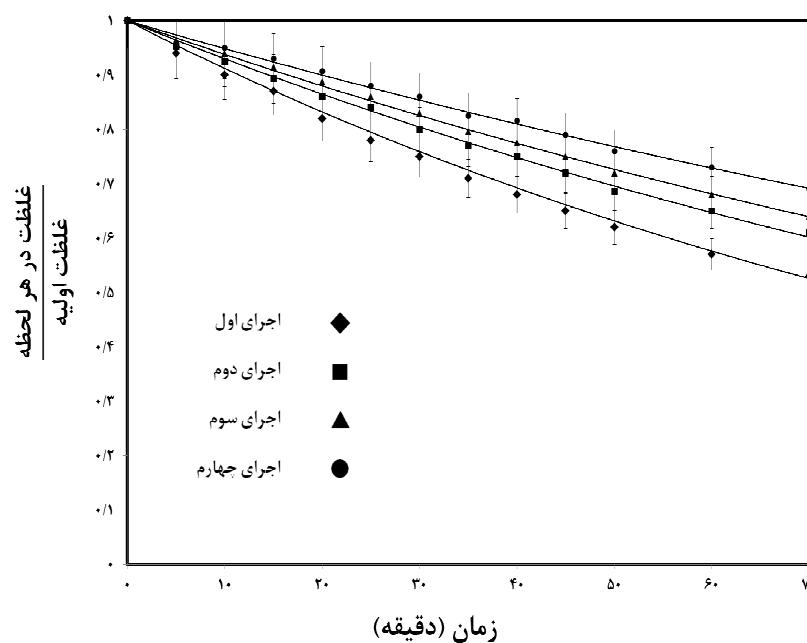
نشان می‌دهد که پس از گذشت ۳ h از مدت زمان تابش، تقریباً ۹۴٪ اکسیژن مورد نیاز شیمیایی محلول کاهش می‌یابد. به منظور بررسی امکان استفاده مجدد از فتوکاتالیست تثبیت شده، تجزیه فتوکاتالیستی رنگ پس از گذشت چهار سیکل ۷۰ min ارزیابی شد (شکل ۵). یافته‌ها نشان می‌دهد که فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 تثبیت شده روی الیاف گونی در پایان سیکل چهارم به اندازه ۷۷٪ مقدار اولیه‌اش باقی می‌ماند.

با توجه به شکل ۳ (ج) و (د)، میزان رنگ باقیمانده در سیستم تثبیت شده پس از گذشت ۱ h تقریباً ۴۰٪ و در سیستم دوغایی ۵۴٪ از غلظت اولیه رنگ است که به معنای درصد حذف بیشتر آلاینده در حالت تثبیت شده نسبت به حالت دوغایی است.

نتایج آنالیز اکسیژن مورد نیاز شیمیایی به منظور بررسی تجزیه رنگ و واسطه‌های حاصله در شکل ۴ آورده شده است. نتایج



شکل ۴: حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی محلول در طی تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶
(غلظت رنگ pH.ppm^{۰/۰۵۲۸} mg/L، H_۲O_۲: pH.ppm^{۰/۰۵۲۸} mM و غلظت آنیون:)



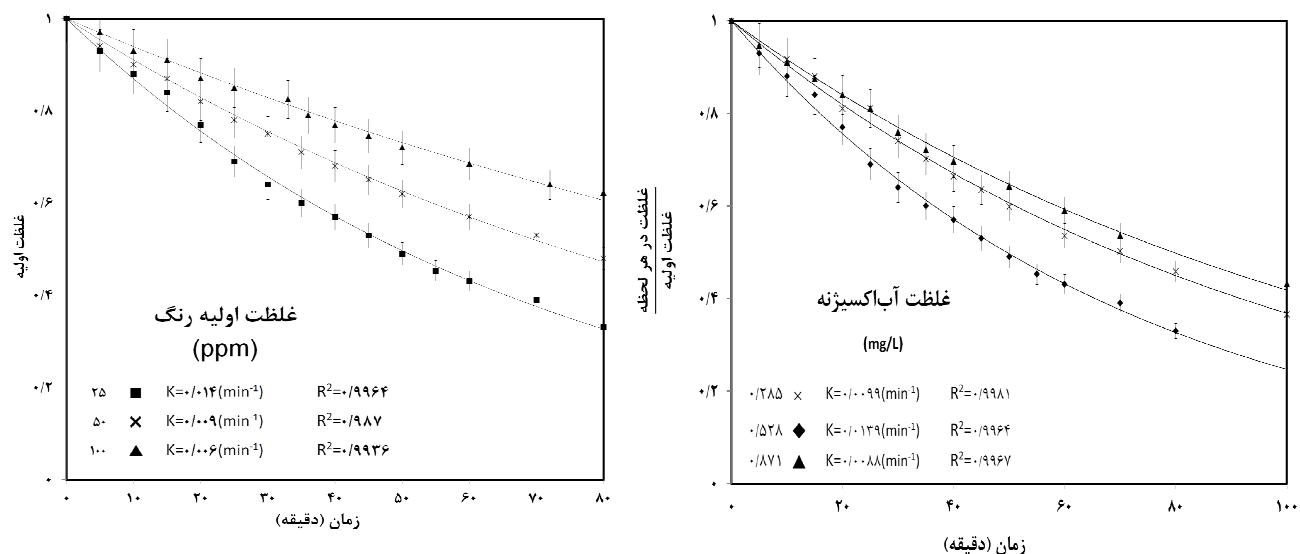
شکل ۵: عملکرد فتوکاتالیستی سیکلی نانو ذرات TiO_۲ ثابت شده روی الیاف گونی برای تجزیه رنگ اسیدی سیاه ۲۶
(غلظت رنگ pH.ppm^{۰/۰۵۲۸} mg/L، H_۲O_۲: pH.ppm^{۰/۰۵۲۸} mM و غلظت آنیون:)

کاهش می‌یابد. بر این اساس، مقدار بهینه غلظت رنگ، 25 ppm گزارش می‌شود. به علاوه، نتایج نشان می‌دهد که با تغییر غلظت اولیه رنگ اسیدی سیاه، 26 ، سرعت تجزیه رنگ نسبت به زمان در سیستم ثبیت شده به صورت نمایی تغییر می‌کند. ضرایب تصحیح (R^2) در تمامی شرایط بزرگ‌تر از 0.98 است، بنابراین فرضیه واکنش مرتبه اول در مورد تجزیه این رنگ اسیدی در سیستم ثبیت شده منطقی است.

در این بررسی اثر حضور چهار نمک، NaCl , Na_2SO_4 , K_2CO_3 و NaHCO_3 بر سرعت تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه 26 در سیستم ثبیت شده مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل 6 (ج) مشاهده می‌شود، تأثیر آنیون‌ها در کاهش فعالیت فتوکاتالیست برای تجزیه رنگ اسیدی سیاه 26 به صورت زیر است:



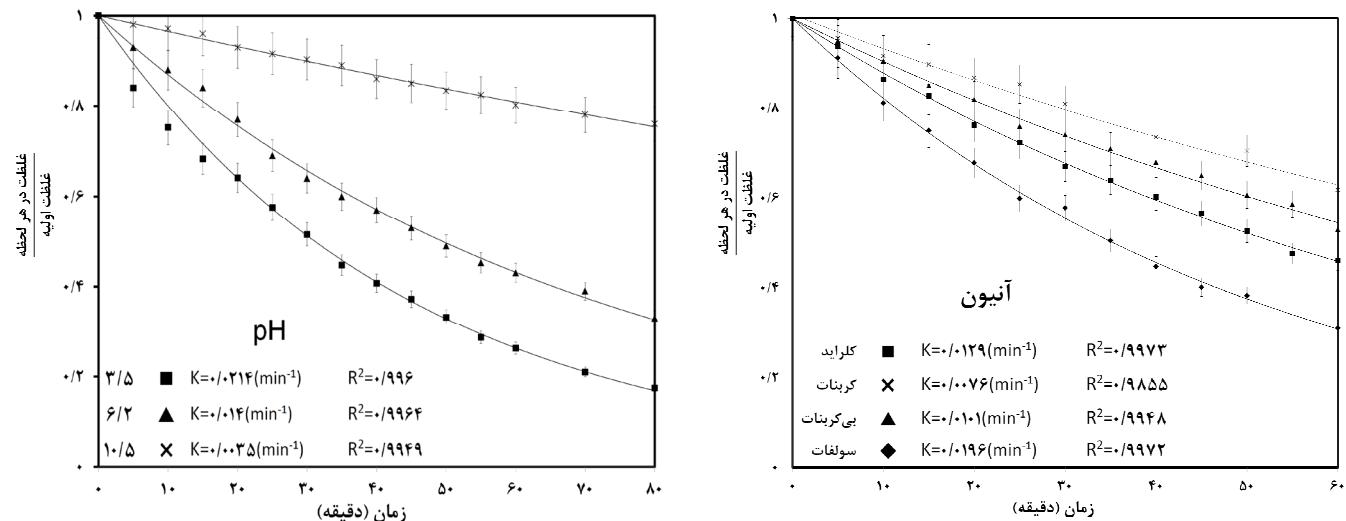
شکل 6 (الف)، میزان رنگ‌زدایی رنگ اسیدی سیاه 26 را براساس مدت زمان تابش برای غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن توسط فتوکاتالیست ثبیت شده همراه با مقادیر ثوابت سرعت واکنش (k) و همچنین ضریب تصحیح (R^2) نشان می‌دهد. همان‌گونه که نتایج شکل 6 (الف) نشان می‌دهد، با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از 0.028 mg/L تا 0.528 mg/L سرعت تجزیه رنگ افزایش می‌یابد. به هر حال، با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن بالاتر از 0.528 mg/L ، کاهش در سرعت تجزیه رنگ مشاهده می‌شود. در شکل 6 (ب)، تجزیه رنگ اسیدی سیاه 26 توسط TiO_2 ثبیت شده بر روی الیاف گونی با غلظت‌های مختلف از رنگ‌زا به صورت تابعی از مدت زمان تابش، به همراه ثوابت سرعت واکنش و همچنین ضرایب تصحیح (R^2) نشان داده شده است. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد با افزایش غلظت رنگ اسیدی سرعت تجزیه رنگ



(ب) رنگ‌زدایی رنگ اسیدی سیاه 26 توسط TiO_2 ثبیت شده برای مقادیر مختلف رنگزا (H_2O_2 : 0.028 mg/L , $\text{pH}: 5.0$) و غلظت آنیون: $(0 \text{ mM}$)

(الف) رنگ‌زدایی رنگ اسیدی سیاه 26 توسط TiO_2 ثبیت شده بر روی الیاف گونی در حضور مقادیر مختلف پراکسید هیدروژن (غلظت رنگ H_2O_2 : 5.0 ppm) و غلظت آنیون: (0 mM)

شکل 6 : اثر مقادیر مختلف آب اکسیژنه، رنگزا، pH و آنیون‌ها روی تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه 26



(د) اثر تغییر pH بر تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ توسط TiO_2 تثبیت شده روی الیاف گونی (غلظت رنگ اسیدی سیاه ۲۶ ppm ۵۰ mg/L) و غلظت آنیون: $0.05\text{M} \text{H}_2\text{O}_2$ و pH: ۰/۵۲۸

ادامه شکل ۶: اثر مقادیر مختلف آب اکسیژنه، رنگزا، pH و آنیون‌ها روی تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶

مساحت سطح کاتالیست پس از تثبیت نیز نشان می‌دهد که می‌توان از نمونه تثبیت شده خواص فتوکاتالیستی قابل قبولی انتظار داشت. با توجه به نتایج SEM و حفظ ساختار فیبرمانند، پایه پس از تثبیت نیز می‌توان انتظار داشت که این ساختار، می‌تواند امکان نفوذ نور UV را به فتوکاتالیست TiO_2 فراهم سازد. تحقیقات نشان می‌دهد که در مواد فیبری در مقایسه با پایه‌های گرانوله، دسترسی TiO_2 به نور افزایش می‌یابد به دلیل آن که بخش اعظمی از ذرات TiO_2 در سطح بارگذاری شده و در منافذ محبوب نمی‌شوند (۱۵).

- مقایسه تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ در سیستم دوغابی و تثبیت شده

به منظور ارزیابی فعالیت فتوکاتالیستی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر روی الیاف گونی، TiO_2 فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ با یکدیگر مقایسه شدند.

در شکل ۶ (د) اثر تغییر pH بر تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی TiO_2 تثبیت شده نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش pH، میزان رنگ‌زدایی کاهش می‌یابد.

بحث

- تعیین مشخصات کاتالیست تثبیت شده

مشخصات ساختار بلوری کاتالیست تثبیت شده با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج XRD نشان داد که خواص ساختاری نانو ذرات TiO_2 پودری و تثبیت شده تفاوت چندانی ندارد و تفاوت اندکی که در نتایج پراش اشعه ایکس بین دو نمونه دیده می‌شود، می‌تواند به دلیل حضور پایه باشد؛ بنابراین انتظار می‌رود که نمونه تثبیت شده خواص کاتالیستی مشابه با نمونه پودری ارائه دهد. افزایش

- بررسی اثر پارامترهای عملیاتی بر تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ در سیستم تشییت شده
اثر پراکسید هیدروژن

همان‌گونه که نتایج شکل ۶ (الف) نشان می‌دهد، با افزایش پراکسید هیدروژن، سرعت تجزیه رنگ افزایش و سپس کاهش می‌یابد. اثر مثبت H_2O_2 را می‌توان به تجزیه پراکسید هیدروژن و افزایش تولید اکسیژن $H_2O_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O_2 + OH^- + OH^+$ مربوط کرد. به علاوه، پراکسید هیدروژن می‌تواند به عنوان یک منبع از رادیکال‌های هیدروکسیل عمل کند، آلینده توسط رادیکال هیدروکسیل، باعث بهبود حذف آلینده می‌شود. در غلاظت‌های بالا، پراکسید هیدروژن به عنوان یک عامل مزاحم که از بین برنده رادیکال هیدروکسیل است، عمل خواهد کرد (۲۱).

اثر غلاظت اولیه رنگ اسیدی سیاه ۲۶

همان‌گونه که نتایج شکل ۶ (ب) نشان می‌دهد، سرعت تجزیه رنگ با افزایش غلاظت رنگ اسیدی کاهش می‌یابد. این مسئله به دلیل افزایش غلاظت واسطه‌های حاصل از تجزیه رنگ‌ها و رقابت آنها با رنگ‌های اصلی برای جذب فوتون است (۱۹). به علاوه، با افزایش غلاظت آلینده و واسطه‌های حاصل از تجزیه آلینده، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل‌ها برای اکسیداسیون آلینده کاهش می‌یابد (۱۹). همچنین افزایش غلاظت رنگ در محلول، موجب کاهش دستری سطوح فعال کاتالیست به نور می‌گردد. در واقع حضور مولکول‌های رنگ، باعث پراکنده شدن نور شده که به نوبه خود با کاهش فعالیت کاتالیست و در نتیجه کاهش میزان حذف رنگ همراه است.

اثر آنیون

از آنجا که احتمال حضور یون‌های معدنی حل شده در پساب‌های صنایع رنگ وجود دارد، به منظور استفاده کاربردی و عملی از فرآیند فتوکاتالیستی TiO_2 برای تصفیه پساب، فهم اصول کلی اثر آنیون روی عملکرد فتوکاتالیستی از اهمیت خاصی برخوردار است (۱). این مواد ممکن است با سایر گونه‌ها برای رسیدن به سایت‌های فعال روی سطح TiO_2 رقابت کنند و یا این که باعث غیرفعال شدن فتوکاتالیست شوند (۲۲). همان‌گونه که در شکل ۶ (ج) مشاهده می‌شود، آنیون‌ها با توجه به قدرت

با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل ۳ (الف) و (ب)، میزان حذف رنگ توسط TiO_2 تشییت شده روی الیاف گونی در مقایسه با الیاف گونی بدون کاتالیست بیشتر است که این نتیجه را می‌توان به حضور دی‌اکسید تیتانیوم ته نشین شده روی سطح الیاف نسبت داد. با بررسی نتایج شکل ۳ (ج) و (د) و مقایسه آن با نتایج شکل ۳ (ب) و بالاتر بودن مقدار حذف رنگ در سیستم کاتالیستی تحت تابش نور UV در مقایسه با سیستم بدون حضور نور UV، مشخص می‌شود که تجزیه فتوکاتالیستی نسبت به جذب، سه‌هم عمدت‌های در رنگ‌زدایی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ دارد. به علاوه، مقایسه نتایج مربوط به حذف رنگ در سیستم تشییت شده و سوسپانس شده نیز بهبود نفوذ نور در سیستم تشییت شده را تأیید می‌کند. در سیستم تشییت شده، لایه نازک‌تری از سیال روی سطح فتوکاتالیست وجود دارد، بنابراین عمق نفوذ نور در سیستم تشییت شده کاهش می‌یابد. به علاوه، پراکنده شدن نور توسط ذرات TiO_2 کمتر است (۱۸-۲۰).

- بررسی عملکرد فتوکاتالیستی TiO_2 تشییت شده روی الیاف گونی توسط COD

با توجه به اینکه در حین تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶، واسطه‌های آلی مختلفی تولید می‌شود، بنابراین تجزیه رنگ باید بر اساس تجزیه رنگ اصلی و واسطه‌های حاصله ارزیابی شود. بدین منظور، از آنالیز مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، استفاده شد. نتایج شکل ۴ و کاهش ۹۴٪ اکسیژن‌خواهی در حین تجزیه کاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶، نشان‌دهنده قابلیت TiO_2 تشییت شده روی الیاف گونی در تجزیه بخش اعظمی از ترکیبات آلی موجود در محلول رنگ است.

- بررسی امکان استفاده مجدد از فتوکاتالیست TiO_2 تشییت شده روی الیاف گونی

باقي ماندن فعالیت فتوکاتالیستی به اندازه ۷۷٪ مقدار اولیه آن پس از گذشت ۲۸۰ min، نشان‌دهنده چسبندگی خوب ذرات TiO_2 به سطح الیاف باشد که پس از مدت طولانی (۲۸۰ min) نیز از سطح آن به راحتی جدا نمی‌شود. به طور کلی، این نتایج نشان می‌دهد که امکان استفاده مجدد از TiO_2 تشییت شده روی الیاف گونی در تصفیه آب آلوده وجود دارد.

۶۰٪ و بیش از میزان حذف رنگ توسط سیستم دوغایی (۴۶٪) است.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از شرکت Evonik Degussa Iran که با تهیه نانو ذرات دی اکسید تیتانیم از این تحقیق حمایت کردند، سپاسگزاری می گردد.

اکسیدکنندگی شان روی فعالیت فتوکاتالیستی اثر گذار هستند. در واقع، اثر آنیون را می توان به این صورت تفسیر نمود که با توجه به قدرت اکسیدکنندگی آنیون، آنیون به عنوان گیرنده رادیکال هیدروکسیل TiO_2 عمل می کند و آنیون جایگزین شده روی سطح فتوکاتالیست، باعث افزایش سرعت بازترکیب زوج الکترون - حفره می شود(۱).

اثر pH

به دلیل اینکه پساب خروجی می تواند در حالت های مختلفی از نظر pH وجود داشته باشد، سه محدوده pH در نظر گرفته می شود. pH اسیدی، pH خنثی و pH بازی. در pH های کمتر از ۶/۲۵ (نقطه ZPC دی اکسید تیتانیم (۲۳، ۲۴)، سطح TiO_2 دارای بار مثبت می شود که نتیجه آن افزایش جذب مولکول های آنیونی رنگ بر روی سطح کاتالیست و در نتیجه افزایش میزان تخریب خواهد بود. با افزایش pH، تعداد سایتها با بار منفی افزایش می یابد. از آنجا که سایتها منفی روی سطح فتوکاتالیست نمی توانند در جذب آنیون های رنگی مؤثر باشند، در نتیجه افزایش pH با کاهش توانایی تخریب و رنگ بری فتوکاتالیست همراه خواهد بود(۲۱). به علاوه، گزارش شده که تغییر pH در حوالی نقطه ZPC باعث به هم چسبیدن ذرات کاتالیست و در نتیجه تهشیش شدن ذرات می شود. این ته نشینی کاهش بازده حذف را در پی خواهد داشت(۲۵).

نتیجه گیری

تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه، با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ثبت شده روی الیاف گونی مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج XRD، بر اثر فرآیند ثبت، تغییری در ساختار فتوکاتالیست ثبت شده در مقایسه با TiO_2 پودری حاصل نگردید. نتایج SEM تشکیل ذرات TiO_2 را بر روی الیاف گونی تأیید می کند. آنالیز COD نشان می دهد که نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ثبت شده روی الیاف گونی، ۹۴٪ ترکیبات آلی موجود در محلول را پس از گذشت ۳h از تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی تخریب می کند. نتایج حاصل از اسپکتروفوتومتری نشان می دهد که میزان رنگ بری رنگ اسیدی توسط TiO_2 ثبت شده پس از گذشت ۱h، تقریبا

منابع

1. Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*. 2010;44(10):2997-3027.
2. Rajeshwar K, Osugi ME, Chanmanee W, Chenthamarakshan CR, Zanoni MVB, Kajitvichyanukul P, et al. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2008;9(4):171-92.
3. Dehghani Fard E, Jonidi Jafari A, Rezae Kalantari R, Gholami M, Esrafil A. Photocatalytic removal of aniline from synthetic wastewater using ZnO nanoparticle under ultraviolet irradiation. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012;5(3):183-94 (in Persian).
4. Jantawasu P, Sreethawong T, Chavadej S. Photocatalytic activity of nanocrystalline mesoporous-assembled TiO₂ photocatalyst for degradation of methyl orange monoazo dye in aqueous wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2009;155(1-2):223-33.
5. Hemmati BS, Nasseri S, Nabizadeh R, Mahvi AH, Javadi AH. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Fe(III)-doped TiO₂/UV process. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;3(4):369-80 (in Persian).
6. Vaez M, Zarringhalam Moghaddam A, Mahmoodi NM, Alijani S. Decolorization and degradation of acid dye with immobilized titania nanoparticles. *Process Safety and Environmental Protection*. 2012;90(1):56-64.
7. Vaez M, Zarringhalam Moghaddam A, Alijani S. Optimization and modeling of photocatalytic degradation of azo dye using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design with immobilized titania nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012;51(11):4199-207.
8. López-Muñoz M-J, Grieken RV, Aguado J, Marugán J. Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: Structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts. *Catalysis Today*. 2005;101(3-4):307-14.
9. Belhekar AA, Awate SV, Anand R. Photocatalytic activity of titania modified mesoporous silica for pollution control. *Catalysis Communications*. 2002;3(10):453-58.
10. Shan AY, Ghazi TIM, Rashid SA. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General*. 2010;389(1-2):1-8.
11. Khodadadi A, Ganjidoust H, Ijad panah H. Treatment and kinetic of synthetic wastewater containing B-naphthol by Nano titanium oxide coated on activated carbon. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012;4(4):401-10 (in Persian).
12. Yang H, Deng Y, Du C. Synthesis and optical properties of mesoporous MCM-41 containing doped TiO₂ nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009;339(1-3):111-17.
13. Subrahmanyam M, Boule P, Durga Kumari V, Naveen Kumar D, Sancelme M, Rachel A. Pumice stone supported titanium dioxide for removal of pathogen in drinking water and recalcitrant in wastewater. *Solar Energy*. 2008;82(12):1099-106.
14. Vargová M, Plesch G, Vogt U F, Zahoran M, Gorbár M, Jesenák K. TiO₂ thick films supported on reticulated macroporous Al₂O₃ foams and their photoactivity in phenol mineralization. *Applied Surface Science*. 2011;257(10):4678-84.
15. Yao S, Li J, Shi Z. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on activated carbon fiber and its photodegradation performance for organic pollutants. *Particuology*. 2010;8(3):272-78.
16. Hosseini SN, Borghei SM, Vossoughi M, Taghavinia N. Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;74(1-2):53-62.
17. Vahdat A, Bahrami SH, Arami M, Motahari A. Decomposition and decoloration of a direct dye by electron beam radiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 2010;79(1):33-35.
18. Damodar RA, Jagannathan K, Swaminathan T. Decolourization of reactive dyes by thin film immobilized surface photoreactor using solar irradiation.

- Solar Energy. 2007;81(1):1-7.
19. Damodar RA, Swaminathan T. Performance evaluation of a continuous flow immobilized rotating tube photocatalytic reactor (IRTPR) immobilized with TiO₂ catalyst for azo dye degradation. Chemical Engineering Journal. 2008;144(1):59-66.
20. Parra S, Elena Stanca S, Guasaquillo I, Ravindranathan Thampi K. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. Applied Catalysis B: Environmental. 2004;51(2):107-16.
21. So CM, Cheng MY, Yu JC, Wong PK. Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. Chemosphere. 2002;46(6):905-12.
22. Konstantinou IK, Albanis TA. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. Applied Catalysis B: Environmental. 2004;49(1):1-14.
23. Kaur S, Singh V. TiO₂ mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. Journal of Hazardous Materials. 2007;141(1):230-36.
24. Li XZ, Li FB, Yang CL, Ge WK. Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2001;141(2-3):209-17.
25. Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Catalysis Today. 2009;147(1):1-59.

Comparative Study on the Photodegradation of Acid Black 26 from Synthetic Wastewater using Slurry and Immobilized TiO₂ on the Sackcloth Fiber

Alijani Somayeh¹, Vaez Mohammad¹, *Zaringhalam Moghadam Abdolsamad¹

Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Received: 6 December 2012 ; Accepted: 3 Mars 2013

ABSTRACT

Background and Objectives: The development a low-cost and high efficiency water treatment technology to decolorize the organic dye effluents is desirable due to overwhelming discharge of organic synthetic dyes into the natural water cycle during the dying process. In this study, the decolorization of Acid Black 26, as the model organic contaminant, was investigated using immobilized nano-sized TiO₂ particles as the photocatalyst.

Material and Methods: Sackcloth fiber was used as a support to immobilize TiO₂ nanoparticles. The structural properties of the immobilized photocatalysts were characterized by XRD and SEM. UV-Vis absorption spectroscopy and the measurement of the chemical oxygen demand (COD) were also used for the process performance studies. Moreover, we investigated the effects of the oxidant H₂O₂, initial dye concentration, the presence of anion and pH on the photocatalytic degradation efficiency.

Results: The XRD results did not show significant changes in the structure of TiO₂ as a consequence of the immobilization procedure. The formation of titania crystallites in the sackcloth fiber was confirmed by SEM. Experimental results showed that after 60 min, the degradation percentage of Acid Black 26 with the immobilized TiO₂ particles was about 60%, which was higher than that with TiO₂ slurry. Based on the COD results, after 3 h, the TiO₂-coated sackcloth fiber effectively decomposed 94% of the organic compounds presenting in dye solution during the degradation of Acid Black 26.

Conclusion: The titania nanoparticles immobilized on the sackcloth fiber can be used as an effective and environmental friendly photocatalyst in the degradation of colored wastewater.

Keywords: Synthetic Wastewater, Titania nanoparticles; Immobilized photocatalyst; Sackcloth fiber, Acid Balck 26

*Corresponding Author: zarrin@modares.ac.ir

Tel: +98 21 82883337, Fax: +98 21 82884931