

## نقش گیراندازهای الکترون در رنگ‌دایی فتوکاتالیستی آبی مستقیم ۷۱ با نانو

### ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت‌شده بر بستر سیمانی

راضیه عسگری<sup>۱</sup>، بیتا آیتی<sup>۲\*</sup>

۱. کارشناس ارشد مهندسی محیط‌زیست- دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۲. دانشیار و مدیر گروه مهندسی محیط‌زیست- دانشکده مهندسی عمران و محیط‌زیست، دانشگاه تربیت مدرس

تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۴/۹/۳

تاریخ وصول مقاله: ۱۳۹۳/۷/۱۹

#### چکیده

فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات نیمه‌رسانا باهدف تشکیل رادیکال‌های فعال شامل رادیکال غیر گزینشی هیدروکسیل برای تجزیه ساختار آلاینده مورد استفاده قرار می‌گیرد. در این روش با تابش طول‌موج مناسب و فعال شدن سطح نانو ذرات، یک جفت الکترون-حفره تشکیل می‌گردد که برای حل مشکل کوتاه بودن عمر آن، کاربرد گیراندازها پیشنهاد شده است. گیراندازها با گیر انداختن الکترون و یا حفره، ترکیب مجدد الکترون-حفره را به تعویق انداخته و واکنش اصلی را تسریع می‌کنند. همچنین با انجام مستقیم فرایند اکسیداسیون-احیا بر روی آلاینده و با از بین بردن اثر تداخلی گونه‌های فعال در محیط راندمان حذف را افزایش می‌دهند. در این تحقیق اثر دو گیرانداز الکترونی پراکسید هیدروژن و هیپوکلریت سدیم در تسریع رنگبری رنگزای آبی مستقیم ۷۱ مورد بررسی قرار گرفت. طبق نتایج، غلظت ۱۰۰ mg/L رنگزا با pH ۸ توسط ۰/۰۰۶ مولار پراکسید هیدروژن بر روی بستری با غلظت ۴۰ gr/m<sup>2</sup> از نانو ذرات TiO<sub>2</sub> رنگبری شد که تحت تابش UV-C ۹۰ W، به مدت ۲۰ دقیقه به طول انجامید. همچنین ۰/۰۱ مولار هیپوکلریت سدیم باعث کاهش زمان رنگبری ۱۰۰ mg/L رنگزا در pH ۱۱ از ۲۵۵ دقیقه به ۱۵ دقیقه تحت UV-C ۹۰ وات بر روی بستری مشابه شد.

#### کلیدواژه

پراکسید هیدروژن، هیپوکلریت سدیم، فتوکاتالیست، حذف، آبی مستقیم ۷۱.

#### ۱. سرآغاز

ذرات TiO<sub>2</sub>، این روش به عنوان یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته مبتنی بر تولید رادیکال‌های فعال از جمله O<sub>2</sub><sup>-</sup>، HO<sub>2</sub><sup>•</sup> و OH<sup>•</sup> به‌عنوان روشی مؤثر در حذف انواع آلاینده‌ها شناخته شده است (Augugliaro, et al., 2012). همچنین این ذرات به دلیل دارا بودن فاصله لایه‌ای مناسب برای تهییج شدن با طول موج نور تابیده شده و همچنین عدم سمیت، به عنوان یک ترکیب کارآمد برای استفاده در تصفیه فاضلاب‌های حاوی رنگزا استفاده می‌شود - (Kangwansupamonkon, et al., 2010). البته از عیوب این روش برای حذف آلاینده‌های سخت تجزیه‌پذیری همچون رنگزای آبی مستقیم ۷۱، نیاز به زمان طولانی تابش

رنگزای آبی مستقیم ۷۱ یک ترکیب آزویی با هشت حلقه بنزنی و سه پیوند آزویی به عنوان یک ترکیب آروماتیکی با اثرات نامطلوب مانند سرطان‌زایی، جهش‌زایی و حساسیت-زایی می‌باشد. حضور این آلاینده در فاضلاب صنایع نساجی و رنگرزی محتمل بوده و ورود آن به بدنه آب‌های سطحی و زیرزمینی باعث بروز مشکلات عدیده‌ای می‌شود که لزوم تصفیه آن به کمک روش‌های نوین با راندمان بیشتر و هزینه مناسب را ضروری می‌سازد (Chakraborty, 2010). بر اساس تحقیقات صورت گرفته درباره فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از اکسیدهای نیمه رسانا شامل نانو

تجزیه به آب و اکسیژن آلاینده ثانویه‌ای در محیط‌زیست تولید نکند (Garcia, et al., 2007; Huo, et al., 2010).

هیپوکلریت سدیم نیز به دلیل دارا بودن  $\text{OCI}^-$  الکترون دوست، به‌عنوان گیرانداز الکترون و عامل حمله‌کننده به گروه آمینی مولکول رنگزا باعث شروع و تسریع شکستن پیوند آزویی و در نتیجه رنگبری می‌گردد. رنگزاهای حاوی گروه‌های آمینی و یا گروه‌های آمینی جایگزین شده بر روی حلقه نفتالین نسبت به رنگبری به وسیله کلر مستعدتر هستند. استفاده از هیپوکلریت سدیم در مورد رنگزاهای دیسپرس<sup>۱</sup> مناسب نیست اما برای رنگزاهای اسیدی<sup>۲</sup> و مستقیم مناسب می‌باشد (Slokar, Le Marechal, 1998).

در تحقیقی Gupta و همکاران با استفاده از سوسپانسیون  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ، رنگزدایی فتوکاتالیستی  $\text{Amaranth}(\text{AM})$  را بررسی نمودند. طبق نتایج به دست آمده در سیستم‌های  $\text{UV}$ ،  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ،  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  و  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  به ترتیب ۱۷، ۲۶، ۳۸ و ۶۴ درصد از  $\text{M}$  ۰/۰۱ رنگزا بعد از حدود ۱۰۰ دقیقه تابش حذف شد (Gupta, et al., 2012).

Soutsas و همکاران نیز رنگزدایی و تجزیه چهار رنگزای تجاری راکتیو آزویی را با استفاده از فرایندهای فتوکاتالیستی  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  و  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  بررسی نمودند. در pH ۳، تنها در ۱۵ دقیقه رنگزدایی بیش از ۹۰ درصد برای تمام رنگزاهای حاصل شد. افزودن  $\text{H}_2\text{O}_2$  به اندازه w/w ۰/۵ نسبت به غلظت اولیه آن، نرخ رنگزدایی را تا مقدار بهینه ۹۷/۹ درصد برای Remazol Red RR در ۱۲ دقیقه تابش افزایش داد (Soutsas, et al., 2010).

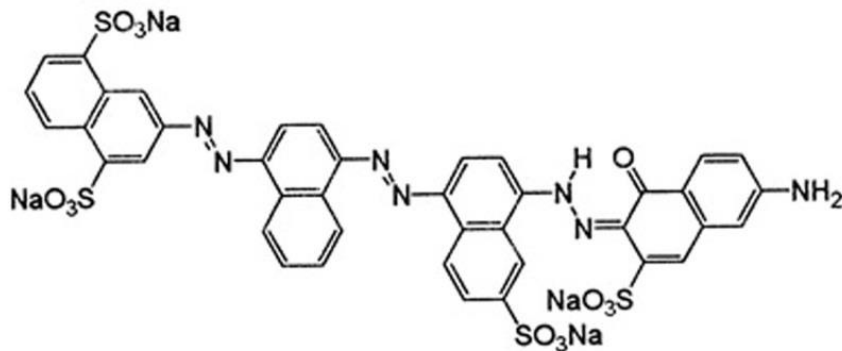
Liu و همکاران تجزیه فتوکاتالیستی Reactive Brilliant Blue KN-R با غلظت ۵۰ mg/L را تحت تابش UV در یک محلول آبی دی‌اکسید تیتانیوم در شرایط مختلف بررسی کردند. تحت شرایط بهینه با غلظت کاتالیست ۰/۵ gr/L، pH ۶، غلظت پراکسید هیدروژن  $2 \times 10^{-2}$  mol/L، تقریباً ۹۷/۷ درصد حذف رنگزا، ۵۷/۶ درصد کاهش TOC و ۷۲/۲ درصد حذف COD در ۳ ساعت حاصل گردید (Liu, et al., 2010).

برای شکستن پیوندها و نیز احیا و بازیابی نانو ذرات با هزینه بالا و عملیات دشوار برای استفاده مجدد از آنها می‌باشد (Karaoglu, Ugurlu, 2010). برای رفع این مشکلات استفاده از روش‌های مختلف شامل کاربرد گیراندازها و تثبیت نانو ذرات بر سطوح سیمانی به‌عنوان تکیه‌گاه خنثی برای مدل سازی شرایط واقعی تصفیه‌خانه پیشنهاد شده که در این تحقیق مدنظر قرار گرفته است (Chong, et al., 2010 ; Karaoglu, Ugurlu, 2010).

گیراندازها در سه نوع الکترونی، حفره‌ای و رادیکالی به سه دلیل عمده استفاده می‌شوند که عبارتند از: ۱- به تعویق انداختن ترکیب مجدد الکترون-حفره تشکیلی در سطح نانو ذرات، ۲- گیرانداختن الکترون، حفره و یا رادیکال‌ها و بالا بردن راندمان عملکرد با حذف اثرات تداخلی ترکیبات فعال در محیط و افزایش نقش عامل مؤثر در تجزیه آلاینده و ۳- ایفای نقش مستقیم در تسهیل گسستن پیوندهای عامل رنگ در مولکول رنگزا. گیراندازهای الکترونی برای تسریع فرایندهایی که آغاز واکنش‌های زنجیره‌ای فتوکاتالیستی آنها با اکسیداسیون  $\text{h\nu}_{\text{VB}}^+$  می‌باشد استفاده می‌شوند. این ترکیبات شامل موادی مانند  $\text{O}_2$  جذب شده به سطح فتوکاتالیزور برای تولید رادیکال سوپراکسید،  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ،  $\text{IO}_4^-$ ،  $\text{OCI}^-$ ،  $\text{ClO}_2^-$ ،  $\text{ClO}_3^-$ ،  $\text{BrO}_3^-$ ،  $\text{Cl}^-$ ،  $\text{SO}_4^{2-}$ ،  $\text{PO}_4^{3-}$ ،  $\text{NO}_3^-$ ،  $\text{NO}_2^-$ ،  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$  و  $\text{H}_2\text{O}_2$  و یون‌های فلزی مانند  $\text{Fe}^{3+}$  و  $\text{Cu}^{2+}$  می‌باشند (پنبه کار، آیتی، 1393; Syoufian, et al., 2007; Nakashima, 2007; Rajeshwar, et al., 2008; Guo, et al., 2011; Wang, Zhang, 2011; Mohamed, et al., 2012; Bahnemann, 2012).

تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی نیازمند واکنش آنها با رادیکال هیدروکسیل در محیط است (Lai, et al., 2014)؛ بنابراین کاربرد گیراندازهای الکترون به دلیل قابلیت افزایش دادن نرخ تولید این رادیکال، مؤثر می‌باشد. استفاده از پراکسید هیدروژن به‌عنوان تسریع‌کننده واکنش‌های فتوکاتالیستی همواره مورد توجه محققان مختلفی بوده است. این ماده می‌تواند به طور مؤثر سطح  $\text{TiO}_2$  را تغییر داده و با

فرایندها، در این تحقیق با هدف تسریع حذف رنگزای آبی مستقیم ۷۱ (شکل ۱) به وسیله فرایند فتوکاتالیستی با نانو ذرات  $TiO_2$ ، از اثر تسریع کنندگی گیراندازهای الکترونی پراکسید هیدروژن و هیپوکلریت سدیم بهره گرفته شد. مشکل عمده استفاده از پودر نانو ذرات در مقیاس صنعتی تصفیه، احیا و بازیابی آن برای استفاده مجدد می باشد که برای حل آن، از تثبیت نانو ذرات  $TiO_2$  بر بستره های سیمانی به عنوان تکیه گاه بی اثر و شبیه سازی شرایط واقعی تصفیه خانه استفاده گردید.



شکل ۱. ساختار شیمیایی رنگزای Direct Blue 71

Merck آلمان برای تنظیم pH و همچنین اندازه گیری COD، سیمان پرتلند و آب برای تهیه بستر سیمانی، چسب اپوکسی بتن سوپر تهیه شده از شرکت شیمی بتن بهینه، روغن قالب و آب دو بار تقطیر بودند.

جدول ۱. مشخصات رنگزای آبی مستقیم ۷۱

مشخصات	توضیح
فرمول شیمیایی	$C_{40}H_{23}N_7Na_4O_{13}S_4$
وزن مولکولی (gr/mol)	۱۰۲۹/۸۷
pH طبیعی	۶/۷
میزان کربن (درصد وزن خشک)	۴۶/۶

Chemicalbook.com

همچنین Karaoglu و Ugurlu تجزیه فتوکاتالیستی Reactive Red 195 را در محلول آبی با استفاده همزمان از نانو ذرات  $TiO_2/Sep$ ، تابش فرابنفش UV و هیپوکلریت سدیم بررسی نمودند. حداکثر حذف رنگزا و COD برای غلظت ۲۵۰ mg/L رنگزا، ۵۰/۳۷ میلی مولار NaOCl، ۰/۱ گرم بر لیتر  $TiO_2/Sep$  و pH برابر ۵/۵۴ در سه ساعت، به ترتیب ۹۹/۹ و ۷۸ درصد به دست آمد (Karaoglu, Ugurlu, 2010).

با توجه به اهمیت نقش زمان در ارزیابی اقتصادی

## ۲. مواد و روش بررسی

### ۲.۱. مواد

مواد اصلی مورد استفاده شامل رنگزای آبی مستقیم ۷۱ (DB 71) تهیه شده از شرکت الوان ثابت همدان با مشخصات ارائه شده در جدول ۱، پودر نانو ذرات دی-اکسید تیتانیوم P25 (حاوی آناتاز به روتایل با نسبت ۸۰ به ۲۰ و قطر تقریبی ۲۱ nm) محصول شرکت Degussa آلمان، پراکسید هیدروژن ۳۵٪ و هیپوکلریت سدیم ۱۴٪-۱۰ مایع تهیه شده از لابراتوار شیمیایی دکتر مجلی به عنوان گیراندازهای الکترون بودند.

از دیگر مواد مصرفی، دی کروم پتاسیم ( $K_2CrO_7$ ) و سولفات نقره ( $AgSO_4$ ) شرکت Merck آلمان و سولفات جیوه ( $HgSO_4$ ) کمپانی BDH انگلستان برای اندازه گیری COD، سود (NaOH) و اسید سولفوریک ( $H_2SO_4$ ) شرکت

## ۲.۲. تجهیزات

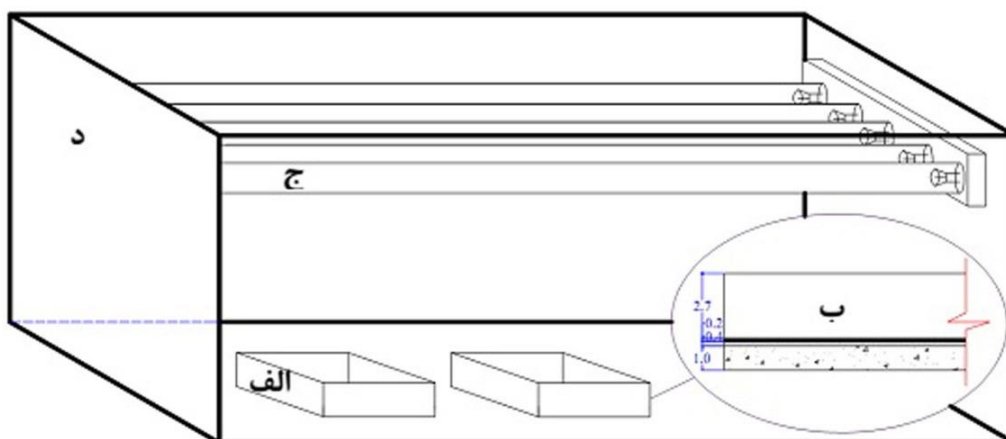
تجهیزات و وسایل مورد استفاده در تحقیق شامل اسپکتروفتومتر Hach/DR4000 (جهت تعیین جذب نمونه-های رنگزا)، اولتراسونیک کلینر Fungilab مدل UE-6SFD (برای دیسپرس کردن نانو ذرات آگلومره شده)، pH متر دیجیتالی Metrohm 691 (برای اندازه‌گیری pH)، ترازوی دیجیتالی PLS360-3-Kern (جهت توزین مواد)، COD راکتور مدل DRB200 ساخت شرکت Hach (جهت اندازه‌گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی)، لامپ‌های جیوه‌ای کم فشار ۳۰ وات با نام تجاری Lumiaction ساخت تایوان (به عنوان منبع UV-C جهت تهییج نانو ذرات فتوکاتالیستی) و همزن مغناطیسی ساخت شرکت Ika مدل RH-B2 بودند.

## ۳.۲. تهیه پایلوت و تثبیت نانو ذرات $TiO_2$

برای انجام تحقیق ابتدا بسترهای سیمانی به ضخامت ۲ سانتیمتر با استفاده از نسبت سیمان به آب ۲ به ۱ در قالب تهیه شدند. سپس بعد از حدود ۲ روز خشک شدن خارج و پس از اصلاح سطوح آن‌ها، در کف ظروف پایلوتی از جنس پلاستیک مقاوم به ابعاد  $23 \times 15 \times 4$  cm قرار گرفتند.

لایه‌ای از چسب بتن به ضخامت حدود  $0.5 - 0.2$  میلی‌متر بر روی آن پخش شده و دوغاب محتوی  $1/44$  گرم پودر دی اکسید تیتانیوم حل شده در ۵۰ سی‌سی آب دو بار تقطیر (پس از ۳۰ دقیقه اختلاط در دستگاه اولتراسونیک) بر روی لایه چسب ریخته شد تا هم زمان باهم خشک شده و  $40 \text{ gr/m}^2$  نانو ذرات بر روی سیمان به روش SSP<sup>۳</sup> تثبیت گردد (پنبه کار، آیتی، ۱۳۹۳).

برای انجام آزمایش‌ها، ۲۵۰ cc فاضلاب سنتزی (رنگزا و گیرانداز) در این پایلوت داخل محفظه UV-C (شکل ۲) که سراسر آن با ورق‌های آلومینیومی ضخیم برای جلوگیری از تشعشع اشعه به محیط آزمایشگاه پوشانده شده بود، تحت تابش قرار گرفت. در هر ۵ دقیقه ۵ cc نمونه برداشت و پس از قرائت مقدار جذب نمونه، غلظت رنگزا محاسبه گردید. سپس منحنی تغییرات  $C/C_0$  در مقابل زمان رسم شد. همچنین با محاسبه میزان مصرف انرژی و راندمان حذف در حداقل زمان رنگبری، مقدار بهینه انتخاب گردید. نکته قابل ذکر اینکه کلیه آزمایش‌ها حداقل ۳ بار تکرار و از مقادیر میانگین در نتایج استفاده شد.



شکل ۲. نمای پایلوت و راکتور آزمایشگاهی

(الف- پایلوت حاوی بسترهای پوشش داده شده با نانوذرات  $TiO_2$ ، ب- مقطع پایلوت، ج- لامپ UV-C ۳۰ وات و د- محفظه UV-C)

## ۴.۲. انجام آزمایش‌ها شاهد

آزمایش‌ها شاهد باهدف مقایسه راندمان سیستم‌های تکی و ترکیبی نسبت به سیستم کلی  $\text{TiO}_2/\text{Scavenger}/\text{UV-C}/\text{Dye}$ ، در شرایط بهینه به دست آمده از آزمایش‌ها اصلی مربوط به هر گیرانداز، به صورت جداگانه انجام شد. سیستم‌های  $\text{TiO}_2/\text{Dye}$ ،  $\text{Scavenger}/\text{Dye}$ ،  $\text{UV-C}/\text{Dye}$ ،  $\text{TiO}_2/\text{Scavenger}/\text{Dye}$ ،  $\text{TiO}_2/\text{UV-C}/\text{Dye}$  و همچنین چسب بتن در تاریکی و تحت UV-C بدین منظور بررسی شدند.

## ۴.۲.۷. انجام آزمایش‌ها تکمیلی

در این مرحله تغییرات  $\text{COD}/\text{COD}_0$ ، منحنی جذب در حذف رنگزا و سینتیک واکنش مورد بررسی قرار گرفت. آزمایش COD برای تعیین میزان مصرف اکسیژن شیمیایی و نحوه شکسته شدن حلقه‌های بنزنی به روش کالریمتری-رفلاکس بسته 5220D انجام گرفت (Greenberg, et al., 2005). برای این کار COD نمونه‌های برداشت شده در شرایط بهینه هر گیرانداز اندازه‌گیری و نمودار  $\text{COD}/\text{COD}_0$  در مقابل زمان رسم گردید. همچنین منحنی جذب از قرائت جذب نمونه‌های برداشت شده در طول آزمایش و رسم مقادیر در محدوده طیف موجی ۲۰۰-۹۰۰ nm به دست آمد. هدف از این کار بررسی تغییرات پیک‌های موجود در طول واکنش با گذشت زمان بود. سینتیک واکنش نیز که نشان دهنده سرعت انجام فرایند رنگبری در سیستم‌های با و بدون گیرانداز است با استفاده از رابطه ۵ و محاسبه مرتبه (n) و ثابت واکنش (k) مطالعه شد (Mir, et al., 2012).

$$d[C]/dt = -k[C]^n \quad (5)$$

## ۳. نتایج

### ۳.۱. تعیین شرایط بهینه عملکرد پراکسید هیدروژن

پراکسید هیدروژن به‌عنوان یکی از پرکاربردترین اکسیدکننده‌ها با ایفای سه نقش متفاوت باعث تسریع اکسیداسیون فتوکاتالیستی نیز می‌شود. بدین ترتیب که طبق

## ۴.۲. تعیین طیف جذبی

ابتدا طیف جذبی محلولی از رنگزا به غلظت ۲۰ mg/L در محدوده ۲۰۰-۹۰۰ nm رسم شد که با توجه به نتایج حاصل، حداکثر طول موج ( $\lambda_{\text{max}}$ ) برابر ۵۸۶ nm به دست آمد. سپس در این طول موج، منحنی کالیبراسیون برای غلظت‌های متفاوت رنگزا رسم گردید و معادله کالیبراسیون ( $R^2 = 0.99$ ) مطابق رابطه ۱ به دست آمد که در آن [C] غلظت رنگزا بر اساس mg/L و Abs میزان جذب عددی بی‌بعد می‌باشد.

$$\text{Abs} = 0.0241 * [C] \quad (1)$$

در ادامه با توجه به اهمیت محاسبه درصد حذف رنگزا و میزان مصرف انرژی از روابط ۲ تا ۴ استفاده گردید.

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

$$EC = W \times t \quad (3)$$

$$EC/C = EC / (C_0 - C) \quad (4)$$

در این روابط R میزان حذف رنگزا برحسب درصد،  $C_0$  و C به ترتیب غلظت اولیه و ثانویه رنگزا برحسب mg/L شدت تابش لامپ‌ها بر اساس وات، t زمان ماند فاضلاب در راکتور تا رنگبری کامل برحسب min، EC میزان مصرف انرژی واحد برحسب W.min و  $EC/C$  میزان مصرف انرژی به ازای هر mg/L رنگزای حذف شده بر اساس W.min.L/mg می‌باشد (Damodar, et al., 2010). در کلیه مراحل، آزمایش‌ها بر مبنای دستورالعمل‌های کتاب روش‌های استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب انجام شدند (Greenberg, et al., 2005).

## ۴.۲.۵. انجام آزمایش‌ها اصلی

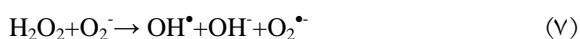
هدف از انجام آزمایش‌ها اصلی، تعیین مقدار بهینه پارامترهای مؤثر در فرایند فتوکاتالیستی شامل غلظت گیرانداز، pH، غلظت رنگزا، شدت تابش UV-C و زمان حذف رنگزا با ثابت نگه‌داشتن سایر پارامترها بود.

### ۳.۱.۱. تعیین غلظت بهینه H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

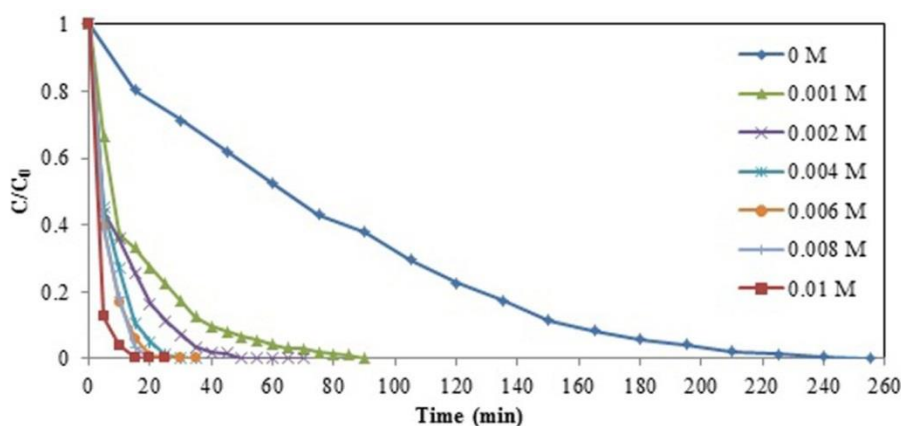
نتایج بررسی غلظت‌های مختلف گیرانداز H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در حذف رنگزا در نمودار ۱ ارائه شده است.

مشاهده می‌شود که افزایش غلظت پراکسید هیدروژن باعث تسریع حذف رنگزا شده و رسیدن به رنگبری کامل در مدت زمانی کوتاه اتفاق می‌افتد. البته اثر غلظت‌های بیش از ۰/۰۱ مولار بسیار سریع بود و ملاحظه روند تغییرات به دلیل غالب شدن اثر گیراندازی آن به اثر نانو ذرات در محیط مقدور نبود بنابراین محدوده غلظت‌های ۱ mM تا ۱۰ مطالعه گردید. با توجه به نمودار، کمترین زمان حذف رنگ در حضور H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> برابر ۲۰ دقیقه بود؛ بنابراین راندمان حذف رنگزا و مقدار مصرف انرژی در این مدت محاسبه گردید. طبق نتایج سه غلظت ۰/۰۰۶، ۰/۰۰۸ و ۰/۰۱ مولار پراکسید هیدروژن دارای بیشترین راندمان حذف برابر ۹۹، ۱۰۰ و ۹۹/۹ درصد بودند. برای انتخاب مقدار بهینه با توجه به راندمان حذف و میزان مصرف انرژی در این سه حالت که تا زمان رنگبری کامل برابر ۰/۵۳ W.hr.L/mg، ۰/۳۰ و ۰/۳۸ بود و نیز به میزان پراکسید هیدروژن مورد استفاده برای هر مترمکعب فاضلاب برابر ۶، ۸ و ۱۰ لیتر، غلظت ۰/۰۰۶ مولار به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

واکنش ۶ به عنوان منبع رادیکال هیدروکسیل بوده و طبق واکنش ۷ نیز قادر به واکنش با آنیون سوپراکسید برای تولید رادیکال هیدروکسیل می‌باشد و با فتولیز مستقیم از طریق جذب UV-C و گسسته شدن جور پیوند<sup>۴</sup> نیز این رادیکال را تولید می‌کند (واکنش ۸). همچنین با گیر انداختن الکترون‌های برانگیخته شده در لایه انتقال قادر به تولید رادیکال هیدروکسیل است (واکنش ۹) و با ممانعت از ترکیب مجدد الکترون-حفره باعث تسریع فرایند فتوکاتالیستی می‌شود ( Syoufian, Nakashima, 2007; Egerton, Purnama, 2014; Ribeiro, et al., 2014). البته ممکن است پراکسید هیدروژن به عنوان گیرانداز رادیکال OH<sup>•</sup> نیز عمل کرده و رادیکال‌های هیدروپروکسیل<sup>۵</sup> که مانع فتولیز هستند را تشکیل دهد (واکنش ۱۰) (Yu, et al., 2010).



مطالعات متعددی نشان داده که نرخ تجزیه ترکیبات آلی با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن تا یک حد مرزی افزایش یافته سپس به دلیل گیر افتادن رادیکال OH<sup>•</sup> توسط پراکسید هیدروژن (واکنش ۱۰) و تولید رادیکال هیدروپروکسیل که دارای قدرت کمتری است، کاهش می‌یابد (Yu, et al., 2010).



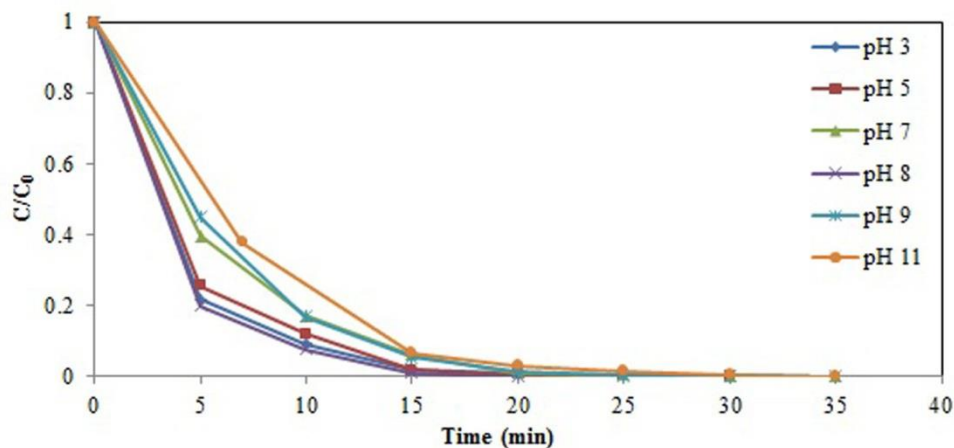
نمودار ۱. بررسی اثر غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

([TiO<sub>2</sub>]=۴۰ gr/m<sup>2</sup> و P<sub>UV-C</sub>=۹۰ W ,pH=۷ , [C]=۱۰۰ mg/L)

$H_2O_2$  و تولید رادیکال هیدروکسیل، اثر pH در محدوده ۳ تا ۱۱ در حضور مقدار بهینه پراکسید هیدروژن بررسی شد که نتایج حاصل در نمودارهای ۲ و ۳ ارائه شده است.

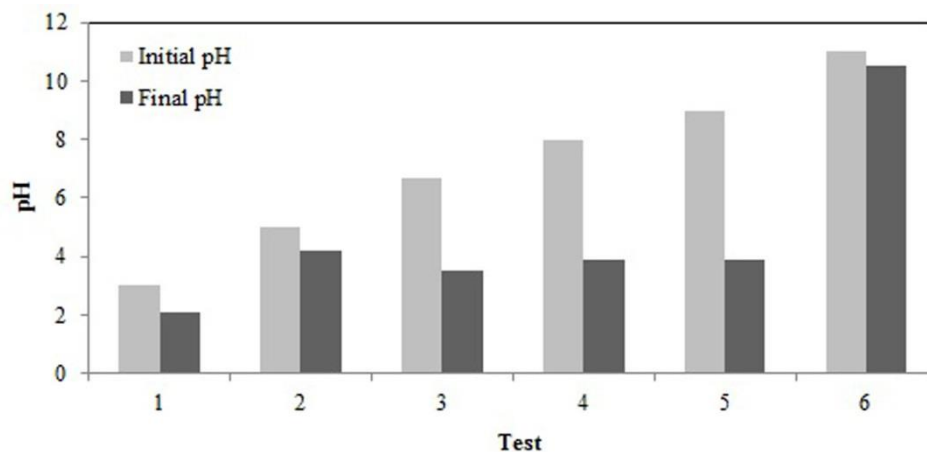
### ۳.۱.۲. تعیین pH بهینه

با توجه به متغیر بودن مقدار pH در فاضلاب‌های حاوی رنگزا (Bansal, et al., 2012) و نیز تأثیر pH در بار سطحی نانو  $TiO_2$  و نحوه جذب رنگزا به سطح آن، نحوه عملکرد



نمودار ۲. بررسی اثر pH

$[TiO_2]=40 \text{ gr/m}^2$  و  $P_{UV-C}=90 \text{ W}$ ،  $[H_2O_2]=0.006 \text{ M}$ ،  $[C]=100 \text{ mg/L}$



نمودار ۳. تغییرات pH قبل و بعد از واکنش

$[TiO_2]=40 \text{ gr/m}^2$  و  $P_{UV-C}=90 \text{ W}$ ،  $[H_2O_2]=0.006 \text{ M}$ ،  $[C]=100 \text{ mg/L}$

(Umh, Kim, 2014). رنگزای آنیونی از سطح نانو ذرات دفع شده و در محیط توسط رادیکال‌های هیدروکسیل حجمی تولید شده اکسید می‌شود. در واقع پراکسید هیدروژن با گیر انداختن الکترون‌های لایه انتقال سطح نانو ذرات (واکنش ۹) و به عنوان منبع  $OH^-$  باعث تولید بیشتر این رادیکال‌ها در محیط و تسریع رنگزدایی می‌باشد.

با توجه به نمودار ۲ بیشترین رنگزا در pH معادل ۸ در مدت زمان ۲۰ دقیقه حذف شد که مطابق محاسبات کمترین مقدار مصرف انرژی نیز در این زمان و pH رخ داد. همچنین با توجه به بار سطحی نانو ذرات  $TiO_2$  که در محیط اسیدی مثبت ( $pH < 6/8$ ) و در محیط قلیایی منفی است ( $pH > 6/8$ ) (Konstantinou, Albanis, 2004;

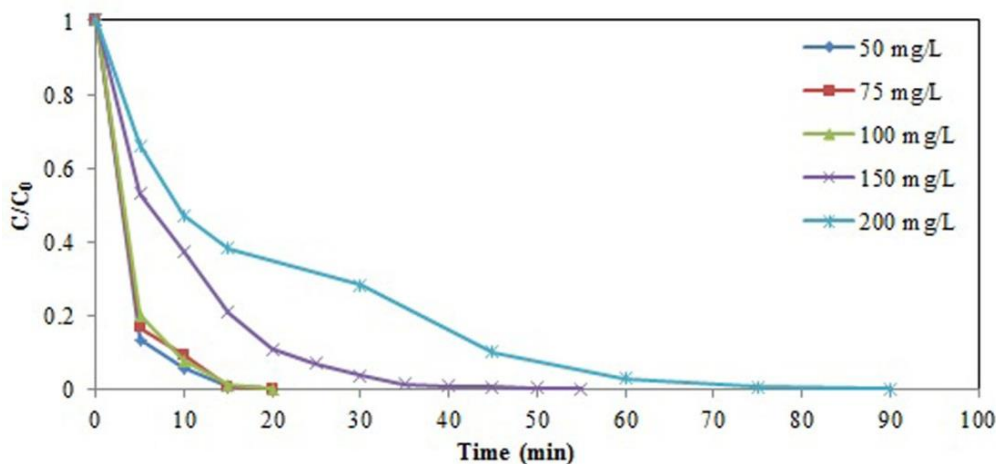
ملاحظه می‌شود که با افزایش غلظت رنگزا در محیط به دلیل کاهش نفوذپذیری تابش UV-C به درون محلول و رسیدن به سطح نانو ذرات برای برانگیختن آن‌ها، سرعت حذف رنگزا کاهش می‌یابد. به گونه‌ای که ۲۰۰ mg/L رنگزا در مدت زمان ۹۰ دقیقه بی‌رنگ شده در حالی که این زمان برای غلظت ۵۰ و ۱۰۰ mg/L برابر ۲۰ دقیقه می‌باشد.

با توجه به تغییرات غلظت رنگزا در خروجی فاضلاب صنایع و نیز اهمیت مقدار انرژی مصرفی در صنعت، مطابق نمودار ۵ انتخاب غلظت بهینه رنگزا بر اساس حداکثر حذف رنگزا با صرف کمترین میزان مصرف انرژی صورت گرفت.

مطابق نمودار ۳، pH پس از رنگبری از ۸ به ۳/۹ کاهش می‌یابد که این موضوع نشان دهنده عملکرد مناسب فرایند در تجزیه رنگزا با تولید اسیدهای آلی خطی در محیط می‌باشد (Chu, Ma, 1998) بنابراین pH=۸ به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

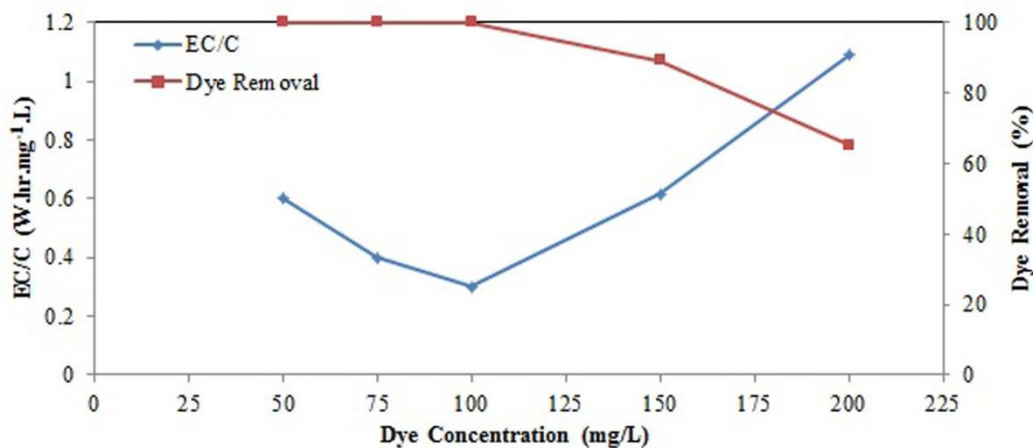
### ۳.۱.۳. تعیین غلظت بهینه رنگزا

پس از یافتن مقدار بهینه گیرانداز و pH، غلظت‌های مختلف رنگزا مورد آزمایش قرار گرفت که نتایج آن در نمودار ۴ ارائه شده است.



نمودار ۴. بررسی اثر غلظت اولیه رنگزا

$([TiO_2]=40 \text{ gr/m}^2 \text{ و } P_{UV-C}=90 \text{ W, pH}=8, [H_2O_2]=0.006 \text{ M})$



نمودار ۵. میزان مصرف انرژی و راندمان حذف در ۲۰ دقیقه ابتدای واکنش

$([TiO_2]=40 \text{ gr/m}^2 \text{ و } P_{UV-C}=90 \text{ W, pH}=8, [H_2O_2]=0.006 \text{ M})$

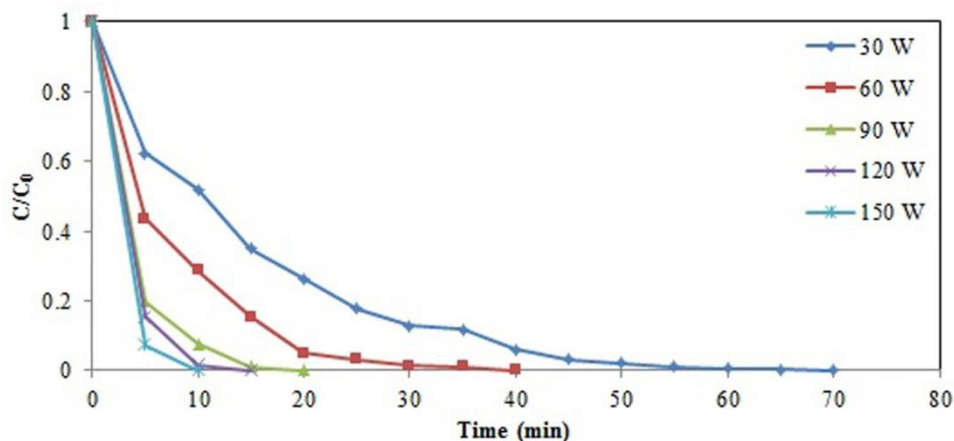


مطابق نمودار، افزایش شدت تابش از ۳۰ به ۱۵۰ وات عامل مهمی در سرعت بخشیدن به حذف رنگزا به دلیل تسریع برانگیختگی نانو ذرات  $TiO_2$  و شروع واکنش‌های زنجیره‌ای فتوکاتالیستی می‌باشد به گونه‌ای که زمان حذف از ۷۰ دقیقه برای شدت تابش ۳۰ W به ۱۰ دقیقه برای ۱۵۰ W کاهش یافته است؛ بنابراین مصرف انرژی و راندمان حذف در مدت زمان ۱۰ دقیقه محاسبه گردید. طبق نتایج حاصل، میزان مصرف انرژی در تابش‌های ۹۰، ۱۲۰ و ۱۵۰ وات به دلیل سرعت بالای حذف رنگزا به ترتیب  $0.3/0.30$ ،  $0.25/0.25$  و  $0.3/0.30$  W.hr.L/mg دقیقه ابتدای واکنش در این سه حالت بیشترین مقدار و به ترتیب  $0.92/5$ ،  $0.98/3$  و  $1.00$  درصد می‌باشد.

طبق نتایج با افزایش غلظت رنگزا از  $50$  mg/L به  $100$  میزان مصرف انرژی کاهش و از  $100$  mg/L تا  $200$  افزایش یافته که جهت نیاز به زمان بیشتر برای تابش و شکستن پیوندهای رنگزا به دلیل کاهش نفوذپذیری آن به محلول و پخش آن توسط مولکول‌های رنگزا می‌باشد. لذا غلظت  $100$  mg/L با کمترین میزان مصرف انرژی و حداکثر راندمان حذف در ۲۰ دقیقه (۱۰۰ درصد)، به عنوان غلظت بهینه انتخاب گردید.

### ۳.۱.۴. تعیین شدت تابش بهینه

فاکتور مهم دیگر در سرعت بخشیدن به حذف رنگزا از محیط، شدت تابش با توجه به میزان مصرف انرژی ناشی از آن می‌باشد که نتایج آن در نمودار ۶ ارائه شده است.



نمودار ۶. بررسی اثر شدت‌های مختلف تابش UV-C

( $[TiO_2]=40$  gr/m<sup>2</sup> و  $pH=8$ ,  $[H_2O_2]=0.006$  M,  $[C]=100$  mg/L)

اثر به سزایی در افزایش راندمان حذف و تجزیه رنگزا دارد. این ماده به‌عنوان گیرانداز الکترون لایه انتقال، با افزایش زمان ترکیب مجدد الکترون-حفره برانگیخته در سطح کاتالیزور، زمان لازم برای انجام فرایند فتوکاتالیستی در سطح نانو ذرات و نیز محیط را افزایش می‌دهد. همچنین طبق واکنش‌های ۱۱ و ۱۲ در نتیجه واکنش  $OCl^-$  و  $H_2O$  باعث تشکیل گروه‌های هیدروکسیلی  $OH^-$  و افزایش قلیابیت محلول می‌شود. این شرایط نیز امکان تولید

با توجه به نزدیک بودن راندمان حذف توسط شدت تابش ۹۰ وات و کم بودن انرژی مصرفی آن نسبت به دو شدت تابش دیگر و نیز با در نظر گرفتن خطر سرطان‌زایی تابش UV-C و اهمیت استفاده ایمن از آن در محیط صنعتی، مقدار ۹۰ وات به‌عنوان شدت تابش بهینه انتخاب گردید.

### ۳.۲. تعیین شرایط بهینه عملکرد هیپوکلریت سدیم

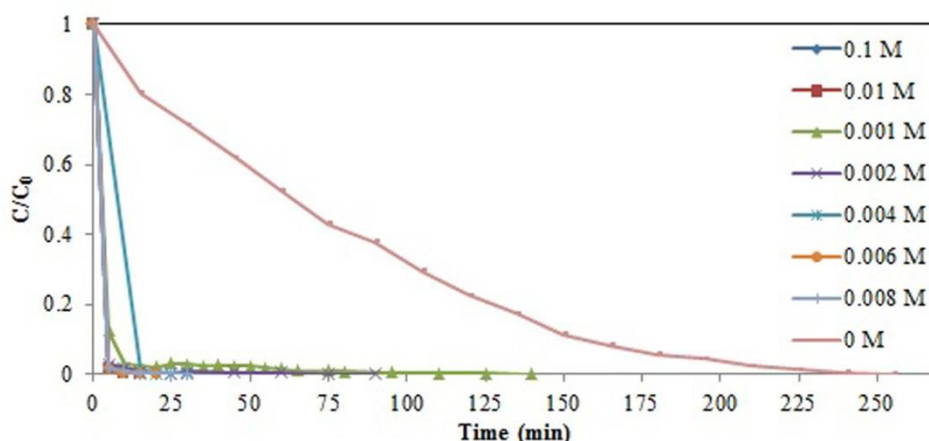
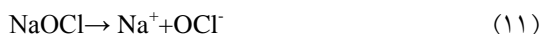
هیپوکلریت سدیم نیز با ایفای سه نقش متفاوت در محیط



### ۱.۲.۳. تعیین غلظت بهینه NaOCl

اثر تغییرات غلظت هیپوکلریت سدیم بر روی حذف رنگزا در نمودار ۷ نشان داده شده است.

رادیکال‌های هیدروکسیل حجمی در محیط را افزایش داده و راندمان حذف را بالا می‌برد. این ماده به‌عنوان یک اکسیدکننده و رنگبر متداول نیز با کمک به شکست سریع‌تر پیوندهای عامل رنگ در محیط، رنگبری را تسریع می‌نماید (Karaoglu, Ugurlu, 2010).



نمودار ۷. بررسی اثر غلظت NaOCl

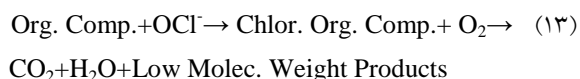
$$([\text{TiO}_2]=40 \text{ gr/m}^2 \text{ و } P_{\text{UV-C}}=90 \text{ W, pH}=11, [\text{C}]=100 \text{ mg/L})$$

سیستم  $\text{TiO}_2/\text{NaOCl}/\text{UV-C}/\text{Dye}$  برای ۱۵ دقیقه ابتدای واکنش محاسبه گردید. طبق نتایج حاصل، این غلظت با کمترین میزان مصرف انرژی برابر  $0.23 \text{ W.hr.L/mg}$  و بیشترین راندمان حذف رنگزا برابر ۱۰۰ درصد به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.

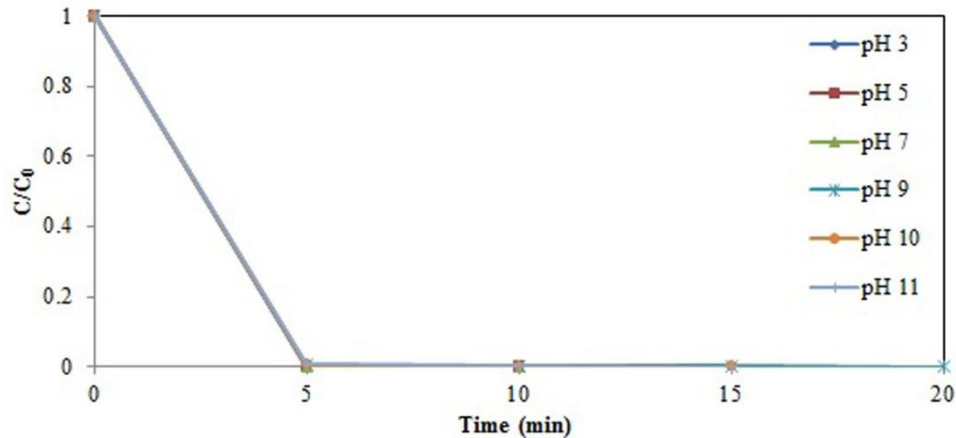
### ۱.۲.۳. تعیین pH بهینه

با توجه به نمودار ۸، با تغییر pH اولیه در حضور هیپوکلریت سدیم، تفاوت زیادی در روند حذف رنگزا ایجاد نمی‌شود و بی‌رنگی اولیه تمام موارد سریع می‌باشد. این موضوع می‌تواند به دو دلیل باشد: غالب شدن اثر اکسیدکنندگی هیپوکلریت سدیم در ابتدای واکنش برای تسریع تجزیه پیوندهای عاملی رنگ نسبت به عملکرد رادیکال‌ها و ترکیبات فعال و در ادامه قلیایی شدن محیط و تولید سریع‌تر و بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل و در نتیجه بالا رفتن سرعت حذف رنگزا.

مطابق نمودار، از آنجایی که در بازه زمانی بسیار کم، رنگ محیط به میزان قابل توجهی کاهش می‌یابد، به احتمال زیاد تجزیه رنگزا با شکستن پیوند گروه‌های عاملی رنگ در محلول آغاز شده است. بدین ترتیب که هیپوکلریت در محیط با رنگزا که حاوی گروه‌های  $-\text{N}=\text{N}-$ ،  $-\text{NH}-$ ،  $-\text{NH}_2$  و مشتقات فنلی است واکنش می‌دهد. این مولکول‌های آلی با مصرف  $\text{OCl}^-$  باعث تولید ترکیبات آلی کلردار می‌شوند که به نوبه خود امکان تولید مولکول‌های کوچک‌تر مانند  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  و محصولات مولکولی کم وزن را مطابق واکنش ۱۳ ایجاد می‌کنند (Karaoglu, Ugurlu, 2010).

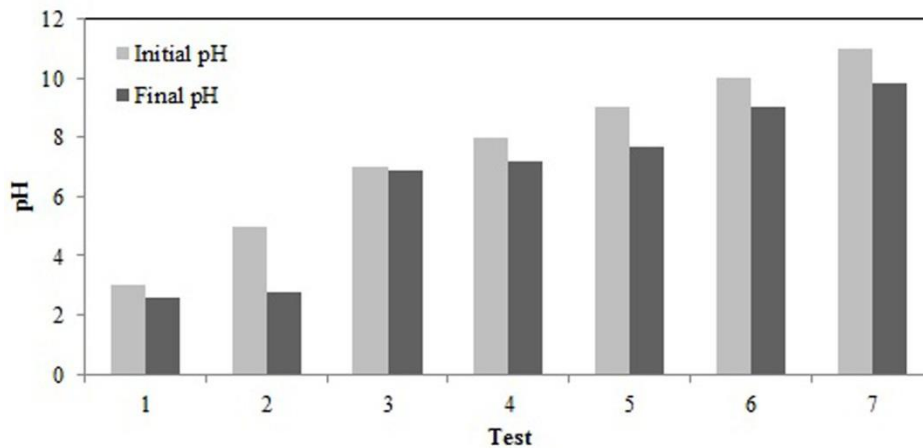


با توجه به نمودار و اینکه کمترین زمان حذف رنگزا برای غلظت  $0.01 \text{ M}$  مولار گیر انداز برابر ۱۵ دقیقه بود، مصرف انرژی به ازای هر  $\text{mg/L}$  رنگزای حذف شده در



نمودار ۸. بررسی اثر pH

( $[\text{TiO}_2]=40 \text{ gr/m}^2$  و  $P_{\text{UV-C}}=90 \text{ W}$ ،  $[\text{NaOCl}]=0.1 \text{ M}$ ،  $[\text{C}]=100 \text{ mg/L}$ )



نمودار ۹. تغییرات pH قبل و بعد از واکنش

( $[\text{TiO}_2]=40 \text{ gr/m}^2$  و  $P_{\text{UV-C}}=90 \text{ W}$ ،  $[\text{NaOCl}]=0.1 \text{ M}$ ،  $[\text{C}]=100 \text{ mg/L}$ )

### ۳.۲.۳. تعیین غلظت بهینه رنگزا

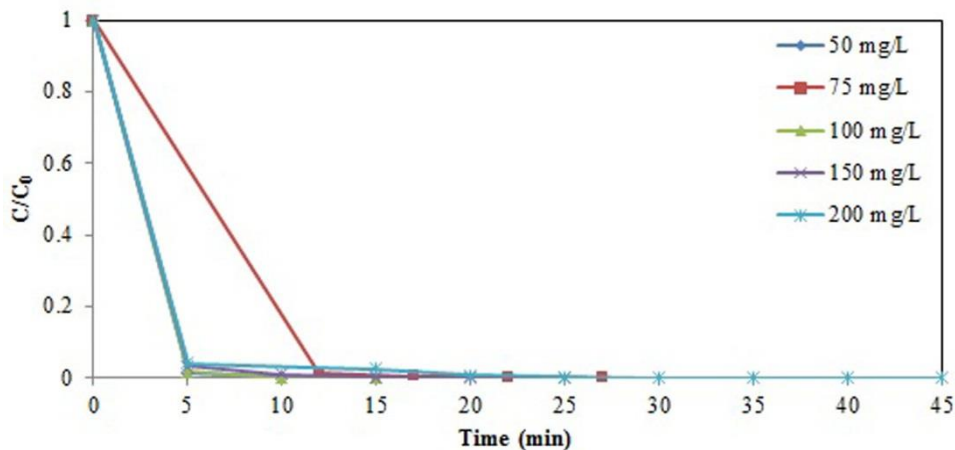
نتایج اثر غلظت اولیه رنگزا در نمودار ۱۰ ارائه شده است. همان گونه که ملاحظه می شود، درصد حذف رنگزا از محیط و سرعت تجزیه آن وابستگی زیادی به غلظت اولیه محلول دارد. با افزایش غلظت رنگزا اثر ممانعتی در حذف فتوکاتالیستی آن پیش می آید. به عبارتی حذف رنگزا از محلول های رقیق تر بهتر است که به دلیل افزایش اتفاقی شار فوتونی تاییده شده به سطح کاتالیزور و نرخ تولید رادیکال های هیدروکسیل می باشد (Karaoglu, Ugurlu, 2010). لذا با توجه به محاسبات میزان مصرف انرژی و

از آنجایی که هیپوکلریت سدیم در محیط نقش دومی به صورت اکسیدکننده نیز بازی می کند، صرف زمان برای تنظیم pH محلول باعث کم رنگ شدن رنگ محیط و ایجاد خطا در آزمایش می شود؛ بنابراین با توجه به این موضوع برای انتخاب pH بهینه، انتخاب مقدار طبیعی آن در محیط که ۱۱ بود، ترجیح داده شد. نمودار ۹ نیز مقدار pH ثانویه آزمایش ها با pH های اولیه مختلف را نشان می دهد. کاهش pH ثانویه احتمالاً به دلیل شکستن پیوندهای رنگزا و ایجاد اسیدهای آلی خطی طی واکنش های نوری در محیط می باشد (Chu, Ma, 1998).

### ۴.۲.۳. تعیین شدت تابش بهینه

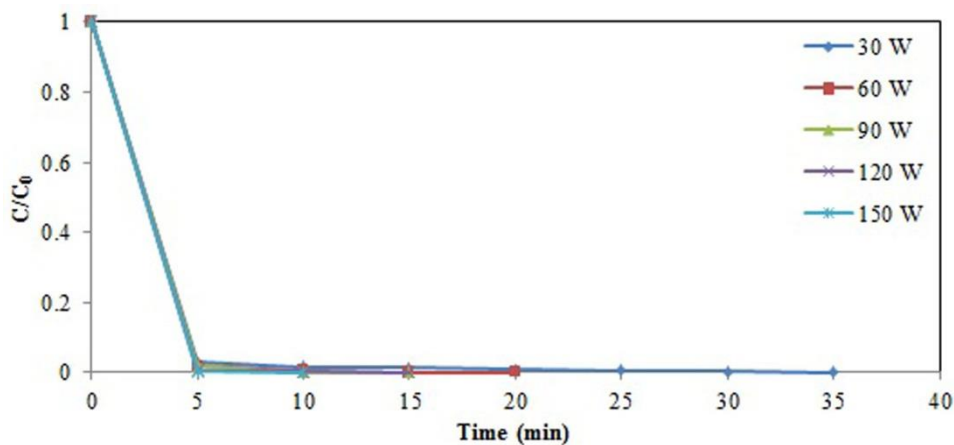
با توجه به اهمیت میزان تابش بر فرایند فتوکاتالیستی و شار فوتونی تابیده شده به سطح نانو ذرات  $TiO_2$  برای فعال شدن سطح کاتالیزور و افزایش حذف رنگزا، نتایج اثرگذاری این فاکتور در نمودار ۱۱ ارائه شده است.

راندمان حذف در ۱۵ دقیقه ابتدای واکنش، غلظت  $mg/L$  با کمترین میزان مصرف انرژی ( $0/23 W.hr.L/mg$ ) و بالاترین راندمان حذف رنگزا (۱۰۰ درصد)، بهینه انتخاب شد.



نمودار ۱۰. بررسی اثر غلظت رنگزا

$([TiO_2]=40 \text{ gr/m}^2 \text{ و } P_{UV-C}=90 \text{ W, pH}=11, [NaOCl]=0/01 \text{ M})$



نمودار ۱۱. بررسی اثر شدت تابش

$([TiO_2]=40 \text{ gr/m}^2 \text{ و } pH=11, [NaOCl]=0/01 \text{ M}, [C]=100 \text{ mg/L})$

پیوندهای گروه‌های عاملی رنگ می‌باشد ( Karaoğlu, Ugurlu, 2010)؛ اما با افزایش شدت تابش از ۳۰ به ۱۵۰ وات، تفاوت زمان رنگبری محسوس بوده و از ۳۵ به ۱۰ دقیقه کاهش یافته است. با محاسبه میزان مصرف انرژی در حضور شدت تابش‌های مختلف و راندمان حذف در مدت

همان‌گونه که مشاهده می‌شود، واکنش رنگبری در هر ۵ حالت تابش بسیار سریع و امکان بررسی تفاوت میان شدت تابش‌های مختلف دشوار است. این موضوع به دلیل اثر گیراندازی بالای هیپوکلریت سدیم در محیط در حضور تابش‌های حتی به نسبت کم و قدرت آن در شکستن

با توجه به جدول ۲، اثر هیپوکلریت سدیم در مدت ۱۵ دقیقه و در تاریکی بر روی رنگزا ۲۸/۵ درصد و در حضور تابش UV-C برابر ۷۹/۳ درصد است در حالی که پراکسید هیدروژن در مدت ۲۰ دقیقه در تاریکی تنها ۱/۵ درصد و در حضور UV-C ۸۴/۳ درصد مؤثر است. این موضوع نشان دهنده قدرت اکسیدکنندگی بالاتر NaOCl به تنهایی برای شکستن پیوندهای گروه عاملی رنگ در رنگزا و کاهش رنگ محیط می‌باشد. البته در حضور تابش UV-C حضور پراکسید هیدروژن در رنگبری به میزان حدود ۵ درصد بیشتر از هیپوکلریت سدیم می‌باشد که به احتمال زیاد به دلیل تفاوت شرایط آزمایش شامل pH، زمان، غلظت و میزان رادیکال فعال تولیدی در محیط است.

همچنین با توجه به نتایج میزان جذب توسط  $TiO_2$  در تاریکی و اثر هوادهی بر حذف رنگزا قابل اغماض هستند.

### ۳.۴. نتایج آزمایش‌های تکمیلی در شرایط بهینه

#### ۳.۴.۱. بررسی نحوه تغییرات نسبت COD

تغییرات  $COD/COD_0$  در شرایط بهینه حذف رنگزا در سیستم  $TiO_2/Scavenger/UV-C/Dye$  در نمودار ۱۲ و ۱۳ به ترتیب در حضور پراکسید هیدروژن و هیپوکلریت سدیم نشان داده شده است.

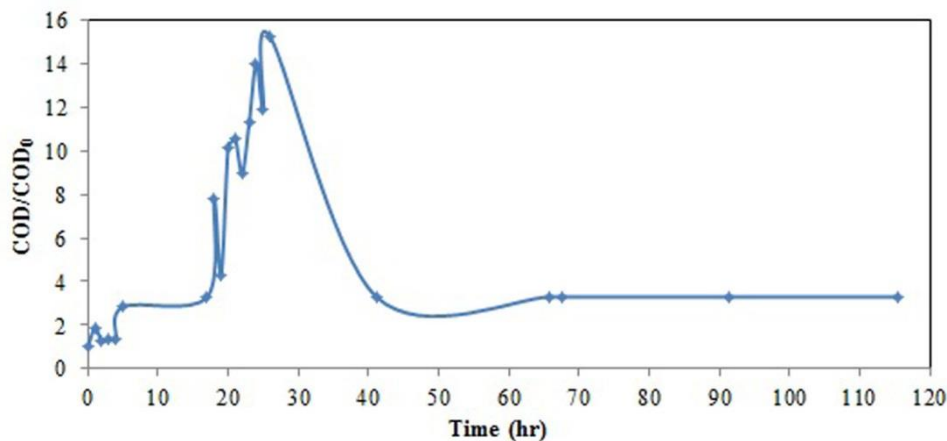
زمان ۱۰ دقیقه، دو شدت تابش ۹۰ و ۱۵۰ وات دارای بیشترین راندمان حذف (۱۰۰ درصد) و کمترین میزان مصرف انرژی (به ترتیب برابر  $0.23$  و  $0.25$  W.hr.L/mg) هستند. با توجه به نزدیک بودن نتایج، شدت تابش ۹۰ وات به عنوان مقدار بهینه انتخاب گردید.

### ۳.۳. نتایج آزمایش‌ها شاهد در شرایط بهینه

خلاصه درصد اثر بخشی سیستم‌های مختلف در حذف رنگزای آبی مستقیم ۷۱، برای دو گیرانداز در جدول ۲ ارائه شده است.

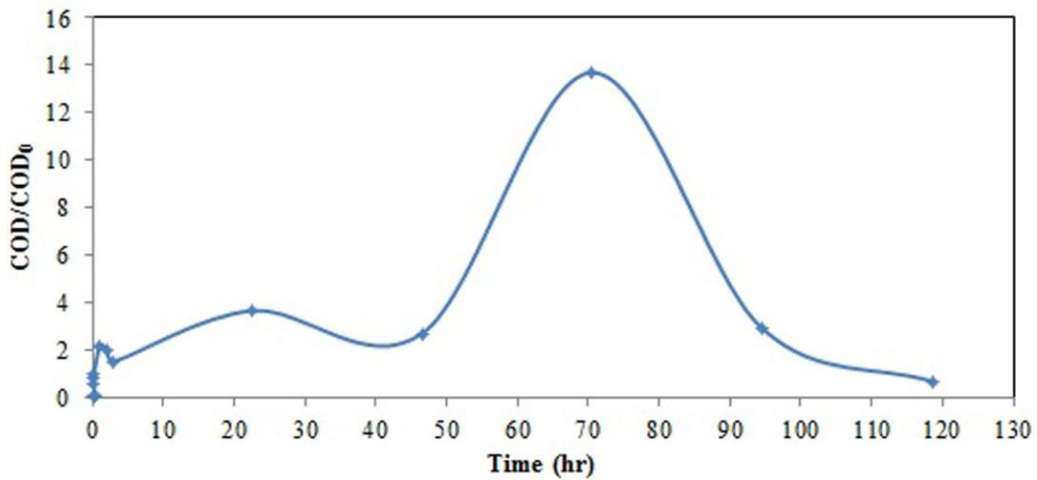
جدول ۲. نتایج آزمایش‌های شاهد در شرایط بهینه حذف رنگزا

سیستم	درصد اثر بخشی	
	پراکسید هیدروژن	هیپوکلریت سدیم
UV-C/Dye	۲۸/۶	۳۷/۷
Scavenger/Dye	۱/۵	۲۸/۵
$TiO_2/Dye$	۱/۷	۱/۲
Aeration/Dye	۰	۰
$TiO_2/UV-C/Dye$	۴۵/۶	۴۵
$TiO_2/Scavenger/Dye$	۱/۶	۲۹/۵
Scavenger/UV-C/Dye	۸۴/۳	۷۹/۳



نمودار ۱۲. تغییرات  $COD/COD_0$  در سیستم  $TiO_2/H_2O_2/UV-C/Dye$

$[TiO_2]=40 \text{ gr/m}^2$  و  $P_{UV-C}=90 \text{ W}$ ,  $pH=8$ ,  $[H_2O_2]=0.006 \text{ M}$ ,  $[C]=100 \text{ mg/L}$



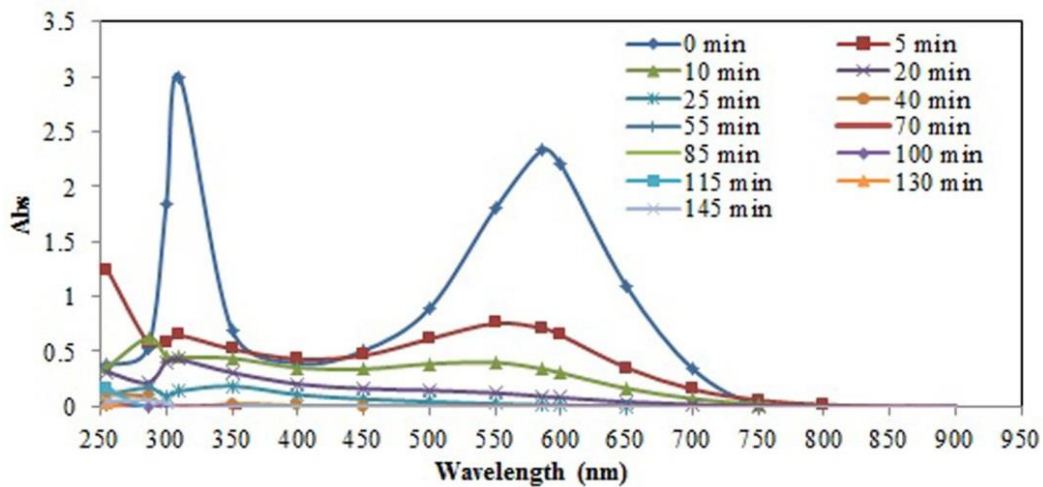
نمودار ۱۳. تغییرات COD/COD<sub>0</sub> در سیستم TiO<sub>2</sub>/NaOCl/UV-C/Dye  
 ([TiO<sub>2</sub>]=۴۰ gr/m<sup>2</sup> و P<sub>UV-C</sub>=۹۰ W, pH=۱۱, [NaOCl]=۰/۰۱ M, [C]=۱۰۰ mg/L)

می‌باشد؛ بنابراین پیش از تخلیه پساب به محیط‌زیست باید از فرایندهای تکمیلی برای بی‌خطرسازی استفاده کرد.

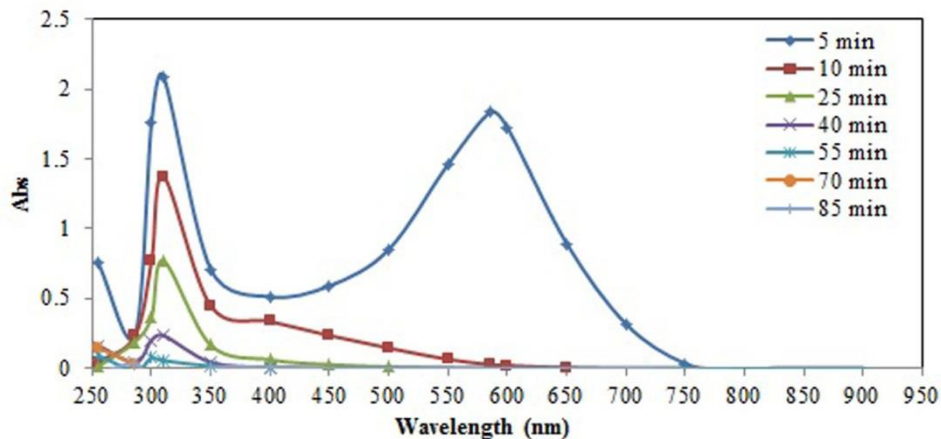
### ۲.۴.۳. منحنی جذب در حذف رنگزا

در نمودارهای ۱۴ و ۱۵ منحنی جذب دو سیستم در TiO<sub>2</sub>/NaOCl/UV-C/Dye و TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C/Dye شرایط بهینه حذف رنگزا نشان داده شده است.

با توجه به ساختار هشت حلقه‌ای مقاوم DB 71 برابر تجزیه و آنچه از نمودارهای ۱۲ و ۱۳ قابل مشاهده است، با گذشت زمان و تفکیک بعضی از پیوندها و آزادسازی ساختارهای جدید کوچک تر در محیط، میزان COD افزایش می‌یابد. با گذشت مدت زمان بیشتر و تجزیه ترکیبات خطی، نسبت COD/COD<sub>0</sub> به کمتر از ۱ کاهش می‌یابد. ثابت شدن این نسبت با گذشت زمان بیشتر نشان دهنده حضور ترکیبات مقاوم و عدم تجزیه بیشتر



نمودار ۱۴. منحنی جذب در سیستم TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV-C/Dye  
 ([TiO<sub>2</sub>]=۴۰ gr/m<sup>2</sup> و P<sub>UV-C</sub>=۹۰ W, pH=۸, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=۰/۰۰۶ M, [C]=۱۰۰ mg/L)

نمودار ۱۵. منحنی جذب در سیستم  $\text{TiO}_2/\text{NaOCl}/\text{UV-C}/\text{Dye}$ 

$$([\text{TiO}_2]=40 \text{ gr/m}^2 \text{ و } P_{\text{UV-C}}=90 \text{ W } \text{pH}=11, [\text{NaOCl}]=0.01 \text{ M}, [\text{C}]=100 \text{ mg/L})$$

تسریع رنگبری از محیط گردید. پراکسید هیدروژن نیز باعث افزایش سرعت فرایند رنگبری فتوکاتالیستی به میزان ۱۵ برابر در مقایسه با سیستم بدون حضور  $\text{H}_2\text{O}_2$  می‌شود. Gupta و همکاران (Gupta, et al., 2012) نیز نقش مؤثر پراکسید هیدروژن به عنوان یک گیرانداز الکترون در افزایش نرخ تجزیه نوری را گزارش کردند.

جدول ۳. نتایج سینتیک حذف رنگزا در شرایط بهینه

سیستم	مرتبه واکنش	ثابت سرعت K	$R^2$
$\text{TiO}_2/\text{UV-C}/\text{Dye}$	۰	۰/۲	۰/۸۲
	۱	۰/۰۲	۰/۹۸
	۲	۰/۰۱	۰/۵۸
$\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV-C}/\text{Dye}$	۰	۴/۳۸	۰/۶۷
	۱	۰/۳	۰/۹۸
	۲	۰/۰۲	۰/۱۲
$\text{TiO}_2/\text{NaOCl}/\text{UV-C}/\text{Dye}$	۰	۶/۰۳	۰/۶۲
	۱	۰/۷	۰/۹۹
	۲	۰/۱۵	۰/۰۶

همان گونه که مشاهده می‌شود، نمودارها دارای دو پیک در ۵۸۶ nm (مربوط به پیوند آزویی رنگزا) و ۳۱۰ nm (به احتمال زیاد مرتبط با حلقه‌های بنزنی و نفتالینی) می‌باشند. همچنین بعد از حدود ۲۰ دقیقه تابش در نمودار ۱۴ پیک مربوط به پیوند آزویی به صورت کامل از بین رفته که به دلیل رنگبری رنگزا می‌باشد. پیک مربوط به طول موج nm ۳۱۰ نیز بعد از حدود ۴۰ دقیقه در نمودار ۱۴ و پس از ۵۵ دقیقه در نمودار ۱۵ از بین رفته که نشان دهنده تجزیه ترکیبات واسطه محتوی حلقه‌های بنزنی و نفتالینی است (Bansal, et al., 2012).

### ۳.۴.۳. سینتیک حذف رنگزا در شرایط بهینه

نتایج سینتیک حذف رنگزا در جدول ۳ ارائه شده است. با توجه به جدول، حذف رنگزا از واکنش مرتبه اول پیروی می‌کند در ضمن اثربخشی هیپوکلریت سدیم در افزایش سرعت حذف رنگزا بسیار بالا و حدود ۳۵ برابر فرایند بدون این گیرانداز است.

این موضوع بیانگر عملکرد خوب سه‌گانه هیپوکلریت سدیم به خصوص نقش گیراندازی آن است که با گیر انداختن الکترون‌های برانگیخته در سطح  $\text{TiO}_2$  و ایجاد زمان برای شروع زنجیره واکنش‌های فتوکاتالیستی و حمله به پیوندهای گروه عاملی رنگ در ساختار DB 71 باعث

لیتر برای هر مترمکعب فاضلاب است که در این حالت نیز استفاده از میزان پراکسید هیدروژن کمتر با هزینه کمتر ولی با اثر تسریع‌کنندگی قابل قبول، نسبت به هیپوکلریت سدیم ارجحیت دارد؛ بنابراین از بین این دو ماده، پراکسید هیدروژن با راندمان قابل قبول و عملکرد گیراندازی خوب، پیشنهاد می‌شود.

### تشکر و قدردانی

بدین وسیله از ستاد ویژه توسعه فناوری نانو به جهت حمایت مالی تشکر و قدردانی می‌شود.

### یادداشت‌ها

1. Disperse Dyes
2. Acid Dyes
3. Separated Sealer and Photocatalyst
4. Homolytic Cleavage
5. Hydroperoxyl Radicals ( $\text{HO}_2^*$ )

در بررسی آن‌ها نرخ تجزیه رنگزا از سیتیک شبه مرتبه اول تبعیت نمود. همچنین Karaoglu و Ugurlu مدل شبه مرتبه اول با  $R^2$  حدود ۰/۹۲ تا ۰/۹۹ برای حذف رنگزا را در حضور هیپوکلریت سدیم گزارش نمودند (Karaoglu, Ugurlu, 2010).

### ۴. بحث و نتیجه‌گیری

با وجود اینکه NaOCl اثر بیشتری در تسریع واکنش فتوکاتالیستی به دلیل قدرت گیراندازی بالاتر آن دارد ولی پراکسید هیدروژن به دلیل تولید محصولات بی‌خطر آب و اکسیژن در محیط بر هیپوکلریت سدیم به دلیل آزادسازی ترکیبات کلردار که نیازمند تصفیه ثانویه است ارجح می‌باشد.

در مقیاس صنعتی میزان مصرف هیپوکلریت سدیم ۱ مولار برابر ۱۰ لیتر و پراکسید هیدروژن ۱ مولار برابر ۶

### منابع

- پنبه کار بیشه، م، آیتی، ب. ۱۳۹۳. مقایسه قابلیت دو اکسیدکننده  $\text{NaIO}_4$  و  $\text{NaBrO}_3$  بر بهبود فرایند فتوکاتالیستی  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  در حذف رنگزای آبی مستقیم ۷۱. مجله مهندسی عمران شریف، دوره ۲-۳۰، شماره ۱/۴، صص ۶۵-۵۷.
- Augugliaro, V., Bellardita, M., Loddo, V., Palmisano, G., Palmisano, L., Yurdakal, S. 2012. Overview on Oxidation Mechanisms of Organic Compounds by  $\text{TiO}_2$  in Heterogeneous Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 166, 1-22.
- Bansal, P., Singh, D., Sud, D. 2012. Photodegradation of commercial dye, CI Reactive Blue 160 using ZnO nanopowder: Degradation Pathway and Identification of Intermediates by GC/MS, *Separation and Purification Technology* 85, 112-119.
- Chakraborty, N. J. 2010. *Fundamentals and Practices in Colouration of Textiles*. Woodhead Publishing, New Delhi, India.
- Chong, N. M., Jin, B., Chow, K. W. C., Saint, C. 2010. Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review, *Water Research* 44, 2997-3027.
- Chu, W., Ma, W. C. 1998. Reaction Kinetics of UV-Decolourization for Dye Materials, *Chemosphere* 37(5), 961-974.
- Damodar, A., Rahul, You, S. J., Ou, S. H. 2010. Coupling of Membrane Separation with Photocatalytic Slurry Reactor for Advanced Dye Wastewater Treatment, *Separation and Purification Technology* 76, 64-71.
- Egerton, T. A., Purnama, H. 2014. Does hydrogen peroxide really accelerate  $\text{TiO}_2$  UV-C photocatalyzed decolouration of azo-dyes such as Reactive Orange 16?, *Dyes and Pigments* 101, 280-285.
- Garcia, J. C., Oliveira, J. L., Silva, A. E. C., Oliveira, C. C., Nozaki, J., De Souza, N. E. 2007. Comparative Study of the Degradation of Real Textile Effluents by Photocatalytic Reactions Involving  $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  Systems, *Journal of Hazardous Materials* 147, 105-110.
- Greenberg, A.E., Eaton, A.D., Mary, Ann, H.F. 2005. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, APHA, AWWA, WPCF, Washington DC, USA.
- Guo, M. Y., Ching, Ng, A. M., Liu, F., Djuricic, A. B., Chan, W. K. 2011. Photocatalytic Activity of Metal Oxides-The Role of Holes and  $\text{OH}^*$  Radicals, *Applied Catalysis B: Environmental* 107, 150-157.



- Gupta, K. V., Jain, R., Mittal, A., Saleh, A. T., Nayak, A., Agarwal, S., Sikarwar, S. 2012. Photo-catalytic Degradation of Toxic Dye Amaranth on TiO<sub>2</sub>/UV in Aqueous Suspensions, *Materials Science and Engineering C* 32, 12-17.
- Huo, P., Yan, Y., Li, S., Li, H., Huang, W., Chen, S., Zhang, X. 2010. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Modified Surface of TiO<sub>2</sub>/fly-ash Cenospheres and Enhanced Photocatalytic Activity on Methylene blue, *Desalination* 263, 258-263.
- Kangwansupamonkon, W., Jitbunpot, W., Kiatkamjornwong, S. 2010. Photocatalytic Efficiency of TiO<sub>2</sub>/Poly[acrylamide-co-(acrylic acid)] Composite for Textile Dye Degradation. *Polymer Degradation and Stability* 95, 1894-1902.
- Karaoglu, M. H., Ugurlu, M. 2010. Studies on UV/NaOCl/TiO<sub>2</sub>/Sep Photocatalysed Degradation of Reactive Red 195, *Journal of Hazardous Materials* 174, 864-871.
- Konstantinou, K. I., Albanis, A. T. 2004. TiO<sub>2</sub>-assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations a Review, *Applied Catalysis B: Environmental* 49, 1-14.
- Lai, C. W., Juan, J. C., Ko, W. B., Abd Hamid, S. B. 2014. An Overview: Recent Development of Titanium Oxide Nanotubes as Photocatalyst for Dye Degradation, *International Journal of Photoenergy* 2014(524135), 1-14.
- Liu, Y., Hua, L., Li, S. 2010. Photocatalytic Degradation of Reactive Brilliant Blue KN-R by TiO<sub>2</sub>/UV Process, *Desalination* 258, 48-53.
- Mir, N. A., Haque, M. M., Khan, A. K., Muneer, M., Boxall, C. 2012. Photoassisted Degradation of a Herbicide Derivative, Dinoseb, in Aqueous Suspension of Titania, *The Scientific World Journal* 2012(251527), 1-8.
- Mohamed, H. H., Bahnemann, D. W. 2012. The Role of Electron Transfer in Photocatalysis: Fact and fictions, *Applied Catalysis B: Environmental* 12(103), 1-14.
- Ni, M., Leung, H. K. M., Leung, C. Y. D., Sumathy, K. 2007. A review and Recent Developments in Photocatalytic Water-Splitting Using TiO<sub>2</sub> for Hydrogen Production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 11, 401-425.
- Rajeshwar, K., Osugi, E. M., Chanmanee, W., Chenthamarakshan, R. C., Zaroni, B. V. M., Kajitvichyanukul, P., Krishnan-Ayer, R. 2008. Heterogeneous Photocatalytic Treatment of Organic Dyes in Air and Aqueous Media Review, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9, 171-192.
- Ribeiro, J. P., Oliveira, J. T., Oliveira, A. G., Sousa, F. W., Abdala Neto, E. F., Vidal, C. B., de Keukeleire, D., dos Santos, A. B., Nascimento, R. F. 2014. Treatment of Sulfonated Azo Dye Reactive Red 198 by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Journal of Chemistry* 2014(619815), 1-11.
- Slokar, M. Y., Le Marechal, M. A. 1998. Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, *Dyes and Pigments* 37(4), 335-356.
- Soutsas, K., Karayannis, V., Poullos, I., Riga, A., Ntampeglitis, K., Spiliotis, X., Papapolymerou, G. 2010. Decolorization and Degradation of Reactive Azo Dyes via Heterogeneous Photocatalytic Processes, *Desalination* 250, 345-350.
- Syoufian, A., Nakashima, K. 2007. Degradation of Methylene Blue in Aqueous Dispersion of Hollow Titania Photocatalyst: Optimization of Reaction by Peroxydisulfate Electron Scavenger, *Journal of Colloid and Interface Science* 313, 213-218.
- Umh, H. N., Kim, Y. 2014. Sensitivity of nanoparticles' stability at the point of zero charge (PZC), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20, 3175-3178.
- Wang, Y., Zhang, P. 2011. Photocatalytic Decomposition of Perfluorooctanoic Acid (PFOA) by TiO<sub>2</sub> in the Presence of Oxalic Acid, *Journal of Hazardous Materials* 192, 1869-1875.
- www.chemicalbook.com
- Yu, C. H., Wu, C. H., Ho, T. H., Hong, A. K. P. 2010. Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub>, UV/Oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/Oxidant Systems: A Comparative Study, *Chemical Engineering Journal* 158, 578-583.