

# مقایسه‌ی قابلیت دو اکسیدکننده‌ی $\text{NaIO}_4$ و $\text{NaBrO}_3$ بر بهبود فرایند فتوکاتالیستی $\text{UV}/\text{TiO}_2$ در حذف رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱

معصومه بنه‌کاریشه (دانشجوی کارشناسی ارشد)

بینا آیتی\* (دانشیار)

دانشکده‌ی مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

مهندسی عمران شریف، زمستان ۱۳۹۳ (ص. ۵۷-۶۵)  
دوری ۲-۳، شماره ۱/۳، ص. ۵۷-۶۵

هدف اصلی از انجام این مطالعه، بررسی اثر افزودن دو اکسیدکننده‌ی  $\text{NaIO}_4$  و  $\text{NaBrO}_3$  در فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  تثبیت شده بر بستر بتن به کمک اشعه‌ی UV جهت حذف رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ بوده است. پارامترهای غلظت اولیه‌ی رنگ‌زا، pH، شدت تابش UV-C و دز اکسیدکننده در طی انجام آزمایش جهت تعیین شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفته است. در شرایط غلظت اولیه‌ی  $200 \text{ ppm}$ ، مقدار  $40 \text{ gr/m}^2$  ذرات  $\text{TiO}_2$ ، لامپ  $90 \text{ وات}$  و مقدار  $64 \text{ gr/L}$   $100 \text{ ppm}$  اکسیدکننده‌ی  $\text{NaIO}_4$  در مدت زمان ۲۵ دقیقه برای سیستم‌های  $\text{UV}/\text{TiO}_2$ ،  $\text{UV}/\text{NaIO}_4$  و  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{NaIO}_4$  به ترتیب برابر  $39/4$ ،  $79/54$  و  $84/75$  درصد و همچنین با غلظت اولیه‌ی  $100 \text{ ppm}$ ،  $45 \text{ gr/L}$   $100 \text{ ppm}$  اکسیدکننده‌ی  $\text{NaBrO}_3$  و حفظ دیگر شرایط در سیستم‌های  $\text{UV}/\text{NaBrO}_3$  و  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{NaBrO}_3$  به ترتیب  $62/91$  و  $66/19$  درصد راندمان حذف مشاهده شد، که بیانگر قوی بودن اکسیدکننده‌ی  $\text{NaIO}_4$  نسبت به  $\text{NaBrO}_3$  است.

m.panbehkarbisheh@modares.ac.ir  
ayati\_bi@modares.ac.ir

واژگان کلیدی: شدت تابش، غلظت، رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱، pH.

## ۱. مقدمه

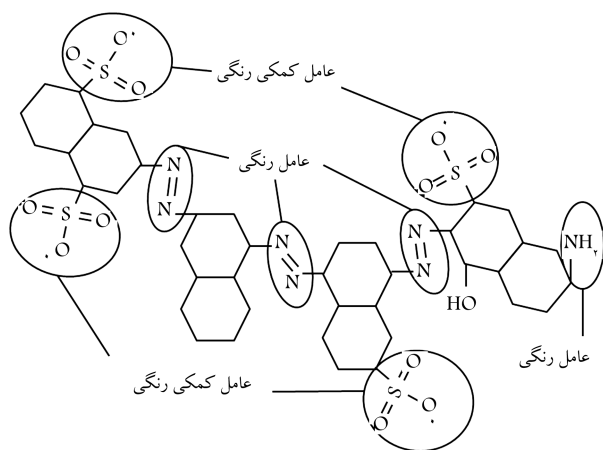
انجام اکسیداسیون جهت حذف رنگ‌زا به کار برده می‌شود. پتانسیل اکسیداسیون در طی این فرایند در pH معادل ۳ بین  $2/65$  تا  $2/8$  ولت است.<sup>[۱]</sup> رادیکال‌های  $\text{OH}^\bullet$  در حذف آلاینده‌های مختلف و معدنی کردن آنها بسیار مؤثرند. این موضوع بدین معناست که رادیکال هیدروکسیل قابلیت بالایی در ترکیب با مولکول‌های آلی مختلف دارد و اتم هیدروژن آنها را جذب می‌کند و یا با اضافه کردن باند دوگانه‌ی  $\text{C}=\text{C}$  آب و رادیکال آلکیل تشکیل می‌شود. مولکول‌های آلی تغییرشکل می‌یابند و به نمک‌های غیرآلی، آب و دی اکسیدکربن تبدیل می‌شوند.<sup>[۸]</sup> روش‌های مختلفی برای تولید رادیکال هیدروکسیل وجود دارد که در این مطالعه از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) و اکسیدکننده‌های  $\text{NaIO}_4$  و  $\text{NaBrO}_3$  استفاده شده است.

دی اکسید تیتانیوم به دلیل داشتن خصوصیات منحصر به فرد مانند ضریب شکست بالا، فعالیت فتوشیمیایی، قیمت سنتز به نسبت پائین، خصوصیات ساختاری ویژه، قدرت جذب نور ماوراء بنفش، پایداری شیمیایی و فیزیکی تحت شرایط واکنش، شفافیت لایه‌ی نازک، قدرت اکسیداسیون بالا و غیرسمی بودن، کاربردهای متنوعی در رنگ‌دانه‌ها، نگهدارنده‌ها، کاتالیزورها، سرامیک‌ها و غشاءهای معدنی دارد و به عنوان فتوکاتالیزور در زمینه‌ی محیط زیست برای از بین بردن آلاینده‌های زیست محیطی، اکسیداسیون آلاینده‌های آلی و تبدیل آنها به دی اکسیدکربن و آب بسیار مورد استفاده قرار گرفته است.<sup>[۹]</sup>

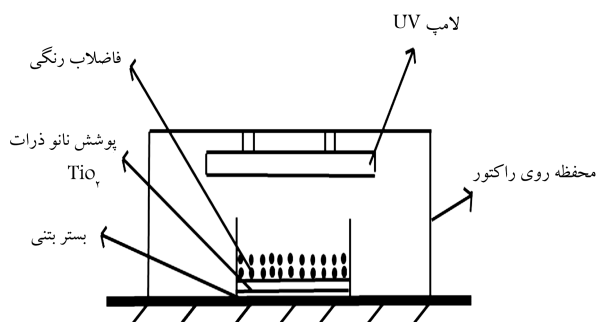
رنگ‌زاهای آزو به دلیل پایداری و تنوع از لحاظ ساختار شیمیایی،  $60$  تا  $70$  درصد میزان رنگ مصرفی در صنایع نساجی را به خود اختصاص داده‌اند.<sup>[۱]</sup> این رنگ‌زاها شامل یک و یا چند گروه آزویی ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) هستند که حلقه‌های آروماتیکی آنها اغلب به سولفونات متصل،<sup>[۲]</sup> و تحت شرایط بیولوژیکی هوازی بسیار مقاوم هستند.<sup>[۳]</sup> آلودگی رنگ‌زاهای سنتزی در فاضلاب بسیار مهم است.<sup>[۴]</sup> به طوری که  $10$  تا  $20$  درصد رنگ‌زاهای مصرفی در فرایند رنگ‌رزی مستقیماً وارد محیط زیست می‌شوند.<sup>[۵]</sup> رنگ‌زاهای موجود در آب علاوه بر احتمال خطر ناشی از ترکیبات آروماتیک، موجب کدر شدن آب و در نتیجه جذب کمتر نور توسط موجودات آبی می‌شوند و در روند زندگی این موجودات اختلال ایجاد می‌کنند، بنابراین قبل از تخلیه به محیط زیست باید تصفیه شوند.<sup>[۶]</sup> امروزه روش‌های جذب، انعقاد و لخته‌سازی، الکتروشیمیایی و اولترافیلتراسیون به دلیل هزینه‌بر بودن و مشکلات اجرایی کمتر مورد استفاده قرار می‌گیرند،<sup>[۷]</sup> و تمایل به کاربرد روش‌های فتون، فوتوتون، ازن‌زنی، اکسیداسیون پیشرفته و فتوکاتالیستی گسترش پیدا کرده است.<sup>[۱]</sup> در این میان، روش اکسیداسیون پیشرفته به عنوان یکی از روش‌های مناسب با تولید رادیکال آزاد  $\text{OH}^\bullet$  در طی

\* نویسنده مسئول

تاریخ دریافت: ۱۳۹۱/۸/۲۹، اصلاحیه ۱۳۹۱/۱۲/۱۴، پذیرش ۱۳۹۲/۳/۱۲.



شکل ۱. ساختمان مولکولی رنگ‌زا.



شکل ۲. راکتور مورد استفاده در پژوهش.

جدول ۱. مشخصات اکسیدکننده‌ها.

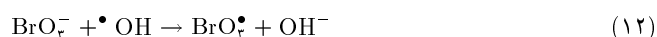
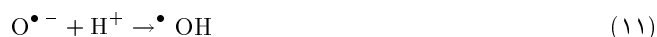
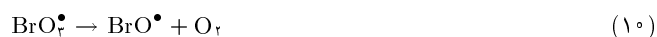
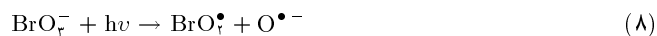
نام ماده	برومات سدیم	پرکلرات سدیم
فرمول شیمیایی	NaBrO <sub>3</sub>	NNaIO <sub>4</sub>
ساختمان شیمیایی		
وزن مولکولی (gr/mol)	۱۵۰/۸۹	۲۱۳/۸۹
نقطه‌ی ذوب (درجه‌ی سلسیوس)	۳۸۱	...
نقطه‌ی جوش (درجه‌ی سلسیوس)	۱۳۹۰	...
وزن مخصوص	۳/۳۴	۳/۸۶۵
محدوده‌ی pH	...	...
رنگ	سفید	...

پایوت پلاستیکی با بستر ثابت مورد استفاده در پژوهش به‌عنوان راکتور شیمیایی اکسیداسیون UV/TiO<sub>2</sub> دارای حجم ۲۵۰ cc و منبع تابش از جنس لامپ UV-C شرکت Philips با توان ۳۰ وات بوده است، که جهت حفاظت از اشعه‌های مضر توسط کاغذ آلومینیومی ضخیم پوشانده شده بود. شماتیک پایوت در شکل ۲ و مشخصات اکسیدکننده‌های مورد استفاده در پژوهش در جدول ۱ ارائه شده است. به منظور اندازه‌گیری غلظت رنگ‌زا از مشخصات جذبی آن در ناحیه‌ی UV-Vis استفاده شده است. بدین منظور ابتدا جهت تعیین طول موج بیشینه (λ<sub>max</sub>)، طیف جذبی محلولی از رنگ‌زا به غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر در محدوده‌ی ۲۰۰-۹۰۰ نانومتر به وسیله‌ی دستگاه اسپکتروفوتومتر رسم شده است.

اکسیدکننده‌ها به دلیل تولید رادیکال آزاد، خاصیت اکسیدکنندگی بالایی ایجاد می‌کنند.<sup>[۱۱]</sup> سدیم متا پریدات (NaIO<sub>4</sub>) در مجاورت آب به یون IO<sub>4</sub><sup>-</sup> و در معرض نور UV-C به رادیکال IO<sub>4</sub><sup>•</sup> تبدیل می‌شود و سپس با رادیکال آزاد هیدروکسیل (\*OH) واکنش می‌دهد و باعث تولید رادیکال آزاد یونیوم (IO<sub>3</sub><sup>•</sup>) و در نتیجه تسریع رنگ‌زدایی می‌شود.<sup>[۱۱]</sup> این مراحل در واکنش‌های ۱ تا ۶ نشان داده شده است:



سدیم برومات (NaBrO<sub>3</sub>) نیز با تولید رادیکال‌های آزاد BrO<sub>3</sub><sup>•</sup> و BrO<sub>2</sub><sup>•</sup> باعث تسریع رنگ‌زدایی می‌شود. روند تولید رادیکال‌های آزاد در معادله‌های ۷ تا ۱۲ ارائه شده است:<sup>[۱۲]</sup>



در این زمینه پژوهش‌های زیادی انجام شده است. برای نمونه، در سال ۲۰۱۱، رنگ‌زدایی ۱۹۸ Reactive Red را در سیستم‌های UV/NaIO<sub>4</sub> و UV/TiO<sub>2</sub>/NaIO<sub>4</sub> مطالعه شده است. طبق نتایج حاصل، سیستم دوم راندمان حذف بهتری داشته است.<sup>[۱۰]</sup> همچنین در سال ۲۰۱۰، رنگ‌زدایی Reactive Blue 5 در فرآیند فتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub> در حضور اکسیدکننده‌های NaIO<sub>4</sub>، NaBrO<sub>3</sub>، Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>، NaIO<sub>4</sub> مورد بررسی قرار گرفته است.<sup>[۱۳]</sup> در این پژوهش نیز UV/TiO<sub>2</sub>/NaIO<sub>4</sub> بهترین سیستم تشخیص داده شده است. همچنین در سال ۲۰۰۸، تحقیقات مشابهی انجام و نتایجی مشابه به‌دست آمده است.<sup>[۱۴]</sup>

در این پژوهش به بررسی تأثیر دو اکسیدکننده‌ی NaIO<sub>4</sub> و NaBrO<sub>3</sub> بر فرآیند فتوکاتالیستی UV/TiO<sub>2</sub> و تعیین شرایط بهینه‌ی شامل pH، شدت تابش UV، غلظت رنگ‌زا و دز اکسیدکننده‌ها پرداخته شده است. به همین منظور ۳ سیستم UV/TiO<sub>2</sub>، UV/Oxidant، UV/TiO<sub>2</sub>/Oxidant و UV/TiO<sub>2</sub>/Oxidant به‌طور مجزا در حذف رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ (DB۷۱) مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۲.۱. روش کار

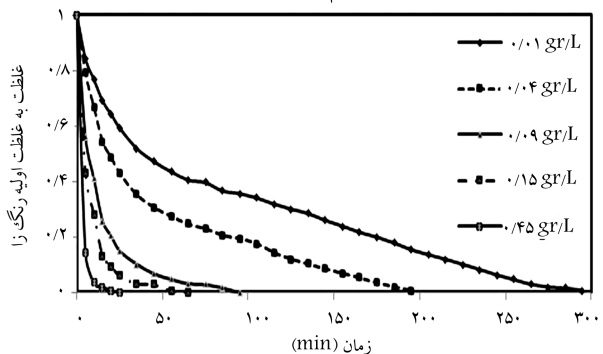
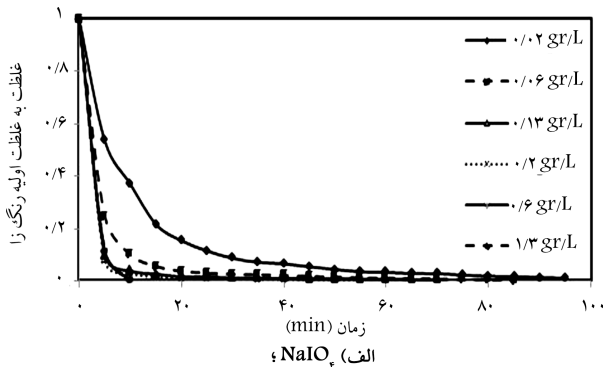
ساختمان مولکولی رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ با فرمول بسته‌ی C<sub>4۰</sub>H<sub>۲۳</sub>N<sub>۴</sub>Na<sub>۲</sub>O<sub>۱۳</sub>S<sub>۲</sub> با فرمول بسته‌ی ۷۱ با فرمول بسته‌ی C<sub>۴۰</sub>H<sub>۲۳</sub>N<sub>۴</sub>Na<sub>۲</sub>O<sub>۱۳</sub>S<sub>۲</sub> و وزن مولکولی ۱۰۲۹/۸۷ گرم بر مول در شکل ۱ ارائه شده است.

- آب مقطر دوبار تقطیر جهت رقیق‌سازی و تهیه‌ی محلول‌ها؛
- در ادامه، تجهیزات و وسایل مورد استفاده در این پژوهش ارائه شده است:
- اسپکتروفوتومتر مدل Carry 50 ساخت Varian جهت تعیین جذب محلول.
- اولتراسونیک کلینر مدل Fungilab UE-6SFD جهت جدا کردن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم آگلومره‌شده.
- pH متر دیجیتالی مدل 691 ساخت Metrohm جهت تعیین pH محلول.
- ترازوی دیجیتالی مدل PLS 360-3 ساخت شرکت Kern با دقت 0.001 گرم.
- سانتریفوژ 12 شاخه مدل CE 145 ساخت شرکت شیمی فن جهت ته نشین کردن ذرات معلق.
- لامپ جیوه‌یی کم فشار 30 وات (طول موج 254 نانومتر) ساخت شرکت Philips به عنوان منبع UV-C.
- همزن مغناطیسی مدل RH-B2 ساخت شرکت Ika.

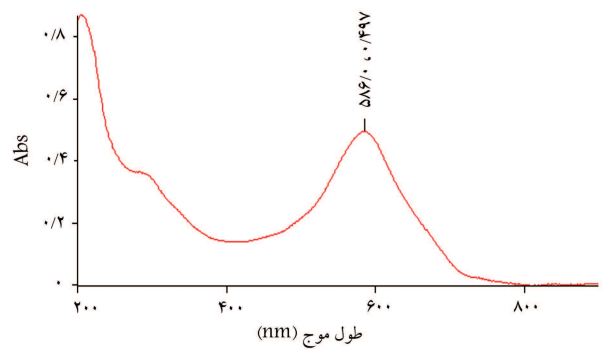
### ۳. نتایج و بحث

#### ۳.۱. تعیین دز بهینه‌ی اکسیدکننده

همان‌طور که در نمودار ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار اکسیدکننده، میزان حذف رنگ‌زا افزایش می‌یابد. سایر پژوهشگران نیز همین نتایج را گزارش کرده‌اند.<sup>[۱۳، ۱۴]</sup> زیرا افزایش مقدار اکسیدکننده موجب افزایش تولید رادیکال  $\cdot\text{OH}$  و در نتیجه افزایش راندمان حذف می‌شود.<sup>[۱۷]</sup> همان‌طور که در نمودار ۱ الف مشاهده می‌شود، در مقادیر بیش از 0.2 gr/L زمان حذف کاهش و راندمان حذف افزایش می‌یابد و بعد از این



نمودار ۱. بررسی دز بهینه‌ی اکسیدکننده‌ها (غلظت رنگ‌زا، 100 ppm، لامپ 90 وات و pH طبیعی).



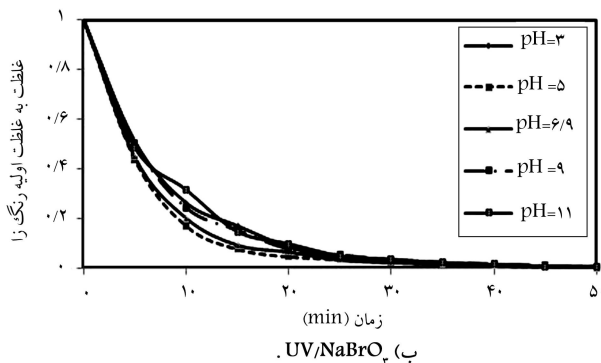
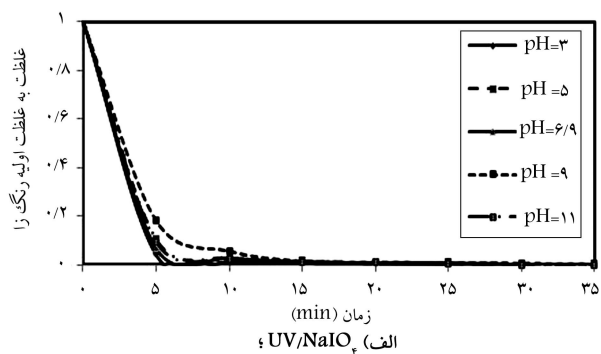
شکل ۳. منحنی  $\lambda_{max}$  رنگ‌زا.

مطابق شکل ۳، طیف محلول رنگ‌زا در ناحیه‌ی مرئی (طول موج 586 nm) پیک جذبی بیشینه دارد. سپس برای تهیه‌ی منحنی کالیبراسیون رنگ‌زا، محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت 10، 50، 80 و 100 میلی‌گرم در لیتر تهیه و جذب آنها در طول موج بیشینه اندازه‌گیری شده است ( $y = 0.1181x$ ). در طی پژوهش، غلظت رنگ‌زا و میزان حذف آن در مراحل مختلف از طریق این رابطه محاسبه شده است. جهت ساخت بستر بتنی از ظرفی به طول 23 cm و عرض 15 cm استفاده و ملات آب و سیمان با نسبت وزنی آب به سیمان 1 به 2 به ضخامت 0.8 m در آن ریخته شده است. برای اینکه بتن ساخته‌شده به راحتی از قالب جدا شود، قبل از ریختن ملات، ظرف توسط روغن قالب آغشته شد. جهت آرام خشک‌شدن نمونه، در پوش قالب گذاشته و پس از یک تا چند روز، نمونه‌ی بتن خشک شد. به منظور تثبیت نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  روی بستر بتنی از 40 گرم بر مترمربع دی‌اکسید تیتانیوم استفاده شده است.<sup>[۱۵]</sup> برای اینکه ذرات دی‌اکسید تیتانیوم از حالت آگلومره خارج شوند و به خاصیت نانوئی برسند، محلول به مدت 30 دقیقه در داخل دستگاه اولتراسونیک قرار داده شده است. همچنین با توجه به مطالعات انجام‌شده‌ی قبلی،<sup>[۱۴، ۱۵]</sup> از روش SSP جهت پوشش‌دهی استفاده شده است، به این ترتیب که پس از مالیدن چسب بتن توسط برس تمیز بر روی بستر بتنی تهیه‌شده به ضخامت تقریبی 0.2 تا 0.5 میلی‌متر، محلول  $\text{TiO}_2$  به آرامی روی آن ریخته و مدت 2 الی 3 روز فرصت داده شد تا هم‌زمان با خشک‌شدن چسب بتن، محلول  $\text{TiO}_2$  نیز به آرامی خشک و بر روی بستر تثبیت شود. در ادامه، تأثیر پارامترهای اصلی pH، غلظت اولیه‌ی رنگ‌زا، غلظت اکسیدکننده، شدت تابش لامپ UV و زمان رنگ‌زدایی در سیستم‌های مختلف UV/ $\text{TiO}_2$ ، UV/Oxidant و UV/ $\text{TiO}_2$ /Oxidant مورد بررسی قرار گرفته است.

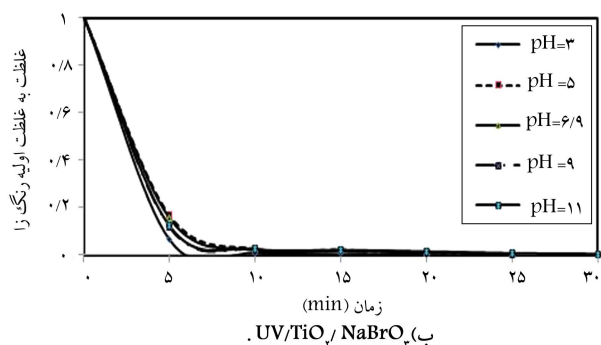
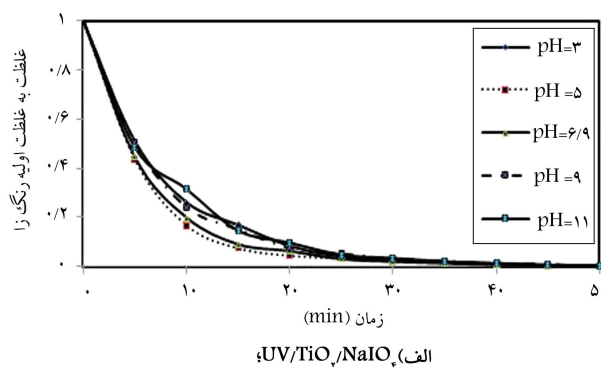
#### ۲.۲. مواد و تجهیزات

مواد مورد استفاده در طی آزمایش به این قرار است:

- رنگ‌زای آبی مستقیم 71 (DB71) محصول شرکت الوان ثابت همدان؛
- $\text{TiO}_2$  (P25) با قطر تقریبی 50 نانومتر حاوی 80٪ فاز آناتاز و 20٪ فاز روتایل، محصول شرکت Degusa آلمان؛
- اکسیدکننده‌های  $\text{NaIO}_4$  و  $\text{NaBrO}_3$  محصول Merck؛
- چسب بتن سوپر محصول شرکت شیمی بتن بهینه؛
- هییدروکسید سدیم (NaOH) محصول شرکت Merck جهت تنظیم pH؛
- اسید سولفوریک ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) محصول شرکت دکتر مجللی جهت تنظیم pH و اندازه‌گیری COD؛



نمودار ۲. میزان حذف رنگ‌زا در pH های مختلف در سیستم (غلظت رنگ‌زا معادل ۱۰۰ ppm، لامپ ۹۰ وات و غلظت  $\text{NaIO}_4$  معادل ۰٫۲ gr/L و غلظت  $\text{NaBrO}_3$  معادل ۰٫۱۵ gr/L).



نمودار ۳. میزان حذف رنگ‌زا در pH های مختلف در سیستم (غلظت رنگ‌زا معادل ۱۰۰ ppm، لامپ ۹۰ وات، غلظت اکسیدکننده  $\text{NaIO}_4$  معادل ۰٫۲ gr/L، غلظت  $\text{NaBrO}_3$  معادل ۰٫۱۵ gr/L و غلظت  $\text{TiO}_2$  معادل ۴۰ gr/m<sup>۲</sup>).

مقدار افزودن اکسیدکننده تأثیری بر راندمان حذف نداشته و ثابت می‌ماند. در نتیجه، این غلظت به‌عنوان مقدار بهینه‌ی اکسیدکننده‌ی  $\text{NaIO}_4$  انتخاب شده است. همچنین مطابق نمودار ۱ ب، با افزایش غلظت اکسیدکننده‌ی  $\text{NaBrO}_3$ ، میزان راندمان افزایش می‌یابد. با افزایش تولید یون‌های  $\text{BrO}_3^-$  میزان رادیکال آزاد  $\text{OH}^\bullet$  با گذشت زمان بیشتر می‌شود و در نتیجه راندمان حذف افزایش می‌یابد. برای مقادیر بیش از ۱۵ gr/L، زمان حذف کاهش و راندمان حذف به شدت افزایش می‌یابد، که با در نظر گرفتن دیگر پارامترها به‌عنوان مقدار بهینه‌ی اکسیدکننده‌ی  $\text{NaBrO}_3$  انتخاب شده است.

### ۲.۳. تعیین pH بهینه

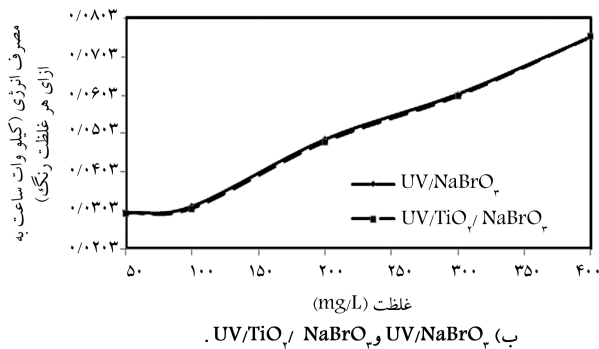
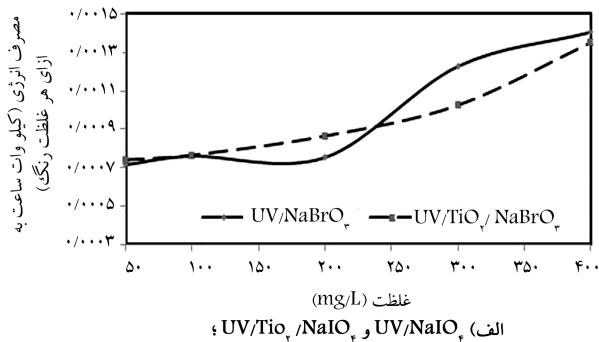
در واکنش‌های فتوکاتالستی، پارامتر pH عامل مؤثری در تشکیل رادیکال آزاد و قابلیت رنگ‌زدایی محسوب می‌شود.<sup>[۱۲]</sup> با این حال نرخ سرعت واکنش (K) با افزایش pH کاهش ناچیزی می‌یابد و دلیل این امر را می‌توان کاهش تولید رادیکال آزاد برای رنگ‌زدایی توسط اکسیدکننده دانست.<sup>[۱۸]</sup> همان‌طور که در نمودارهای ۲ و ۳ مشاهده می‌شود، pH تأثیر چندانی در روند حذف رنگ‌زا نمی‌گذارد. به طوری که بعد از مدت زمان ۱۰ دقیقه برای pH معادل ۳، ۵، ۶٫۹، ۹ و ۱۱ در سیستم  $\text{UV/NaIO}_4$  به ترتیب ۹۸٫۵۸، ۹۷٫۰۷، ۹۷٫۰۱، ۹۴٫۲۴ و ۹۷٫۴۷ درصد، در سیستم  $\text{UV/NaBrO}_3$  ۸۱٫۸۱، ۷۳٫۸۱، ۸۳٫۲۲، ۸۰٫۰۳ و ۶۸٫۴۷ درصد، در سیستم  $\text{UV/TiO}_2/\text{NaIO}_4$  ۹۹٫۸۰، ۹۷٫۸۴، ۹۸٫۱۱، ۹۸٫۲۱ و ۹۷٫۸۴ درصد، در سیستم  $\text{UV/TiO}_2/\text{NaBrO}_3$  ۹۰٫۷، ۹۰٫۵۳، ۹۰٫۷۷، ۸۹٫۳۹ و ۸۱٫۴ درصد راندمان حذف به دست آمده است.

به دلیل نزدیک بودن راندمان حذف سیستم‌ها در pH های مختلف pH طبیعی (۶٫۹) که نیازی به تنظیم ندارد، به‌عنوان مقدار بهینه انتخاب شده و در ادامه‌ی پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است. با مقایسه‌ی نتایج سیستم  $\text{UV/Oxidant}$  و  $\text{UV/TiO}_2/\text{Oxidant}$  که ۳ دلیل عمده دارد: ۱. با افزودن اکسیدکننده‌ها، رادیکال‌های فعال اکسیدکننده‌ها از به دام افتادن الکترون‌ها در ترازشان به منظور شکل‌گیری الکترون - حفره جلوگیری می‌کنند. ۲. شکل‌گیری رادیکال‌های هیدروکسیل را افزایش می‌دهند. ۳. موجب تولید ترکیبات خاص، که خاصیت اکسیدکنندگی بالایی دارند، می‌شوند.<sup>[۱۲]</sup> علی‌رغم بالا بودن راندمان حذف سیستم  $\text{UV/TiO}_2/\text{Oxidant}$ ، رادیکال‌های فعال اکسیدکننده‌ها نسبت به رادیکال آزاد هیدروکسیل تأثیر بیشتری در حذف رنگ‌زا می‌گذارند،<sup>[۱۹]</sup> و نتایج نزدیک به هم مشاهده شده است.

### ۳.۳. تعیین غلظت بهینه‌ی رنگ‌زا

همان‌طور که در نمودارهای ۴ و ۵ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه‌ی رنگ‌زا، میزان حذف آن کاهش می‌یابد، به طوری که میزان رنگ‌زدایی در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ میلی‌گرم بر لیتر در مدت زمان ۲۵ دقیقه در سیستم  $\text{UV/NaIO}_4$  به ترتیب ۱۰۰، ۱۰۰، ۹۶٫۲۹، ۸۸٫۵۲ و ۷۸٫۴۳ درصد و در سیستم  $\text{UV/NaBrO}_3$  به ترتیب ۹۹٫۷۲، ۹۷٫۲۸، ۹۶٫۲۹، ۶۲٫۷۴ و ۵۱٫۰۳ درصد راندمان حذف مشاهده شده است.

با مقایسه‌ی دو سیستم، قدرت اکسیدکنندگی اکسیدکننده‌ها را می‌توان به‌صورت  $\text{NaIO}_4 > \text{NaBrO}_3$  در نظر گرفت.<sup>[۱۲]</sup> در مدت زمان ۲۰ دقیقه برای سیستم  $\text{UV/TiO}_2/\text{NaIO}_4$  ۱۰۰، ۹۹٫۲۳، ۹۴٫۲ و ۸۱٫۱ درصد و برای سیستم  $\text{UV/TiO}_2/\text{NaBrO}_3$  ۹۹٫۴۵، ۹۷٫۳۵، ۶۲٫۵۸، ۴۹٫۰۱ و ۳۹٫۴۱ درصد

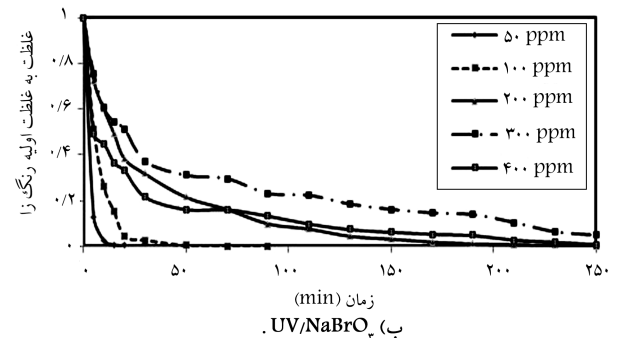
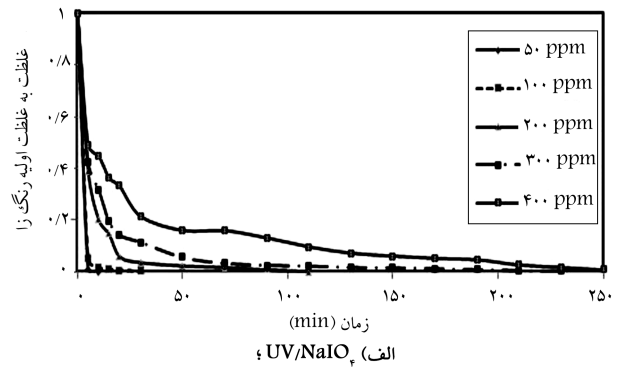


نمودار ۶. میزان مصرف انرژی در سیستم.

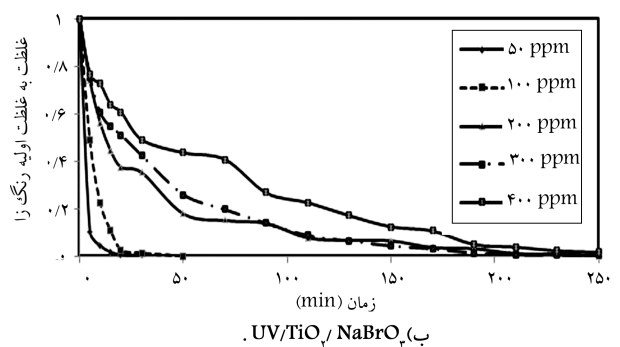
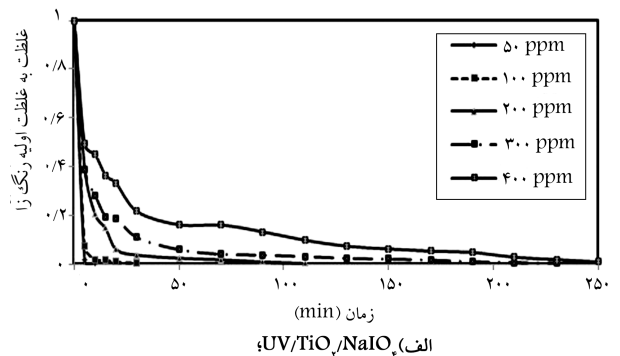
راندمان حذف مشاهده شده است. با توجه به کمترین میزان مصرف انرژی (نمودار ۶) در غلظت ۲۰۰ ppm در سیستم UV/NaIO<sub>۲</sub> و در غلظت ۱۰۰ ppm در سیستم UV/NaBrO<sub>۲</sub> این مقادیر به عنوان میزان مقدار بهینه انتخاب شدند. دلیل کاهش رنگ‌زدایی با افزایش غلظت رنگ‌زا به ۳ دلیل عمده است. ۱. با افزایش غلظت رنگ‌زا، اثر نور UV بر این فرایند کاسته و ذرات TiO<sub>۲</sub> برای تولید رادیکال آزاد کمتر فعال می‌شوند. [۲۰] ۲. با افزایش غلظت رنگ‌زا، مولکول‌های رنگی جذب ذرات می‌شود و حفره‌های فعال فتوکاتالیستی را اشغال می‌کند، که منجر به کاهش تولید رادیکال آزاد می‌شود. [۲۱] ۳. با افزایش غلظت رنگ‌زا، مولکول‌های رنگ‌زا با رادیکال‌های هیدروکسیل روی نقاط فعال ذرات TiO<sub>۲</sub> واکنش می‌دهد. در این حالت رادیکال هیدروکسیل جذب مولکول رنگ‌زا می‌شود و راندمان حذف کاهش می‌یابد. [۲۰] نکته‌ی مهم دیگر اینکه شیب نمودار در ابتدا زیاد و پس از مدتی کاهش می‌یابد. چرا که با تولید محصولات میانی، برخی واکنش‌های فتوکاتالیستی جهت شکستن و حذف آنها انجام می‌شود؛ بنابراین، نرخ حذف رنگ‌زا کاهش پیدا می‌کند. با گذشت زمان، محصولات ساده نیز شکسته می‌شود و ترکیبات سخت تجزیه‌پذیرتر باقی می‌مانند، لذا نرخ حذف رنگ‌زا در انتهای آزمایش‌ها به میزان زیادی کاهش می‌یابد. [۲۱]

#### ۴.۳. تعیین شدت تابش UV

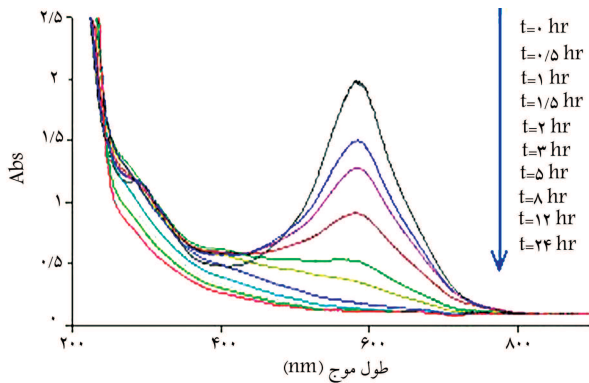
همان‌طور که در نمودارهای ۷ و ۸ مشاهده می‌شود، با افزایش توان و در نتیجه شدت لامپ و تعداد فوتون‌های ساطع‌شده، راندمان تقریباً ثابت می‌ماند و تغییری مشاهده نمی‌شود. چرا که این شدت لامپ معادل بیشینه‌ی انرژی مورد نیاز برای برانگیخته‌شدن TiO<sub>۲</sub> تثبیت شده بر روی بستر بتنی است. با افزایش شدت نور، رادیکال‌های آزاد افزایش و در نتیجه راندمان حذف افزایش می‌یابد، اما بیشتر از آن تأثیر چندانی ندارد. نتایج شدت تابش سایر پژوهشگران نیز همین مطلب را نشان



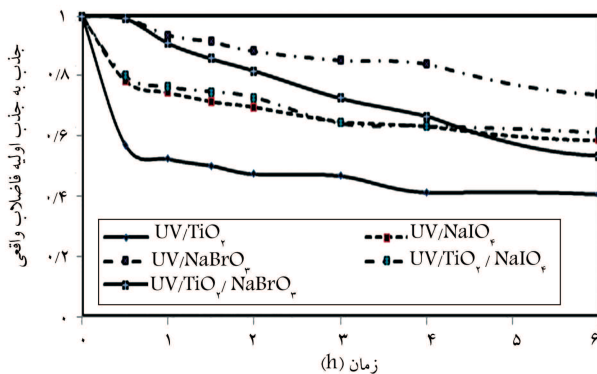
نمودار ۴. میزان حذف رنگ‌زا در غلظت‌های اولیه‌ی مختلف در سیستم (لامپ ۹۰ وات، pH طبیعی و غلظت اکسیدکننده‌ی NaIO<sub>۲</sub> معادل ۰٫۲ gr/L، غلظت NaBrO<sub>۲</sub> معادل ۰٫۱۵ gr/L).



نمودار ۵. میزان حذف رنگ‌زا در غلظت‌های اولیه‌ی مختلف در سیستم (لامپ ۹۰ وات، pH طبیعی، غلظت اکسیدکننده‌ی NaIO<sub>۲</sub> معادل ۰٫۲ gr/L، غلظت NaBrO<sub>۲</sub> معادل ۰٫۱۵ gr/L و غلظت TiO<sub>۲</sub> معادل ۴۰ gr/m<sup>۲</sup>).



نمودار ۹. طیف جذبی فاضلاب سنتزی در زمان‌های مختلف.



نمودار ۱۰. میزان حذف فاضلاب واقعی در سیستم‌های مختلف.

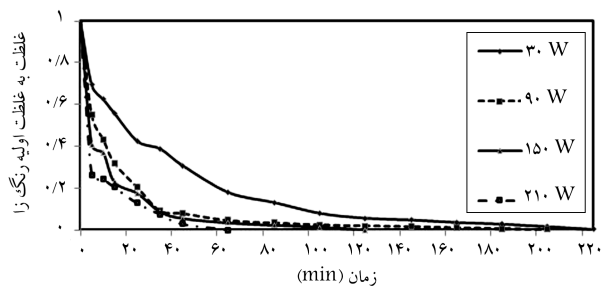
پذیرنده‌ی الکترون، از شکل‌گیری حفره - الکترون جلوگیری می‌کند. اکسیدکننده‌ها دو وظیفه یکی به‌عنوان اکسیدکننده و دیگری اسکاونجر دارند.<sup>[۱۳]</sup> به دلیل نزدیک بودن نتایج بیش از ۹۰ وات در تمامی سیستم‌ها، شدت لامپ ۹۰ وات به‌عنوان میزان بهینه انتخاب شد و در ادامه‌ی پژوهش مورد استفاده قرار گرفته است.

### ۵.۳. تعیین زمان بهینه

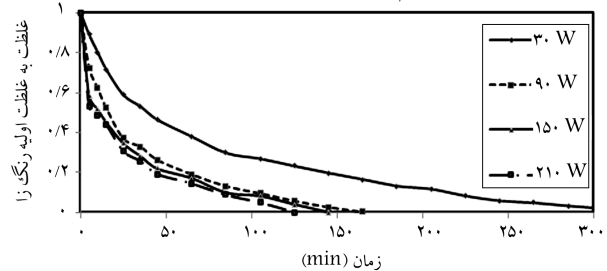
نمودار ۹، طیف جذبی فاضلاب سنتزی را در زمان‌های مختلف نشان می‌دهد. با گذشت زمان سطح زیر نمودار طیف جذبی، کاهش می‌یابد که بیانگر کاهش غلظت رنگ‌زاست. در این زمان، غلظت رنگ‌زای خروجی به کمتر از استاندارد نشر به محیط زیست که معادل ۷۵ ppm نمک پلاتین کبالت است، رسیده است. در جدول ۲، مقادیر زمان بهینه‌ی تمامی سیستم‌ها به همراه دیگر پارامترهای بهینه‌ی ارائه شده است.

### ۶.۳. نتایج فاضلاب واقعی

به منظور بررسی کارایی سیستم‌ها، فاضلاب واقعی صنعت نساجی از کارخانه‌ی لاله‌ی مهرگان قم تهیه و میزان راندمان حذف بررسی شده است. فاضلاب واقعی دارای pH معادل ۵٫۶۳ و COD اولیه‌ی ۲۵۰۰ mg/L بود، که نتایج حاصل در نمودار ۱۰ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سیستم  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  راندمان حذف بالاتری داشته است. به دلیل وجود ساختارهای پیچیده و سخت تجزیه‌پذیر رنگ‌زاهای مختلف موجود در فاضلاب واقعی، اثر غلظت اکسیدکننده

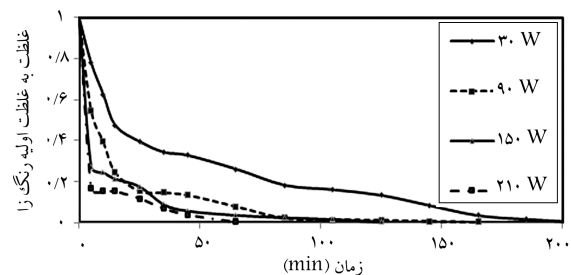


الف)  $\text{UV}/\text{NaIO}_4$  (غلظت رنگ ۲۰۰ ppm و غلظت  $\text{NaIO}_4$  ۰٫۰۶۴ gr/L)

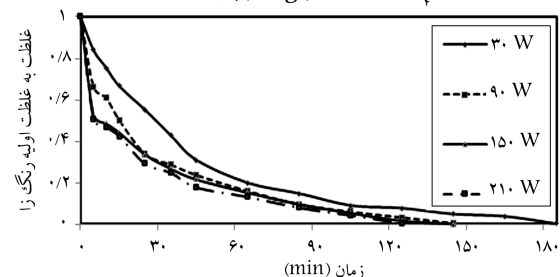


ب)  $\text{UV}/\text{NaBrO}_2$  (غلظت رنگ ۱۰۰ ppm و غلظت  $\text{NaBrO}_2$  ۰٫۰۴۵ gr/L)

نمودار ۷. بررسی شدت لامپ UV در pH طبیعی بر راندمان حذف در سیستم.



الف)  $\text{UV}/\text{NaIO}_4$  (غلظت رنگ ۲۰۰ ppm و غلظت  $\text{NaIO}_4$  معادل ۰٫۰۶۴ gr/L)



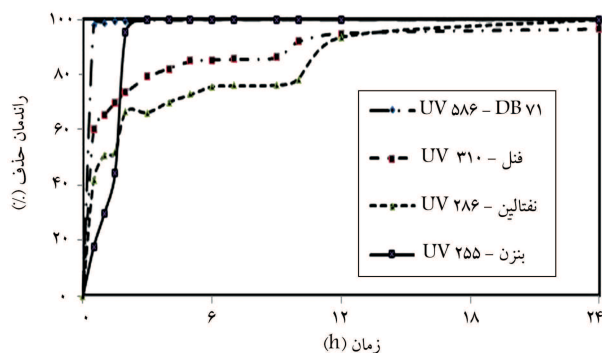
ب)  $\text{UV}/\text{NaBrO}_2$  (غلظت رنگ ۱۰۰ ppm و غلظت  $\text{NaBrO}_2$  معادل ۰٫۰۴۵ gr/L)

نمودار ۸. بررسی شدت لامپ UV در pH طبیعی و غلظت  $\text{TiO}_2$  معادل ۴۰ gr/m<sup>۲</sup> در راندمان حذف در سیستم.

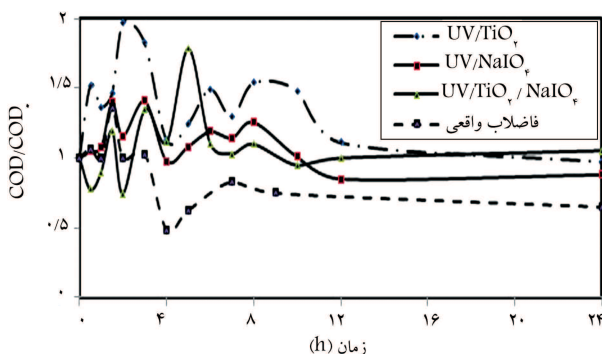
می‌دهد.<sup>[۲۲]</sup> در این مرحله از پژوهش به دلیل راندمان حذف بسیار بالا در مدت زمان بسیار کم، مقدار اکسیدکننده‌ها به ۰٫۳ mM  $\text{NaIO}_4$  (۰٫۰۶۴ gr/L) و ۰٫۴۵ gr/L  $\text{NaBrO}_2$  کاهش داده شده است تا علاوه بر صرفه‌جویی در هزینه‌ی مقدار مصرفی اکسیدکننده، امکان بررسی حذف رنگ‌زا میسر شود. در سیستم فتوکاتالیستی ناهمگن  $\text{UV}/\text{TiO}_2$ ، مولکول اکسیژن به‌عنوان

جدول ۲. شرایط بهینه‌ی فرایند فتوکاتالیستی در حذف کامل رنگ‌زا.

سیستم	pH	غلظت رنگ‌زا (ppm)	شدت تابش لامپ (W)	غلظت اکسیدکننده (gr/L)	زمان (ساعت)
UV/TiO <sub>2</sub>	۹	۱۰۰	۹۰	...	۶
UV/NaIO <sub>4</sub>	۶٫۹	۲۰۰	۹۰	۰٫۰۶۴	۳٫۳۴
UV/NaBrO <sub>3</sub>	۶٫۹	۱۰۰	۹۰	۰٫۰۴۵	۲٫۷۵
UV/TiO <sub>2</sub> /NaIO <sub>4</sub>	۶٫۹	۲۰۰	۹۰	۰٫۰۶۴	۲٫۷۵
UV/TiO <sub>2</sub> /NaBrO <sub>3</sub>	۶٫۹	۱۰۰	۹۰	۰٫۰۴۵	۲٫۴۲



نمودار ۱۱. میزان شکسته شدن حلقه‌های بنزنی.



نمودار ۱۲. تغییرات COD/COD0 در سیستم‌های مختلف.

کمتر و رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل وارد عمل می‌شوند و راندمان حذف افزایش می‌یابد. می‌توان نتیجه گرفت که با افزودن میزان اکسیدکننده‌ها، اثر نانو ذرات TiO<sub>2</sub> کمتر می‌شود و عامل اصلی حذف رنگ‌زا، رادیکال‌های آزاد اکسیدکننده‌ها هستند.

### ۷.۳. شکستن حلقه‌های بنزنی و تغییرات COD

با توجه به اینکه رنگ‌زدایی ماده‌ی رنگ‌زا به معنی تجزیه و حذف کامل آلاینده نیست و در این حالت فقط پیوندهای عامل رنگ‌زا شکسته شده‌اند، در نتیجه احتمال خطر زیست‌محیطی آن وجود دارد، لذا پس از تعیین مقدار پارامترها، جهت بررسی دقیق‌تر، میزان جذب در طول موج‌های ۵۸۶، ۳۱۰، ۲۸۶ و ۲۵۵ نانومتر که به ترتیب شاخص رنگ‌زای DBV1، فنل، نفتالین و بنزن است، [۲۳] تعیین شده است. این تذکر لازم است که دیگر ترکیبات نیز می‌توانند در این طول موج‌ها جذب داشته باشند. همان‌طور که در نمودارهای ۱۱ و ۱۲ مشاهده می‌شود (این نمودارها به‌عنوان نمونه ارائه شده‌اند)، راندمان حذف رنگ‌زا، فنل، نفتالین، بنزن و UV/TiO<sub>2</sub> در مدت زمان ۲ ساعت در سیستم UV/TiO<sub>2</sub> به ترتیب ۱، ۶۸، ۹۸، ۲۵، ۴۸، ۵۵، ۴۶ و ۱، ۸۲ درصد، در سیستم UV/NaIO<sub>4</sub> ۱، ۳۸، ۹۹، ۵۳، ۷۳، ۶۶، ۹۵، ۳۱ و ۱، ۴ درصد، در سیستم UV/NaBrO<sub>3</sub> ۱، ۶۳، ۸۹، ۷۹، ۲۲، ۲۸، ۵۷، ۸۴، ۰۳ و ۰، ۹۴ درصد، در سیستم UV/TiO<sub>2</sub>/NaIO<sub>4</sub> ۱، ۲۱، ۹۶، ۲۱، ۳۴، ۷۲، ۴۰، ۷۸ و ۰، ۹ و ۷۵، ۴۲ درصد، در سیستم UV/TiO<sub>2</sub>/NaBrO<sub>3</sub> ۱، ۵۶، ۲۱، ۵۴، ۷۹، ۱، ۹ درصد مشاهده شده است.

با توجه به اینکه مواد اکسیدکننده‌ی مورد استفاده در آزمایش COD نمی‌توانند ترکیبات سخت تجزیه‌پذیر را بشکنند، مقدار COD واقعی نیست و عدد کمتری را نشان می‌دهند. با گذشت زمان و شکسته شدن ترکیبات حلقوی ابتدا مقدار COD افزایش و بعد از مدتی کاهش و ثابت می‌ماند، حتی بعد از گذشت چند روز هم چنان ثابت می‌ماند. به دلیل وجود ۴ گروه دوتایی حلقه‌های آروماتیکی موجود در ساختار رنگ‌زا مدت زمان زیادی (بیشتر از یک هفته) لازم است تا تمامی حلقه‌ها شکسته شود و مقدار COD به صفر برسد.

برخی از پژوهشگران عواملی نظیر یون کلراید، بروماید، یداید، آهن دو ظرفیتی، سولفاید و منگنز را به‌عنوان مزاحمت آزمایش COD مطرح کرده‌اند، که باعث خطای مثبت در نتایج آزمایش COD می‌شوند. [۲۵، ۲۴] در صورت فیلتراسیون نمونه‌های فاضلاب قبل از آزمایش COD ممکن است مواد آلی موجود در ساختار فیلتر به فاضلاب آزاد شوند که منجر به ایجاد مقادیر بیش از میزان واقعی COD می‌شود. [۲۶] لذا در این پژوهش علی‌رغم مطالعات متعدد در زمینه‌ی مزاحمت عوامل مختلف در آزمایش COD، مزاحمت یون‌های اکسیدکننده‌ها مورد توجه قرار نگرفته است.

### ۴. نتیجه‌گیری

با مقایسه‌ی سیستم‌های مختلف می‌توان دریافت که سیستم UV/TiO<sub>2</sub>/NaIO<sub>4</sub> قابلیت رنگ‌زدایی بالاتری نسبت به سیستم UV/TiO<sub>2</sub> دارد. در ضمن قابلیت رنگ‌زدایی سیستم‌های UV/TiO<sub>2</sub>/Oxidant و UV/Oxidant اختلاف کمی با هم دارند، که نشان‌دهنده‌ی تأثیر زیاد رادیکال‌های آزاد در رنگ‌زدایی رنگ‌زاست. به‌طور کلی نیز NaIO<sub>4</sub> اکسیدکننده‌ی قوی‌تری نسبت به NaBrO<sub>3</sub> است.

### تقدیر و تشکر

بدین وسیله از مساعدت‌ها و حمایت‌های معاونت محترم پژوهشی و فناوری دانشگاه تربیت مدرس و ستاد فناوری نانو نهایت تشکر و قدردانی می‌شود.

## پانوش

1. separated sealer & photocatalyst

## (References) منابع

- Daud, N.K., Ahmad, M.A. and Hameed, B.H. "Decolorization of Acid Red 1 dye solution by Fenton-like process using Fe-Montmorillonite K10 catalyst", *Chem. Eng. J.*, **165**(1), pp. 111-116 (2010).
- Song, Y.L., Li, J.T. and Chen, H. "Degradation of C.I. Acid Red 88 aqueous solution by combination of Fenton's reagent and ultrasound irradiation", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **84**(4), pp. 578-583 (2009).
- Wang, S. "A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in decolorization of wastewater", *Dyes pigm.*, **76**, pp. 714-720 (2008).
- Cruz-Gonzalez, K., Torres-Lopez, O., Garcia-Leon, A., Guzman-Mar, J.L., Reyes, L.H., Hernandez-Ramirez, A. and Peralta-Hernandez, M. "Determination of optimum operating parameters for Acid Yellow 36 decolorization by lectro-Fenton process using BDD cathode", *Chem. Eng. J.*, **160**(1), pp. 199-206 (2010).
- Flores, Y., Flores, R. and Gallegos, A.A. "Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system reactive black 5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **281**, pp. 184-191 (2008).
- Bouasla, C., Samar, M.E. and Ismail, F. "Degradation of methyl violet 6B by the Fenton process", *Desalination*, **254**(1-3), pp. 35-41 (2010).
- Sibel, T., Tulin G. and Osman D. "On-line spectrophotometric method for the determination of optimum operation parameters on the decolorization of Acid Red 66 and Direct Blue 71 from aqueous solution by Fenton process", *Chemical Engineering Journal*, **181-182**, pp. 431-442 (2012).
- Sahooa, M.K., Sinhaa, B., Marbanianga, M., Naikb, D.B. and Sharanc, R.N. "Mineralization of Calcon by UV/oxidant systems and assessment of bio-toxicity of the treated solutions by E. coli colony forming unit assay", *Chemical Engineering Journal*, **181-182**, pp. 206-214 (2012).
- Ahmed Bashaa, C., Selvakumarb, K.V., Prabhub, H.J., Sivashanmugamb, P. and Chang Woo, L. "Degradation studies for textile reactive dye by combined electrochemical, microbial and photocatalytic methods", *Separation and Purification Technology*, **79**(3), pp. 303- 309 (2011).
- Wu, M.C. and Wu, C.H. "Decolorization of C.I. reactive red 198 in UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems", *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, **104**(2), pp. 281-290 (2011).
- Belgin, G., Berkant, K., Murat, G. and Arif, H. "Oxidative degradations of reactive blue 4 dye by different advanced oxidation methods", *Hazardous Materials*, **168**, pp. 129-136 (2009).
- Oppenlander, T. "Photochemical purification of water and air", *Wiley-vch*, **61**, pp. 51-62 (2003).
- Yu, C.H., Wu, C.H., Ho, T.H. and Hong, P.K.A. "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", *Chem. Eng. J.*, **158**(3), pp. 578-583 (2010).
- Chung, H.W. "Effects of operational parameters on the decolorization of C.I. reactive Red 198 in UV/TiO<sub>2</sub>-based systems", *Dyes and Pigments*, **77**(1), pp. 31-38 (2008).
- Nayebi, R. "Removal of acid dyes by TiO<sub>2</sub> nano-particles combination of process stabilized on the concrete substrate and biological processes", M.Sc. Thesis, Civil and Environmental Engineering, Tarbiat Modares University (2012) (In Persian).
- Ghodsian, M. "Removal of dye by TiO<sub>2</sub> nano-particles stabilized by on concrete substrate to UV", M.Sc. Thesis, Civil and Environmental Engineering, Tarbiat Modares University (2011) (In Persian).
- Lee, Y.H. and Pavlostathis, S.G. "Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions", *Water Res.*, **38**(7), pp. 38-52 (2004).
- Chin, M.L., Abdul, R.M. and Subhash, B. "Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO<sub>2</sub> film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream", *Chemosphere*, **57**(7), pp. 547-554 (2004).
- Eduardo, N., Ieda, S.S. and Keiko, T. "Optimization of photocatalytic decolorization of the azo dye Direct Orange 34 by statistical experimental design", Departamento de Química - Centro de Ciências Exatas - Universidade Estadual de Londrina - Caixa postal 6001 - 86051-990 - Londrina - PR (2010).
- Daneshvar, N., Salari, D. and Khataee, A.R. "Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 14 in water: Investigation of the effect of operational parameters", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **157**(1), pp. 11-16 (2003).
- Neppolian, B., Choi, H.C., Sakthivel, S., Arabindoo, B. and Murugesan, V. "Solar light induced and TiO<sub>2</sub> assisted degradation of textile dye reactive blue 4", *Chemosphere*, **46**(8), pp. 1173-1181 (2002).
- Behnajady, M.A., Moghaddam, S.G., Modirshahla, N. and Shokri, M. "Investigation of the effect of heat attachment method parameters at photocatalytic activity of immobilized ZnO nanoparticles on glass plate", *Desalination*, **249**(3), pp. 1371-1376 (2009).



23. Rahul, A., Damodar, A. and Sheng-Jie, Y. "Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of Reactive Black 5", *Separation and Purification Technology*, **71**(1), pp. 44-49 (2010).
24. APHA., AWWA., WPCF., *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, 21th Edition. Washington. D.C; 5'2-5'13 (2005).
25. Vaidya, B., Watson, S.W. and Coldiron, S.J. "Reduction of chloride ion interference in chemical oxygen demand (COD) determinations using bismuth-based adsorbents", *Analytica Chimica Acta*, **357**(1-2), pp. 167-175 (1997).
26. Khan, E. and Subramania-Pillai, S. "Interferences contributed by leaching from filters on measurements of collective organic constituents", *Water Res.*, **41**(9), pp. 1841-1850 (2007).