

مقایسه کارایی فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی راکتیو بلو ۱۹ با نانوذره

TiO₂ و نانو فیبر TiO₂اله بخش جاوید^{۱*}، فاطمه مقدس^۲، فاطمه یوسفی^۲، فاطمه داور دوست^۳، فرزانه قدرتی^۴

۱. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شاهرود، شاهرود، ایران ۲. دانشجوی کارشناسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شاهرود، شاهرود، ایران ۳. کارشناس ارشد شیمی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شاهرود، شاهرود، ایران ۴. گروه فیزیک، آموزش و پرورش پیشوا، پیشوا، ایران
* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۲۲۷۳۵۶۶۷، فکس: ۰۲۳۳۲۳۳۵۵۸۸، ایمیل: cavid_a@yahoo.com

چکیده

زمینه و هدف: وجود مواد رنگزایی مثل راکتیو بلو ۱۹ در منابع آب و پساب صنایع نساجی از مشکلات زیست محیطی بسیاری از جوامع است. تاکنون روش‌های مختلفی برای حذف این رنگ مورد توجه قرار گرفته است که استفاده از اکسیداسیون فتوکاتالیستی از جمله این روش‌ها به شمار می‌رود.

روش کار: این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته با استفاده از راکتورهای با حجم ۵۰۰ میلی‌لیتر انجام گرفت. در این تحقیق اثر pH، غلظت اولیه کاتالیست، غلظت اولیه رنگ و مدت زمان واکنش فتوکاتالیستی بر حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ بررسی شد. از روش آماری سطح پاسخ بر مبنای Central Composite Design (CCD) جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر راندمان حذف و پیشگویی بهترین پاسخ استفاده شد. سپس با نقاط بهینه بدست آمده از طراحی آزمایش، آزمایش فتوکاتالیستی با نانو فیبر TiO₂ نیز با سه بار تکرار انجام شد. غلظت‌های ورودی و خروجی رنگ با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد.

یافته‌ها: اثر pH و غلظت نانو ذره و زمان بر روی میزان حذف رنگ معنی‌دار بود که اثر pH، خطی و اثر غلظت نانوذره TiO₂ هم رابطه مستقیم خطی و هم از نوع رابطه با توان دوم داشت. همچنین شرایط بهینه برای راندمان حذف ۹۵ درصدی رنگ توسط فرایند فتوکاتالیستی TiO₂ در غلظت نانوذره برابر ۱ میلی‌گرم در لیتر، غلظت رنگ اولیه ۲۰ میلی‌گرم در لیتر، pH برابر ۴/۲ و در زمان ۷۵ دقیقه اتفاق افتاد.

نتیجه گیری: فرایند مورد استفاده در این مطالعه با توجه به شرایط در نظر گرفته شده قادر به تجزیه و تخریب رنگ بود و راندمان حذف فرایند فتوکاتالیستی نانوذره TiO₂ در شرایط یکسان بیشتر از فرایند فتوکاتالیستی نانو فیبر TiO₂ بود.

واژه‌های کلیدی: مدل سازی، اکسیداسیون فتوکاتالیستی، TiO₂، پساب صنایع

دریافت: ۹۳/۱۱/۶ پذیرش: ۹۴/۳/۱۶

مقدمه

ورود آلاینده‌های آلی و معدنی از طریق فاضلاب‌های صنعتی به محیط زیست با توجه به افزایش روزافزون حجم آن‌ها، مشکلات بسیار جدی به همراه داشته است. رنگ‌های مصنوعی گروهی از آلاینده‌های آلی هستند که توسط صنایع نساجی، به محیط تخلیه

می‌شوند (۱). رنگ‌های راکتیو از رنگ‌های محلول در آب و آنیونی می‌باشند که به دلیل تنوع زیاد رنگ، سهولت در کاربرد، پایداری مطلوب در شست و شو و مصرف انرژی کم آن، کاربرد گسترده‌ای در صنایع نساجی پیدا کرده‌اند (۲). بطوری‌که رنگ‌های راکتیو بعد از گروه رنگ‌های آزو از پرمصرف‌ترین رنگ‌ها

اکسید تیتانیوم ارزان، ایمن و از نظر شیمیائی بسیار پایدار می‌باشد و می‌تواند در مقیاس نانو برای فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود مناسب باشد (۱۱-۱۳). دی اکسید تیتانیوم در شکل‌های بلوری آناتاز^۱، روتایل^۲ و بروکیت^۳ موجود می‌باشد. از میان این شکل‌های بلوری، فرم آناتاز فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری نسبت به دو فرم دیگر دارد (۱۱). تحقیقات مختلفی در زمینه بررسی کارایی فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی نانوذره و نانوفیبر TiO_2 در حذف رنگ‌های نساجی از محیط‌های آبی انجام گرفته است که در این مطالعات اثر متغیرهایی از قبیل غلظت اولیه رنگ، میزان بارگذاری نانوذره، زمان و pH بر روی راندمان حذف رنگ بررسی شده و نتایج حاصله نشان‌دهنده کارایی فرایند مذکور در تصفیه این‌گونه فاضلاب‌ها بوده است (۱۴-۱۲). بر این اساس با توجه به مشکلات بهره‌برداری از فرایندهای فتوکاتالیستی از نظر جداسازی ذرات عامل فتوکاتالیست و ورود آنها همراه پساب تصفیه شده به محیط زیست، در این مطالعه علاوه بر نانوذره TiO_2 از نانوفیبر آن نیز جهت حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ استفاده شد و هدف از این مطالعه مقایسه کارایی فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی راکتیو بلو ۱۹ با نانوذره TiO_2 و نانوفیبر TiO_2 و نیز تعیین نقطه بهینه راندمان حذف با استفاده از روش طراحی آزمایش می‌باشد.

روش کار

این مطالعه یک نوع مطالعه تجربی- کاربردی به منظور تعیین عملکرد فرایند فتوکاتالیستی (نانوذره TiO_2) جهت حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ از محیط‌های آبی و نیز مقایسه آن با کارایی فرایند فتوکاتالیستی به همراه نانوفیبر TiO_2 بود.

به شمار می‌روند. رنگ راکتیو بلو ۱۹ از رنگ‌های آنتروکوبینون بوده که در طی فرایند رنگرزی در صنعت نساجی مقادیر قابل توجهی از آن به صورت تثبیت نشده در پایان فرایند به جریان فاضلاب راه پیدا می‌کند (۳). حدوداً ۵۰ درصد از رنگ‌های راکتیو مصرفی در صنایع تبدیل به فاضلاب می‌شود و غلظت آن در خروجی پساب صنایع به ۱۰-۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر می‌رسد (۴). این ترکیبات سمی، جهش‌زا و سرطان‌زا بوده و علاوه بر آن به دلیل ممانعت از انتقال نور خورشید به داخل محیط‌های آبی به عنوان عامل بازدارنده فتوسنتز عمل می‌کند و با توجه به ساختار شیمیایی خود، در محیط باقی می‌مانند (۵). تخلیه کنترل نشده فاضلاب‌های حاوی این‌گونه رنگ‌ها به محیط‌های آبی اثرات جبران ناپذیری را در پی دارد (۶). لذا برای جلوگیری از مخاطرات بهداشتی و زیست‌محیطی، مدیریت فاضلاب‌های حاوی رنگ‌های راکتیو از دیدگاه زیست محیطی حائز اهمیت می‌باشد. به دلیل قابلیت تجزیه بیولوژیکی کم رنگ‌های مصنوعی، سیستم‌های متداول تصفیه بیولوژیکی فاضلاب کارایی مناسبی در حذف آنها ندارند و نیز حلالیت بالای رنگ‌ها در محیط آبی امکان حذف آنها را به وسیله فرایندهای متداول از قبیل انعقاد و ته نشینی مشکل می‌سازد (۷). بر این اساس فرایندهای فتوکاتالیستی در سال‌های اخیر به عنوان یکی از روش‌های مناسب حذف آلاینده‌های آلی از محیط‌های آبی مورد توجه قرار گرفته است (۸،۹). حذف آلاینده‌ها در فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل (OH^0) با قدرت اکسیداسیون بالا بوده که می‌تواند ترکیبات شیمیایی آلی را به مواد معدنی تبدیل نماید (۱۰). در اکسیداسیون فتوکاتالیستی، اکسیدها و سولفیدهای فلزی نیمه‌هادی‌ها به صورت خالص یا آلایش شده با فلزات استفاده می‌شوند. فتوکاتالیست‌های رایج ZnO ، CdS ، TiO_2 و TiO_2 آلایش شده با یک فلز واسطه می‌باشند. دی

¹ Anatas

² Rutile

³ Brookit

اکسیداسیون کاتالیستی

راکتور نوری در حجم یک لیتری برای این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی طراحی گردید که لامپ UVC ۱۵ واتی داخل شیشه کوارتز در مرکز آن قرار گرفت. به منظور جلوگیری از تأثیر نور در انجام فرآیند اکسیداسیون، سطح راکتور با فویل آلومینیومی پوشانده شد. نانوذره و نانوفیبر TiO_2 آماده شده در داخل راکتور قرار گرفت تا با تابش نور فرایند اکسیداسیون انجام پذیرد. در این مرحله تأثیر متغیرهای مطالعه از قبیل غلظت آلاینده، نسبت بارگذاری نانوذرات، زمان و pH در راندمان فرایند فتوکاتالیستی بررسی گردید. غلظت‌های ورودی و خروجی رنگ راکتیو بلو ۱۹ به راکتور، با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری UV-visible (طول موج ۵۹۲ نانومتر) اندازه‌گیری شد.

تهیه و سنتز نانوفیبر TiO_2

به منظور سنتز نانوفیبر، ۱۰ گرم محلول PVP^۱ و TTIP^۲ در محلول اتانل با استیک اسید حل گردید و سپس به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰ درجه سلسیوس با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد. محلول آماده شده که شامل ۱۰ درصد وزنی (TTIP) و ۶/۵ درصد وزنی (PVP) بود، در داخل سرنگ ۲ میلی لیتر ریخته و در میدان الکتریکی با ولتاژ ۱۸ کیلوولت قرار گرفت تا عملیات الکتروروسی صورت گیرد (دبی ۹μL/min) پس از آماده شدن، نانوفیبر در درون کوره ۸۰۰ درجه سانتیگرادی قرار گرفت تا عملیات حرارتی انجام پذیرد. برای عملیات حرارتی دمای کوره بر روی دمای ۵۶۰ درجه سلسیوس تنظیم شده و میزان افزایش^۳ دما روی عدد ۴۰ قرار داده شد تا دمای کوره به ۵۶۰ درجه برسد و پس از رسیدن به این دما مدت ۲ ساعت حرارت ببیند (۱۵).

روش طراحی نمونه و آنالیز داده‌ها

از روش سطح پاسخ (RSM)^۴ بر مبنای طراحی CCD^۵ جهت ارزیابی اثر متغیرهای مستقل بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف رنگ) و همچنین پیشگویی بهترین مقدار پاسخ استفاده شد. متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل غلظت آلاینده (X_1)، نسبت بارگذاری نانوذرات (X_2)، زمان (X_3) و pH (X_4) بود که بالاترین سطح برای هر متغیر +۱، پایین‌ترین سطح -۱ و سطح میانی با کد صفر در نظر گرفته شد. همچنین در این آزمایش نقاط خاص به فاصله α و $-\alpha$ از نقطه مرکزی (کد صفر) انتخاب شدند که α بزرگتر از ۱ بود (جدول ۱).

جدول ۱. متغیرهای مستقل و سطوح مقادیر تجربی آنها (پایین‌ترین و بالاترین مقادیر انتخاب شده)

متغیر	نماد	-۱	۰	+۱
غلظت آلاینده	X_1	۱۰	۲۰	۳۰
غلظت نانوذرات	X_2	۰/۵	۱	۱/۵
زمان (دقیقه)	X_3	۳۰	۴۵	۶۰
pH	X_4	۴	۷	۱۰

متغیر وابسته در این مطالعه راندمان حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ بود. بر مبنای اثرات متقابل فاکتورها در ۳ سطح با ۴ فاکتور و تعداد ۷ تکرار در نقطه مرکزی (جهت تخمین درصد خطای مجموع مربعات)، مجموع کل آزمایشات در این روش طراحی برابر با ۳۱ آزمایش بود. از داده‌های روش طراحی CCD جهت تعیین تناسب معادلات رگرسیون چند جمله‌ای درجه دوم به صورت زیر استفاده شد.

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_4 X_4 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{14} X_1 X_4 + \beta_{23} X_2 X_3 + \beta_{24} X_2 X_4 + \beta_{34} X_3 X_4 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{44} X_4^2$$

و در انتها با نقاط بهینه (غلظت آلاینده، نانوذرات، زمان و pH) بدست آمده برای راندمان حذف ۹۵ درصدی رنگ راکتیو بلو ۱۹ و مرکزی از طراحی

^۴ Response Surface Methodology (RSM)

^۵ Central Composite Design

^۱ Polyvinylpyrrolidone

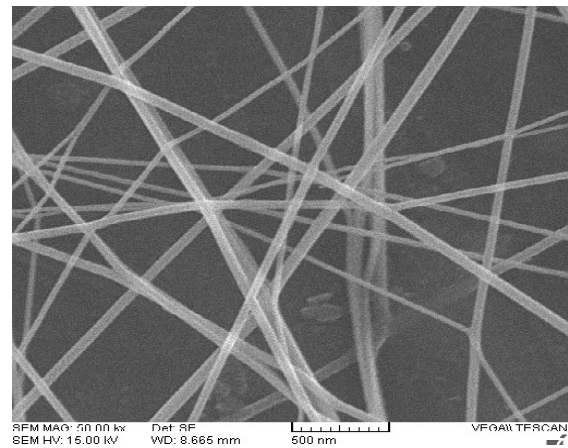
^۲ Titanium Isopropoxide

^۳ Rate

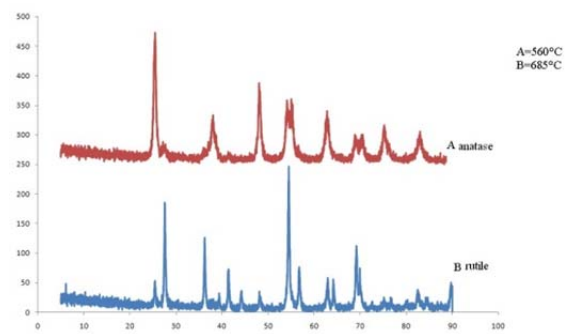
آزمایش، آزمایش فتوکاتالیستی با نانو فیبر TiO_2 با سه بار تکرار انجام شد.

یافته‌ها

شکل ۱ عکس SEM نانوفیبر TiO_2 بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. همانطور که این شکل نشان می‌دهد اندازه قطر نانوفیبر سنتز شده از ۳۵ نانومتر تا ۱۰۰ نانومتر متغیر می‌باشد و نیز شکل ۲ تصویر XRD نانوفیبر TiO_2 بعد از عملیات حرارتی را نشان می‌دهد. بر اساس نتایج XRD می‌توان نتیجه گرفت که در دمای ۵۶۰ درجه سلسیوس در مدت ۲ ساعت فرم آناتاز ۱ نانوفیبر TiO_2 شکل می‌گیرد.



شکل ۱. عکس SEM نانوفیبر بعد از عملیات حرارتی



شکل ۲. تصویر XRD نانوفیبر پس از عملیات حرارتی

در هر مرحله از آزمایش مقدار ۵۰۰ ml از نمونه آب در راکتور مورد نظر بعد از افزودن مقادیر نانوذره TiO_2 تحت تاثیر اشعه UV قرار گرفت. بر

اساس طراحی مدل تجربی ارائه شده در جدول ۲ بعد از تعدیل pH مورد نظر و سپس افزودن مقادیر تعیین شده غلظت نانوذره و رنگ راکتیو بلو ۱۹، برای مدت زمان مشخصی تحت تابش مستقیم اشعه UV قرار گرفت. در پایان مقادیر غلظت رنگ باقیمانده اندازه‌گیری می‌شد. با توجه به ثبت مقادیر اولیه غلظت رنگ در هر مرحله و محاسبه غلظت باقیمانده رنگ، راندمان حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ در هر مرحله از آزمایش ثبت می‌شد که نتایج مطالعه در جدول ۲ آمده است. همچنین جدول ۳ مقایسه راندمان حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ را با دو روش اکسیداسیون فتوکاتالیستی نانوذره TiO_2 و نانوفیبر TiO_2 را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در جدول مذکور آمده است. راندمان حذف فرایند فتوکاتالیستی نانوذره TiO_2 در شرایط یکسان بیشتر از فرایند فتوکاتالیستی نانوفیبر TiO_2 می‌باشد. با بکارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادله زیر که نشان‌دهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان به دست آمد:

$$pH = 0.51 + 0.029 \times nano + 0.046 \times time - 0.113 \times pH * nano - 0.149 \times nano * nano$$

جهت تعیین کیفیت مدل چند جمله‌ای ارائه شده از ضریب R^2 و R^2 adjusted استفاده شد. از آنالیز واریانس بعنوان روش آماری آنالیز پاسخ‌ها استفاده شد. جهت درک بهتر اثرات منفرد و برهم‌کنش متغیرها از پلات‌های سه بعدی (3D) و دو بعدی (2D) استفاده شد (شکل ۵-۳). همچنین شکل ۶ نقطه بهینه متغیرهای مورد مطالعه (غلظت آلاینده، نسبت بارگذاری نانوذرات، زمان و pH) برای راندمان حذف ۹۵ درصدی رنگ را نشان می‌دهد.

در شکل ۳ از یک پلات ۲ بعدی جهت تعیین مقدار حذف رنگ راکتیو بلو با گذشت زمان در pHهای مختلف نشان داده شده است.

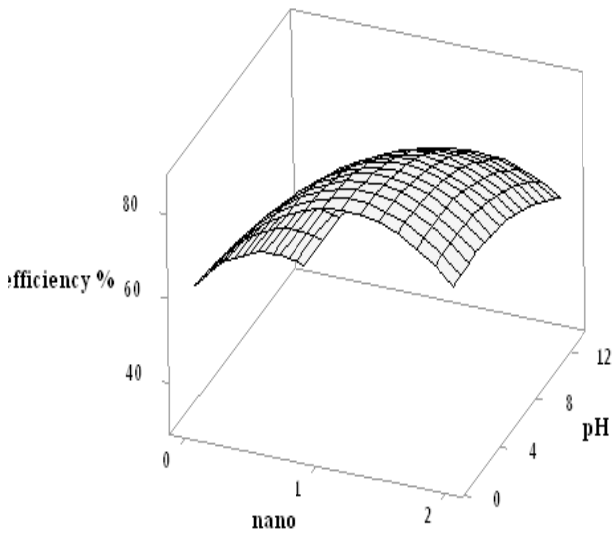
¹ Anatas

جدول ۲. طراحی آزمایش و نتایج طراحی Central Composite Design

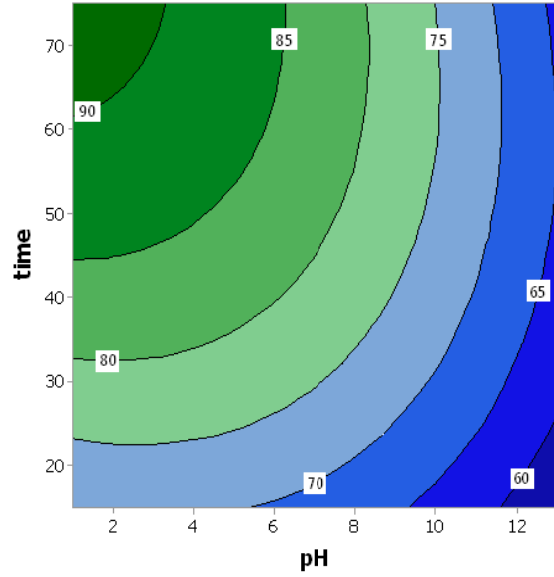
مرحله آزمایش	دوز نانوذره (mg/l)	غلظت اولیه رنگ (mg/l)	pH	زمان (min)	درصد حذف رنگ
۱	۱	۲۰	۱	۴۵	۸۷
۲	۱	۲۰	۱۳	۴۵	۶۱/۹
۳	۱/۵	۱۰	۱۰	۳۰	۷۰/۴۵
۴	۱	۴۰	۷	۴۵	۷۸/۰۱
۵	۱/۵	۳۰	۱۰	۶۰	۷۴/۹
۶	۱	۲۰	۷	۷۵	۸۴/۲
۷	۱	۲۰	۷	۴۵	۸۰/۱
۸	۱/۵	۱۰	۴	۳۰	۷۶/۳۴
۹	۱/۵	۱۰	۴	۶۰	۸۵/۴
۱۰	۰/۵	۳۰	۱۰	۳۰	۵۸/۵
۱۱	۱/۵	۳۰	۱۰	۳۰	۷۰/۷
۱۲	۱	۲۰	۷	۴۵	۸۰
۱۳	۰/۵	۳۰	۴	۶۰	۷۹/۳
۱۴	۱	۲۰	۷	۴۵	۸۰
۱۵	۱	۲۰	۷	۴۵	۷۹/۹
۱۶	۱/۵	۳۰	۴	۳۰	۷۶/۳
۱۷	۰/۵	۱۰	۴	۳۰	۶۸/۲
۱۸	۰/۵	۱۰	۱۰	۳۰	۶۱/۵
۱۹	۲	۲۰	۷	۴۵	۷۷
۲۰	۱	۲۰	۷	۱۵	۶۷/۳
۲۱	۱	۲۰	۷	۴۵	۸۰
۲۲	۰/۵	۳۰	۴	۳۰	۷۱/۴
۲۳	۰	۲۰	۷	۴۵	۲۵/۵
۲۴	۱	۲۰	۷	۴۵	۸۰
۲۵	۱	۲۰	۷	۴۵	۸۰
۲۶	۱/۵	۳۰	۴	۶۰	۸۲/۲
۲۷	۱/۵	۱۰	۱۰	۶۰	۷۵
۲۸	۰/۵	۱۰	۱۰	۶۰	۶۳/۱۹
۲۹	۰/۵	۱۰	۴	۶۰	۷۸/۹
۳۰	۰/۵	۳۰	۱۰	۶۰	۶۸/۳

در شکل ۴ از یک پلات ۳ بعدی جهت تعیین مقدار حذف رنگ رآکتیو بلو با تغییر pH در دوزهای مختلف نانوذره TiO_2 استفاده شده است و نیز

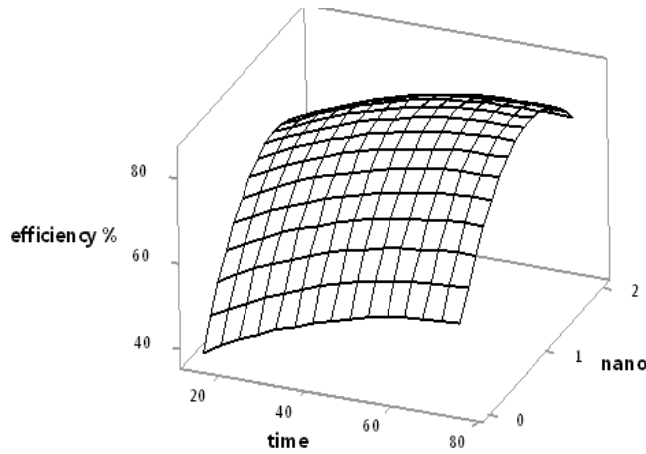
شکل ۵ یک نمای سه بعدی از راندمان حذف رنگ رآکتیو بلو در دوزهای مختلف نانوذره TiO_2 در زمانهای مختلف را نشان می‌دهد.



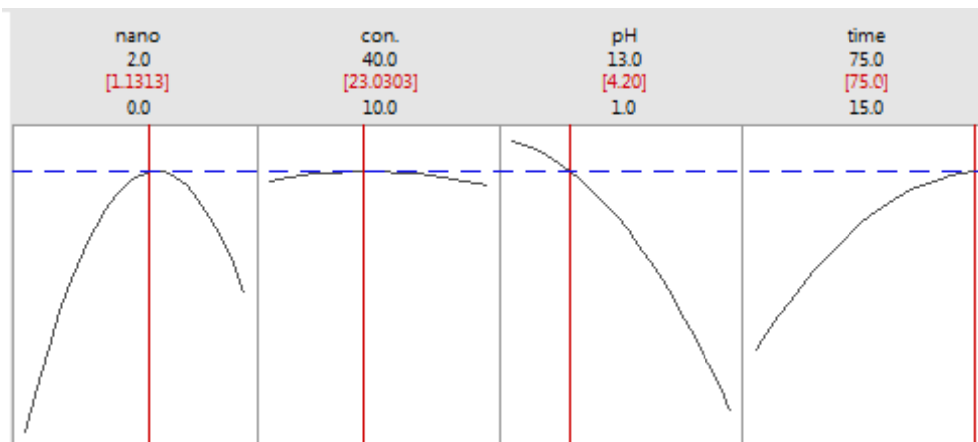
شکل ۴. نمای سه بعدی راندمان حذف رنگ رآکتیو بلو با تغییرات دوز نانوذره TiO_2 و pH



شکل ۳. نمای دوبعدی از راندمان با تغییرات زمان و واکنش pH



شکل ۵. نمای سه بعدی راندمان حذف رنگ رآکتیو بلو با تغییرات دوز نانوذره TiO_2 و زمان واکنش



شکل ۶. نقطه بهینه متغیرها برای راندمان حذف ۹۵٪ رنگ رآکتیو بلو

جدول ۳. مقایسه راندمان حذف رنگ توسط فرایند فتوکاتالیستی نانوذره و نانوفیبر TiO_2 در حالت‌های مختلف

مرحله آزمایش	دوز کاتالیست (mg/l)	غلظت اولیه رنگ (mg/l)	pH	زمان (min)	درصد حذف رنگ	
					نانوذره	نانوفیبر
۱	۱	۲۰	۷	۴۵	۸۰/۱	۷۵/۸
۲	۱/۵	۳۰	۴	۶۰	۸۳/۲	۷۶/۱
۳	۰/۵	۳۰	۴	۳۰	۷۱/۴	۶۷/۲
۴	۰/۵	۱۰	۴	۶۰	۷۸/۹	۷۰/۶
۵	۱/۱	۲۰	۴/۲	۷۵	۹۵	۸۳/۴۵

بحث

در روش‌های اکسیداسیون کاتالیستی برای تجزیه آلاینده‌ها از کاتالیست‌ها استفاده می‌شود.

کاتالیست‌های فعال شونده توسط حرارت و نور (فتون) از کاتالیست‌های رایج برای اکسیداسیون آلاینده‌ها می‌باشند. تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های محیطی در چند دهه اخیر مورد مطالعه قرار گرفته است. در اوایل دهه ۱۹۷۰ فوجیشیما^۱ و همکاران پدیده شکافت آب را بر روی الکترودهای TiO_2 در حضور نور کشف کردند (۱۶) فورمنتی^۲ اکسیداسیون جزئی پارافین‌ها را بطریقه فتوکاتالیستی مطالعه نمود (۱۷) ذرات دی اکسید تیتانیوم در مقیاس نانو برای فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی می‌تواند مناسب باشند. این امر بدلیل ویژگی‌های منحصر به فرد دی اکسید تیتانیوم می‌باشد.

نتایج مطالعه اخیر و نیز مطالعات انجام شده دیگران (۱۹،۱۸) نشان می‌دهد که کارایی حذف رنگ با استفاده از روش فتولیز مستقیم بالا نبوده و تابش مستقیم اشعه UV نمی‌تواند فرایند مناسبی برای حذف کامل این آلاینده‌ها باشد. همچنین یافته‌های مطالعه نشان داد که با افزایش غلظت رنگ راکتیو بلو ۱۹ در فرایند فتوکاتالیستی باعث کاهش راندمان فرایند می‌شود (جدول ۲) که این نتایج مشابه نتایج مطالعات قبلی می‌باشد (۱۸). مطالعه‌ای که مورگاندهام و همکاران انجام دادند نشان داد در طی فرایند حذف رنگ راکتیو زرد ۱۴، افزایش غلظت

اولیه رنگ باعث کاهش راندمان حذف می‌گردد و دلیل این امر را این طور بیان کردند که با افزایش غلظت رنگ، میزان جذب آلاینده در سطوح جامد دی اکسید تیتانیوم افزایش یافته و همین امر مانع تحریک موثر سطوح نانوکاتالیست توسط فتون‌های نوری می‌گردد (۲۰). راندمان حذف با افزایش غلظت، می‌تواند افزایش یابد ولی بعد از مدت زمانی به حالت تعادل می‌رسد. چرا که در ابتدا سایت‌های فعال در سطح کاتالیست به راحتی قابل دسترسی است و بعد از گذشت زمان و یا با افزایش غلظت، این سایت‌های فعال اشغال شده و راندمان کاهش می‌یابد (۲۱). همانطور که در شکل ۳ و ۴ نشان داده شده است تغییرات pH در راندمان حذف رنگ تاثیرگذار بوده، به نحوی که با کاهش pH، راندمان حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ افزایش پیدا می‌کند و نهایتاً در pH برابر حدود ۴ بالاترین راندمان حذف اتفاق می‌افتد. به عبارتی pH یکی از فاکتورهای موثر در میزان تجزیه مواد آلی در فرایند فتوکاتالیستی است و تغییرات pH می‌تواند در جذب مولکول‌های رنگ بر روی سطح TiO_2 اثر بگذارد. نقطه پتانسیل صفر^۳ TiO_2 (pzc) در حدود pH برابر ۶/۸ می‌باشد و این موضوع بیانگر این است که سطح TiO_2 در شرایط اسیدی و pH زیر ۶/۸ فعال خواهد شد (۲۲،۱۸). از طرفی رادیکال‌های OH می‌توانند در واکنش بین یون هیدروکسیل و حفره‌های مثبت^۴ بوجود آیند که این حفره‌های مثبت در pHهای پایین شکل می‌گیرند

³ Point of Zero Charge

⁴ Positive Holes

¹ Fujishima

² Formenti

نهایتاً همان‌گونه که در جدول ۳ آمده است، میزان حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ در فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذره TiO_2 در مقایسه با فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوفیبر TiO_2 بیشتر می‌باشد و دلیل آن می‌تواند سطح تماس بیشتر نانوذره با آلاینده در مقایسه با نانوفیبر باشد. ولی استفاده از نانو فیبر می‌تواند از ورود نانوذره TiO_2 همراه پساب فرایندهای فتوکاتالیستی به محیط و منابع آبی جلوگیری نماید.

نتیجه گیری

با توجه به نتایج به دست آمده و نتایج آنالیز آماری، استفاده از فرایند فتوکاتالیستی TiO_2 با توجه به شرایط در نظر گرفته شده می‌تواند راندمان حذف و تخریب رنگ را بالا ببرد. اگر چه میزان حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ در فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذره TiO_2 در مقایسه با فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوفیبر TiO_2 بیشتر می‌باشد ولی استفاده از نانوفیبر می‌تواند از ورود نانوذره TiO_2 همراه پساب فرایندهای فتوکاتالیستی به محیط و منابع آبی جلوگیری نماید.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح پژوهشی به شماره ۹۱۵۶ با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی شاهرود می‌باشد که نویسندگان بدین وسیله مراتب سپاس خود را اعلام می‌دارند.

(۲۲). کاو و همکاران در مطالعه‌ای حذف رنگ متیلن بلو را با استفاده از منابع مصنوعی و طبیعی نور و دی اکسید تیتانیوم بررسی کردند و نتایج نشان داد که راندمان حذف در pH معادل ۴ بیشترین میزان را دارا می‌باشد به طوری که ثابت سرعت واکنش در حذف رنگ متیلن بلو برای pH ۴ و ۱۰ به ترتیب برابر ۰/۹۹ و ۰/۲۴ گزارش شده است (۲۳).

دوز مورد استفاده کاتالیست TiO_2 در آزمایش در محدوده بین ۵ تا ۲۰ بوده و نتایج مطالعه نشان داد که در میزان دوز برابر ۱ بیشترین راندمان حذف اتفاق افتاد (شکل ۴ و ۵) غلظت کاتالیست یک فاکتور موثر در فرایند فتوکاتالیزوری محسوب می‌شود. سرعت واکنش در راکتورهای نوری، مستقیماً ناشی از جرم کاتالیست است، ولی افزایش سرعت واکنش به یک مقدار بهینه از کاتالیست محدود می‌شود (۲۴). امروزه استفاده از روش RSM جهت طراحی آزمایش و همچنین ارائه روابط منطقی بین متغیرها، به صورت گسترده در بسیاری از زمینه‌های تحقیقاتی استفاده می‌شود (۲۵). روش‌های آزمایش و همچنین آنالیز آماری مدل نشان می‌دهد که R^2 (۰/۹۷) حاکی از آن است که حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ با فرایند فتوکاتالیستی TiO_2 بوسیله این مدل تعریف شود. اگر چه مقدار R^2 adjusted برابر ۰/۹۶ کمتر از مقدار R^2 می‌باشد. همان طور که در شکل ۶ نشان داده شده است نقطه بهینه برای راندمان حذف ۹۵ درصدی رنگ در دوز ۱mg/L نانوذره TiO_2 ، غلظت اولیه ۲۳mg/L رنگ راکتیو بلو ۱۹ و pH برابر ۴/۲ در مدت زمان واکنش ۷۵ دقیقه‌ای حاصل می‌شود.

References

- 1- Lee VKC, Porter JF, McKay G. Fixed-bed modeling for acid dye adsorption onto activated carbon, J. Chem. Technol. Biotechnol. 2003; (78):1281-1289.
- 2- LeeYH, PavlostathisSG. Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes undermethanogenicconditions, J. Water Res. 2004; (38):1838-1852.
- 3- YangCL, McGarrahan J. Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization, J. Hazard Mater. 2005; (B127): 40-47.

- 4- Arslan-Alaton I, Gursory BH, Schmidt JE. Advanced oxidation of acid and reactive dyes: effect of Fenton treatment on aerobic, anoxic and anaerobic processes, dye pigments, *J. Dyes and Pigments*. 2008; (78):117-130.
- 5- Won SW, Choi SB, Yun YS. Performance and mechanism in binding of Reactive Orange 16 to various types of sludge, *J. Biochem. Eng.* 2006; (28):208–214.
- 6- Zcan AO, ncu EM, zcan AS. Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMA-sepiolite, *J. Hazard. Mater.* 2006; (129):244–252.
- 7- Xu XI, Li HU, Wang WH, Gu GI. Degradation of dyes in aqueous solutions by fenton process, *J. Chemo-sphere*. 2004; (57):595–600
- 8- Essawy AA, Ali AE, Abdel-Mottaleb MSA. Application of novel copolymer-TiO₂ membranes for some textile dyes adsorptive removal from aqueous solution and photocatalytic decolorization, *J. Hazard. Mater.* 2008; (157):547–552.
- 9- Ullah R, Dutta J. Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 2008; (156):194–200.
- 10- Al-Momani F, Touraud E, Degorce-Dumas JR, Roussy JT. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by UV photolysis, *J. Photochem Photobiol A*. 2002; (153):191-197.
- 11- Maggos Th, Plassais A, Bartzis JG, Vasilakos Ch, Moussiopoulos N, Bonafous L. Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO₂-mortar panels, *J. Environ. Monit. Assess.* 2008; (136):35–44.
- 12- Rezaee A, Ghaneian MT, Taghavinia N, Aminian MK, Hashemian SJ. TiO₂ nanofibre assisted photocatalytic degradation of reactive blue 19 dye from aqueous solution, *J. Environ. Technol.* 2009; (30):233–239.
- 13- Nogueira AF, Flores IC, de Freitas JN, Longo C, de Paoli M, Winnischofer H. Dyesensitized solar cells based on TiO₂ nanotubes and a solid-state electrolyte, *J. Photochem. Photobiol. A*. 2007; (189):153–160.
- 14- Mahvi AH, Ghanbarian M, Nasser S, Khairi A. Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO₂ nanoparticles, *J. Desalination*. 2009; (239):309–316.
- 15- Sarlak N, Farahmand Nejad MA, Shakhesi S, Shabani K. Effects of electrospinning parameters on titanium dioxide nanofibers diameter and morphology: An investigation by Box–Wilson central composite design (CCD), *J. Chemical Engineering*. 2010; (210): 410-416
- 16- Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2007; (32): 2664-2672.
- 17- Formenti M, Juillet F, Meriaudeau P, Teichner SJ. Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraHns, *J. Chemical Technology*, 1971; 680.
- 18- Karimi L, Zohoori S. Photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solutions under UV irradiation using nano-strontium titanate as the nanophotocatalyst, *J. Saudi Chemical Society*. 2011
- 19- Habibi MH, Talebian N. Photocatalytic degradation of an azo dye X6G in water: a comparative study using nanostructured indium tin oxide and titanium oxide thin films, *J. Dyes Pigm.* 2007;(73):186–194
- 20- Muruganandham M, Shobana N, Swaminathan M. Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of Reactive Yellow 14 azo dye in aqueous TiO₂, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006; 246(1-2):154-61.
- 21- Chen H, Luo H, Lan Y, Dong T, Hu B, Wang Y. Removal of tetracycline from aqueous solutions using polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) modified nanoscale zero valent iron, *J. Hazardous Materials*, 2011.
- 22- Zarei M, Khataee AR, Ordikhani-Seyedlar R, Fathinia M. Photoelectro-Fenton combined with photocatalytic process for degradation of an azo dye using supported TiO₂ nanoparticles and carbon nanotube cathode: Neural network modeling, *J. Electrochimical Acta*. 2010; (55):7259–7265.
- 23- Kuo WS, Ho PH. Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water, *J. Chemosphere*. 2001; 45(1):77-83.
- 24- Herrmann JM. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *J. Catalysis Today*, 1999; (53): 115-129.

25- Wu J, Zhang H, Oturan N, Wang Y, Chen L, Oturan MA. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA anode. *J. Chemosphere*.2012; 87(6):614- 620

Comparing Efficiency of TiO₂ Nano-Particles with TiO₂ Nano-Fiber in Removing Reactive Blue 19 by Photo-Catalytic Oxidation Process

Javid A*¹, Moghaddas F², Yosefi F², Davardoost F³, Ghodrati F⁴

1. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of public Health, Shahroud University of Medical Sciences, Shahroud, Iran

2. Student of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, School of public Health, Shahroud University of Medical Sciences, Shahroud, Iran

3. Department of Environmental Health Engineering, School of public Health, Shahroud University of Medical Sciences, Shahroud, Iran

4. Department of Physics, Pishva Education Office, Pishva, Iran

* *Corresponding author.* Tel: +989122735667 Fax: +982332335588 E-mail: cavid_a@yahoo.com

Received: Jan 26, 2015 Accepted: Jun 6, 2015

ABSTRACT

Background & objectives: Anthraquinone dyes such as reactive blue 19 in water resources and industrial wastewater effluents are important environmental challenges in many countries. Various methods including photo-catalytic oxidation have been considered to remove these dyes.

Methods: This research was carried out in laboratory scale using a 500 ml batch photoreactor. The effects of operating parameters such as concentration of catalyst, pH, initial dye concentrations, and reaction time on removal of reactive blue 19 were evaluated. Response surface methodology based on Central Composite Design was used to assess the effects of independent variables on removal efficiency and prediction of the best response value. TiO₂ nano-fiber photo-catalytic oxidation experiments were done and repeated three times using the optimum condition obtained for each variable. The initial and final dye concentrations were determined by a spectrophotometer.

Results: The effect of pH, concentration of nano-particles, and detention time was significant on the dye removal efficiency. The effects of pH and nano-particle concentration on the dye removal efficiency were linear. Dye removal efficiency was also correlated to square of nano-particle concentrations. The optimum photo-catalytic oxidation removal efficiency of 95% was occurred at 1 mg/lit of TiO₂ nano-particle, 20 mg/lit of initial dye concentration, pH = 4.2 and the detention time of 75 min.

Conclusion: The results showed that the applied method in this study is efficiently able to remove and destroy the dye.

At the same condition, the removal efficiency of TiO₂ nano-particle was higher than the TiO₂ nano-fiber.

Keywords: Modeling; Photo-Catalytic Oxidation; TiO₂; Industrial Effluents.