دوره ششم، شماره سوم، ویژه نامه تابستان ۱۳۹٤، صفحات ۲٤۵ تا ۲۵۵

# مقایسه کارایی فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی راکتیو بلو ۱۹ با نانوذره TiO<sub>2</sub> و نانو فیبر TiO<sub>2</sub>

# اله بخش جاوید'\*،فاطمه مقدس''، فاطمه یوسفی''، فاطمه داوردوست''، فرزانه قدرتی ٔ

۱. استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شاهرود، شاهرود، ایران ۲۰ دانشجوی کارشناسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شاهرود، شاهرود، ایران ۳۰ کارشناس ارشد شیمی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شاهرود، شاهرود، ایران ٤٠ گروه فیزیک، آموزش و پرورش پیشوا، پیشوا، ایران \* نویسنده مسئول. تلفن: ۹۹۱۲۲۷۳۵۶۶۶ فکس: ۲۳۳۲۳۳۵۵۸۸ ایمیل: cavid\_a@yahoo.com

#### چکیدہ

**زمینه و هدف:** وجود مواد رنگزایی مثل *ر*اکتیوبلو ۱۹ در منابع آب و پساب صنایع نساجی از مشکلات زیست محیطی بسیاری از جوامع است. تاکنون روشهای مختلفی برای حذف این *ر*نگ مورد توجه قرا*ر* 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 جبت 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 TiO<sub>2</sub> نیز با سه بار تکرار انجام شد. غلظتهای ورودی و خروجی رنگ با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه گیری شد.

**یافته ها:** اثر pH و غلظت نانو ذره و زمان بر روی میزان حذف رنگ معنیدار بود که اثر pH، خطی و اثر غلظت نانوذره TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> در غلظت نانوذره برابر ۱ میلیگرم در لیتر، غلظت رنگ اولیه ۲۰ میلی گرم درلیتر، pH برابر ٤/۲ 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 *ر*اندمان حذف فرایند فتوکاتالیستی نانوذره TiO<sub>2</sub> در شرایط یکسان بیشتر از فرایند فتوکاتالیستی نانو فیبر TiO<sub>2</sub> بود.

واژههای کلیدی: مدل سازی، اکسیداسیون فتو کاتالیستی،  ${
m TiO_2}$ ، پساب صنایع

دریافت: ۹۳/۱۱/۶ پذیرش: ۹٤/۳/۱۶

#### 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، کاربردگستردهای در صنایع نساجی پیدا کردهاند (۲). بطوریکه رنگهای راکتیو بعد از گروه رنگهای آزو از پرمصرفترین رنگها

به شمار می روند. رنگ راکتیو بلو ۱۹ از رنگهای آنتروکویینون بوده که در طی فرایند رنگرزی در صنعت نساجی مقادیر قابل توجہی از آن به صورت تثبیت نشده در پایان فرایند به جریان فاضلاب *ر*اه ییدا میکند (۳). حدوداً ۵۰ درصد از رنگهای راکتیو مصرفی در صنایع تبدیل به فاضلاب میشود و غلظت آن در خروجی پساب صنایع به ۲۰۰–۱۰ میلیگرم در ليتر مى *ر*سد (٤). اين تركيبات سمى، جېشزا 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 این گونه 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 (۲). بر این اساس فرایندهای فتو کاتالیستی در سالهای اخیر به عنوان یکی از روشهای مناسب حذف آلایندههای آلی از محیطهای آبی مورد توجه قرار گرفته است (۹،۸). حذف آلایندهها در فرایند اکسیداسیون ییشرفته بر پایه تولید رادیکالهای آزاد هیدروکسیل با قدرت اکسیداسیون بالا بوده که میتواند ( $\operatorname{OH}^0)$ 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. فتوكاتاليستهاى رايج ZnO ،CdS ،TiO<sub>2</sub>. آلایش شده با یک فلز واسطه میباشند. دی $TiO_2$ 

اکسید تیتانیوم ارزان، ایمن و از نظر شیمیائی بسیار پایدار میباشد و میتواند در مقیاس نانو برای فرایند اکسیداسیون فتو کاتالیستی به دلیل ویژ گیهای منحصر به فرد خود مناسب باشد (۱۳-۱۱). دی اکسید تیتانیوم د*ر* شکلهای بلوری آناتاز<sup>۱</sup>، روتایل<sup>۲</sup> و بروکیت<sup>۳</sup> موجود میباشد. ا*ز* 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<sub>2</sub> 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 این گونه فاضلابها بوده است (١٤-١٢). بر این اساس با توجه به مشکلات بهر هبر داری از فرایندهای فتو کاتالیستی از نظر جداسازی ذرات عامل فتو کاتالیست و ورود آنها همراه پساب تصفیه شده به محیط زیست، در این مطالعه علاوه بر نانوذره TiO<sub>2</sub> از نانوفیبر آن نیز جهت حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ استفاده شد و هدف از این مطالعه مقایسه کا*ر*ائی فرآیند اکسیداسیون فتوكاتاليستى راكتيو بلو ١٩ با نانوذره  ${
m TiO_2}$  و نانوفيبر TiO<sub>2</sub> و نيز تعيين نقطه بهينه *ر*اندمان 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<sub>2</sub>) جہت حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ از محیطهای آبی و نیز مقایسه آن با کارایی فرایند فتوکاتالیستی به همراه نانوفیبر TiO<sub>2</sub>بود.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Anatas

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Rutile

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Brookit

#### اكسيداسيون كاتاليستى

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 TiO<sub>2</sub> نومینیومی پوشانده شد. نانوذره و نانوفیبر TiO<sub>2</sub> 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 نور کاتالیستی بررسی گردید. غلظتهای ورودی و نتوکاتالیستی بررسی گردید. غلظتهای ورودی و خروجی رنگ راکتیو بلو ۱۹ به راکتور، با استفاده از دستگاه اندازه گیری اسپکتروفتومتری شد. (طول موج ۹۲۲ نانومتر) اندازه گیری شد.

#### تهیه و سنتز نانوفیبر TiO<sub>2</sub>

به منظور سنتز نانوفیبر، ۱۰ گرم محلول PVP<sup>۱</sup> و <sup>۲</sup>TTIP در محلول اتانل با استیک اسید حل گردید و سیس 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 الکتروریسی 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 سلیسیوس تنظیم شده و میزان افزایش<sup>۳</sup> دما *ر*وی عدد ٤٠ قرار داده شد تا دمای کوره به ۵۶۰ درجه برسد و پس از رسیدن به این دما مدت ۲ ساعت حرا*ر*ت ببیند (۱۵).

## روش طراحی نمونه و آنالیز دادهها

از روش سطح پاسخ  $(RSM)^3$  بر مبنای طراحی  $^6$ CCD میستقل بر  $^6$ CCD میستقل بر عملکرد پاسخ (*ر*اندمان حذف *ر*نگ) و همچنین پیشگویی بهترین مقدار پاسخ استفاده شد. متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل غلظت آلاینده (X<sub>1</sub>)، نمان (X<sub>1</sub>) و PH مستقل در این مطالعه شامل غلظت آلاینده (X<sub>1</sub>)، نمان (X<sub>1</sub>) و PH مستقل در این مطالعه شامل غلظت آلاینده (X<sub>1</sub>)، نمان (X<sub>1</sub>) و PH مستقل در این مطالعه شامل غلظت آلاینده (X<sub>1</sub>)، نمان (X<sub>1</sub>) و PH مستقل در این مطالعه شامل غلظت آلاینده (X<sub>1</sub>)، نمان (X<sub>1</sub>) و PH مستقل در این آزمان (X<sub>1</sub>) و X<sub>1</sub>) بود که بالاترین سطح برای هر متغیر (X<sub>4</sub>) پائین ترین سطح از میل (X<sub>1</sub>) مان (X<sub>1</sub>) و A مند. همچنین در این آزمایش نقاط خاص به فاصله  $\alpha$  و  $\alpha$  - از نقطه مرکزی (کد صغر) انتخاب شدند که  $\alpha$  بزرگتر از ۱ بود (جدول ۱).

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

+ )	•	-1	نماد	متغير
۳.	۲۰	١٠	$X_1$	غلظت آلاينده
۱/۵	۱	۰/۵	$X_2$	غلظت نانوذرات
۶.	٤۵	۳.	$X_3$	زمان (دقيقه)
١٠	γ	٤	$X_4$	pН

متغیر وابسته در این مطالعه راندمان حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ بود. بر مبنای اثرات متقابل فاکتورها در ۳ سطح با ٤ فاکتور و تعداد ۲ تکرار در نقطه مرکزی (جبت تخمین درصد خطای مجموع مربعات)، مجموع کل آزمایشات در این روش طراحی برابر با ۳۱ آزمایش بود. از دادههای روش طراحی CCD جبت تعیین تناسب معادلات رگرسیون چند جملهای درجه دوم به صورت زیر استفاده شد.

$$\begin{split} y &= \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_4 x_4 + \beta_{12} x_1 x_2 + \\ \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{14} x_1 x_4 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{24} x_2 x_4 + \beta_{34} x_3 x_4 \\ + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \beta_{44} x_4^2 \end{split}$$

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

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Polyvinylpyrrolidone

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Titanium Isopropoxide

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Rate

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Response Surface Methodology (RSM)

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Central Composite Design

آزمایش، آزمایش فتوکاتالیستی با نانو فیبر TiO<sub>2</sub> با سه بار تکرار انجام شد.

#### يافتهها

شکل ۱ عکس SEM نانوفیبر TiO<sub>2</sub> بعد از عملیات حرارتی را نشان میدهد. همانطور که این شکل نشان میدهد اندازه قطر نانوفیبر سنتزشده از ۳۵ نانومتر تا ۱۰۰ نانومتر متغیر میباشد و نیز شکل ۲ تصویر XRD نانوفیبر TiO<sub>2</sub> بعد از عملیات حرارتی را نشان میدهد. بر اساس نتایج XRD میتوان نتیجه گرفت که در دمای ۵۶۰ درجه سیلسیوس در مدت ۲ ساعت فرم آناتاز ۱ نانوفیبر TiO<sub>2</sub> شکل میگیرد.



۵00 mm فکس WD: 8.865 mm 600 nm شکل۱. عکس SEM نانوفیبر بعد از عملیات حرارتی



در هر مرحله از آزمایش مقدار ۵۰۰ ml از نمونه آب در راکتور مورد نظر بعد از افزودن مقادیر نانوذره TiO<sub>2</sub> 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 می شد که نتایج مطالعه در جدول ۲ آمده است. همچنین جدول ۳ مقایسه راندمان حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ را با دو روش اکسیداسیون فتو کاتالیستی نانوذ*ر*ه TiO<sub>2</sub> و نانوفیبر را نشان میدهد. همان گونه که در جدول  ${
m TiO}_2$ مذكور آمده است. راندمان حذف فرايند فتو کاتالیستی نانوذرہ TiO<sub>2</sub> در شرایط یکسان بیشتر از فرایند فتو کاتالیستی نانوفیبر TiO<sub>2</sub> میباشد.

با بکارگیری روش آماری سطح پاسخ، معادله زیر که نشاندهنده ارتباط تجربی متغیرهای آزمایش و درصد راندمان به دست آمد:

راندمان=۲۹/۲+٤۶/۹ nano+ $\cdot$ /۵۱pH + $\cdot$ /۸۱۳time –۱۸/۵γnano\*nano - $\cdot$ /۱٤۹pH\*pH

جبت تعیین کیفیت مدل چند جملهای ارائه شده از ضریب  $R^2$  و R<sup>2</sup> adjusted استفاده شد. از آنالیز واریانس بعنوان روش آماری آنالیز پاسخها استفاده شد. جبت درک ببتر اثرات منفرد و برهم کنش متغیرها از پلاتهای سه بعدی (3D) و دو بعدی (2D) استفاده شد (شکل ۵–۳). همچنین شکل ۶ نقطه ببینه 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 جہت تعیین مقدار حذف رنگ رآکتیو بلو با گذشت زمان در pHهای مختلف نشان داده شده است.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Anatas

$\begin{array}{cccc} & \begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	جدول۲. طراحی ارمایش و نتایج طراحی العنوی Central Composite Design										
$\lambda \gamma$ $\epsilon \delta$ $1$ $\gamma$ $1$ $1$ $\lambda \gamma$ $\epsilon \delta$ $1$ $\gamma$ $1$ $\gamma$ $\gamma 1/9$ $\epsilon \delta$ $1\%$ $\gamma$ $\gamma$ $\gamma$ $\gamma 1/9$ $\epsilon \delta$ $1\%$ $\gamma$ $\gamma$ $\gamma$ $\gamma 1/6$ $\gamma$ $\gamma$ $\gamma$ $\gamma$ $\gamma$	مرحله آزمایش										
$\chi$ $\chi$ $\chi$ $\chi$ $\chi$ $\chi$ $\gamma$ $\eta$ $\eta$ $\eta$ $\eta$ $\eta$ $\gamma$ $\eta$ $\eta$ $\eta$ $\eta$ $\eta$ $\gamma$ $\delta$ $\eta$ $\eta$ $\eta$ $\eta$ $\gamma$ $\delta$ $\eta$ $\eta$ $\eta$ $\eta$ $\gamma$ $\delta$ $\eta$ $\eta$ $\eta$ $\eta$ $\delta$ $\eta$ <											
1/1 $1/1$ $1/1/1$ $1/1$ $1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1$ $1/1/1/1$ $1/1/1/1$ $1/1/1/1$ $1/1/1/1$ $1/1/1/1$ $1/1/1/1$ $1/1/1/1$ $1/1/1/1$ $1/1/1/1$ $1/1/1/1/1$ $1/1/1/1/1$ $1/1/1/1/1$ $1/1/1/1/1$ $1/1/1/1/1/1/1/1/1/1$ $1/1/1/1/1/1/1/1/1/1/1/1/1/1/1/1/1/1/1/$											
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$											
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$											
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$											
λε/τ γο γ τ· γ λ·/λ εο γ ζ· γ											
$\Lambda \cdot / 1$ $\Sigma $ $\gamma$ $\gamma$ $\gamma$ $\gamma$ $\gamma$ $\gamma$ $\gamma$											
Υ۶/٣٤ Ψ· ε ι· ι/δ λ											
$\lambda \delta / \epsilon$ $\varphi$ . $\epsilon$ $\gamma$ . $1 / \delta$ $q$											
$\delta\lambda/\delta$ $m$ $\cdot$ $m$ $\cdot$ $/\delta$ $\cdot$											
Y•/Y W• I• W• I/O II											
۲ι ι νγ δ3 ν.											
۲۹/۳ ۶۰ ٤ ۳۰ ·/۵ ۱۳											
λ. ٤٥ Υ Υ. ١ ١٤											
۲۹/۹ کې ۲۰ کې ۱۵											
γ <i>γ/</i> ۳ ۳· ٤ ۳· ۱/۵ ۱۶											
۶۸/۲ ۳۰ ٤ ۱۰ ۰/۵ ۱۲											
۶۱/۵ ۳۰ ۱۰ ۰/۵ ۱۸											
۹۱ ۲ ۰۶ ۲ ۵3 ۲۷											
۶۷/۳ ۱۵ ۲ ۲۰											
λ· ٤٥ Υ Υ· ١ Υ١											
۲۲ ۲۵. ۲۲ ۲۱/٤											
۲۵/۵ ٤۵ ۲ ۲۰ ۰ ۲۳											
λ· ٤٥ Υ Υ· ١ Υ٤											
Δ۰ ٤ Υ ۲۰ ۱ ۲۵											
٨٢/٢ ۶. ٤ ٣. ١/٥ ٢۶											
Yo F. I. I. I/O YY											
۶٣/١٩ ۶. ١. ١/۵ ٢٨											
γλ/9 ۶. ε ι/δ ٢٩											
۶۸/۳ ۶۰ ۲۰ ۳۰ ۰/۵ ۳۰											

جدول۲. طراحی آزمایش و نتایج طراحی Central Composite Design

در شکل ٤ از یک پلات ۳ بعدی جہت تعیین مقدار حذف رنگ رآکتیو بلو با تغییر pH در دوزاژهای مختلف نانوذرہ TiO<sub>2</sub> استفادہ دادہ شدہ است و نیز

شکل ۵ یک نمای سه بعدی از راندمان حذف رنگ رآکتیو بلو در دوزهای مختلف نانوذره TiO<sub>2</sub> در زمانهای مختلف را نشان میدهد.



efficiency % 60 1 nano 20 40 60 80

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



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

درصد حذف رنگ		زمان	ъU	غلظت اوليه <i>ر</i> نگ	دوز كاتاليست	مرحله				
نانوفيبر	نانوذزه	(min)	рп	(mg/l)	(mg/l)	آزمایش				
γ0/λ	κ./١	٤٥	γ	۲۰	١	١				
<b>۲۶/۱</b>	<b>አ</b> ٣/۲	۶.	٤	۳۰	١/٥	۲				
۶۷/۲	γι/ε	۳۰	٤	٣٠	۰/۵	٣				
Υ·/۶	۲۸/۹	۶.	٤	١.	۰/۵	٤				
۵۵/۳۸	۹۵	Y۵	٤/٢	۲۰	1/1	۵				

جدول ۳. مقایسه راندمان حذف رنگ توسط فرایند فتوکاتالیستی نانوذره و نانوفیبر TiO<sub>2</sub> در حالتهای مختلف

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 ۱۹۲۰ فوجیشیما<sup>۱</sup> و همکاران پدیدهٔ شکافت آب را بر روی الکترودهای TiO<sub>2</sub> در حضور نور کشف کردند (۱۶) فورمنتی<sup>۲</sup> 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 مر گانندهام و همکاران انجام دادند نشان داد در طی فرایند حذف رنگ راکتیو زرد ۱۵، افزایش غلظت

اولیه رنگ باعث کاهش راندمان حذف می گردد 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 می گردد (۲۰). راندمان حذف با افزایش غلظت، میتواند افزایش یابد ولی بعد از مدت زمانی به حالت تعادل می *ر*سد. 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 ٤ نشان داده شده است تغییرات pH در راندمان حذف رنگ تاثیر گذار بوده، به نحوی که با کاهش pH ، راندمان حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ افزایش پیدا میکند و نہایتاً در pH برابر حدود ٤ بالاترين 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 *ر*نگ بر روی سطح  ${
m TiO_2}$  اثر بگذارد. نقطه پتانسیل صفر در حدود pH برابر  $5/\lambda$  میباشد و این  $TiO_2 (pzc)^r$ موضوع بیانگر این است که سطح TiO<sub>2</sub> در شرایط اسیدی و pH زیر ۶/۸ فعال خواهد شد (۲۲،۱۸). از طرفی *ر*ادیکالهای OH میتوانند در واکنش بین یون هید*ر*وکسیل و حفرههای مثبت<sup>۲</sup> بوجود آیند که این حفرههای مثبت در pHهای پایین شکل می گیرند

<sup>3</sup> Point of Zero Charge

<sup>4</sup> Positive Holes

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Fujishima

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Formenti

<sup>[</sup> Downloaded from healthjournal.arums.ac.ir on 2025-07-31

(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 ٤ بیشترین میزان را دارا میباشد به طوری که ثابت سرعت واکنش در حذف رنگ متیلن بلو برای PH ٤ و ۱۰ به ترتیب برابر ۹۹/۰ و ۲۵/۰ گزارش شده است (۲۳).

دوز مورد استفاده کاتالیست TiO<sub>2</sub> در آزمایش در محدوده بین ۵/۰تا ۲ بوده و نتایج مطالعه نشان داد که در میزان دوز برابر ۱ بیشترین راندمان حذف اتفاق افتاد (شکل ٤ و ٥) غلظت کاتالیست یک فاکتور موثر در فرایند فتوکاتالیزوری محسوب میشود. سرعت واکنش در راکتورهای نوری، مستقیماً ناشی از جرم كاتاليست است، ولى افزايش سرعت واكنش به یک مقدار بهینه از کاتالیست محدود می شود (۲٤). امروزه استفاده از روش RSM جهت طراحی آزمایش و همچنین ارائه روابط منطقی بین متغیرها، به صورت گسترده در بسیاری از زمینههای تحقیقاتی استفاده می شود (۲۵). روشهای آزمایش و همچنین  $(\cdot/9Y)$   $\mathrm{R}^2$  آنالیز آما*ر*ی مدل نشان می دهد که  $(\cdot/9Y)$ حاکی از آن است که حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ با فرايند فتو كاتاليستى  $TiO_2$  بوسيله اين مدل تعريف شود. اگر چه مقدار R<sup>2</sup> adjusted شود. اگر جه مقدار  $\cdot/9$ از مقدار  $R^2$  می باشد. همان طور که در شکل r نشان داده شده است نقطه بهینه برای راندمان حذف ۹۵ درصدی رنگ در دوز ۱mg/L نانوذره TiO<sub>2</sub>، غلظت اولیه ۲۳mg/L رنگ راکتیو بلو ۱۹ و pH برابر ٤/٢ در مدت زمان واکنش ۷۵ دقیقهای حاصل می شود.

نهایتاً همانگونه که در جدول ۳ آمده است، میزان حذف رنگ راکتیو بلو ۱۹ در فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذره TiO<sub>2</sub> در مقایسه با فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوفیبر 2<sup>-</sup>TiD 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 همراه پساب فرایندهای فتوکاتالیستی به محیط و منابع آبی جلوگیری نماید.

# نتيجه گيرى

با توجه به نتایج به دست آمده و نتایج آنالیز آماری، استفاده از فرایند فتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> در مقایسه با فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوفیبر TiO<sub>2</sub> بیشتر میباشد ولی استفاده از نانوفیبر میتواند از ورود نانوذره TiO<sub>2</sub> همراه پساب فرایندهای فتوکاتالیستی به محیط و منابع آبی جلوگیری نماید.

## تشكر و قدردانى

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.

#### References -

<sup>1-</sup> Lee VKC, Porter JF, McKay G. Fixed-bed modeling for acid dye adsorption onto activated carbon, J. Chem. Technol. Biotechnol. 2003; (78):1281–1289.

<sup>2-</sup> LeeYH, PavlostathisSG. Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes undermethanogenicconditions, J. Water Res. 2004; (38):1838-1852.

<sup>3-</sup> 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 DEDMAsepiolite, 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, DuttaJ. 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- MaggosTh, Plassais A, Bartzis JG, VasilakosCh, Moussiopoulos N, Bonafous L. Photocatalytic degradation of NOx 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, Nasseri S, Khairi A. Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO2 nanoparticles, J. Desalination. 2009; (239):309–316.

15- SarlakN, FarahmandNejad 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. ElectrochimicalActa. 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 TiO<sub>2</sub> Nano-Particles with TiO<sub>2</sub> Nano-Fiber in Removing Reactive Blue 19 by Photo-Catalytic Oxidation Process

Javid A<sup>\*1</sup>, Moghaddas F<sup>2</sup>, Yosefi F<sup>2</sup>, Davardoost F<sup>3</sup>, Ghodrati F<sup>4</sup>

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, PishvaEducation 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. TiO<sub>2</sub> 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 nanoparticle concentrations. The optimum photo-catalytic oxidation removal efficiency of 95% was occurred at 1 mg/lit of TiO<sub>2</sub> 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  $TiO_2$  nano-particle was higher than the  $TiO_2$  nano-fiber.

*Keywords:* Modeling; Photo-Catalytic Oxidation; TiO<sub>2</sub>; Industrial Effluents.