

کاربرد فرایند اکسیداسیون فتوشیمیایی با پرسولفات پتاسیم و نور خورشید در حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ از محیط های آبی

محمد تقی فانیان^۱، محمد حسن احرامپوش^۲، قادر غنی زاده^۳، محبوبه دهواری^۴، مریم ابوترابی^۴، طاهره جاسمی زاده^۴
نویسنده مسئول: تهران، خیابان شیخ بهایی جنوبی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه... (عج)، مرکز تحقیقات بهداشت. qanizadeh@yahoo.com

دریافت: ۸۸/۱۲/۱۸ پذیرش: ۸۹/۰۲/۱۲

چکیده

زمینه و هدف: رنگ ها، ترکیبات آلی با ساختار پیچیده هستند که به دلیل سمیت، سرطان زایی و عدم قابلیت تجزیه بیولوژیک یکی از مهم ترین آلاینده های زیست محیطی محسوب می شوند. هدف این مطالعه بررسی امکان سنجی استفاده از پرسولفات پتاسیم در حضور نور خورشید جهت حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ محیط های آبی بوده است.

روش بررسی: این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته با استفاده از راکتورهایی با حجم ۲۰۰ میلی لیتر انجام گرفت. در این تحقیق اثر pH، غلظت پرسولفات پتاسیم، غلظت اولیه رنگ و زمان واکنش فتوشیمیایی بر حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ بررسی شد. برای تهیه غلظت های اولیه مختلف فاضلاب جرم های متفاوتی از پودر خشک رنگ مورد نظر در آب شهر حل شد. راکتورها در محدوده زمانی ساعات ۱۱ صبح تا ۱۴ عصر در معرض تماس نور طبیعی خورشید قرار گرفتند. طول موج حداکثر جذب رنگ مورد نظر (λ_{max}) با استفاده از اسپکتروفتومتر (Unico ۲۱۰۰) تعیین و غلظت رنگ در نمونه های مورد آزمایش با استفاده از منحنی استاندارد تهیه شده در معادله بهترین خط برازش آن اندازه گیری شد.

یافته ها: بر اساس آنالیز طیف جذبی، λ_{max} رنگ مورد نظر ۵۹۲ نانومتر تعیین شد. متوسط شدت پرتو ماورای بنفش ساطع شده از خورشید معادل ۵۴/۶ میکرو وات بر سانتی مربع تعیین گردید. نتایج نشان داد که پرسولفات پتاسیم به صورت مجزا با زمان تماس ۳ ساعت می تواند ۳۸/۲ درصد رنگ مورد نظر را حذف نموده و با کاهش pH راندمان حذف رنگ افزایش می یابد. بر اساس این نتایج میزان راندمان حذف رنگ برای زمان تماس ۳ ساعت و pH ۴، ۶ و ۸ به ترتیب ۹۸/۲، ۸۸/۵ و ۷۸/۵ درصد تعیین شد. بررسی اثر غلظت پرسولفات پتاسیم در حذف رنگ نیز نشان داد که با افزایش غلظت پرسولفات پتاسیم راندمان حذف افزایش یافته و میزان حذف طی زمان ۳ ساعت و غلظت ۱ تا ۵ میلی مول در لیتر به ترتیب ۷۵، ۸۶، ۹۲، ۹۵ و ۹۸/۲ درصد است. واکنش حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ با این فرایند یک واکنش درجه یک می باشد که ثابت سرعت آن معادل 0.01 min^{-1} است.

نتیجه گیری: با توجه به مشکلات بهره برداری فرایندهای فتوکاتالستی غیر همگن در جداسازی عوامل فتوکاتالیست، هزینه بهره برداری و نگهداری سیستم های فتوکاتالیستی با منبع نور مصنوعی، استفاده از فرایند فتوکاتالیستی همگن با پرسولفات پتاسیم و نور طبیعی خورشید می تواند به عنوان یک گزینه جهت حذف رنگ از فاضلاب های صنایع نساجی مورد توجه قرار گیرد.

واژگان کلیدی: اکسیداسیون فتوشیمیایی، پرسولفات پتاسیم، نور خورشید، رنگ راکتیو آبی ۱۹، محیط های آبی

- ۱- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد
- ۲- دکترای بهداشت محیط، دانشیار دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد
- ۳- دکترای بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی بقیه... (عج)
- ۴- کارشناس بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد

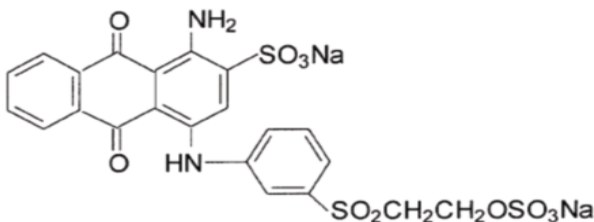
مقدمه

مراحل مختلف فرایند رنگرزی در صنایع نساجی مقادیر زیادی از فاضلاب های رنگی تولید می کند که باید قبل از تخلیه به محیط زیست، تصفیه شود (۱). این فاضلاب ها حاوی انواع گوناگون از رنگ های مصنوعی هستند که عمدتاً سمی، جهش زا و سرطان زا بوده و در برابر نور خورشید بسیار پایداری دارند (۲). تخلیه این فاضلاب ها نه تنها جنبه زیبایی شناسی آب های پذیرنده را تحت تاثیر قرار می دهد بلکه از انتقال نور خورشید به داخل محیط های آبی جلوگیری کرده و منجر به کاهش فرایند فتوسنتز می گردد (۳). رنگ های راکتیو، رنگ هایی محلول در آب و آنیونی بوده که در رنگرزی مورد استفاده قرار می گیرند. این رنگ ها تا حد زیادی جایگزین رنگ های دایرکت، آزو و وات شده اند و بزرگ ترین گروه از رنگ های مصرفی در ایالت متحده هستند (۴ و ۵). تنوع زیاد رنگ، سهولت در کاربرد، پایداری مطلوب در طی شست و شو و مصرف انرژی کم از مهم ترین عواملی هستند که باعث شده این گروه از رنگ ها کاربرد گسترده ای در صنعت نساجی داشته باشند (۶). رنگ راکتیو آبی ۱۹ با ساختار شیمیایی (۱- آمینو - ۹،۱۰- دی هیدرو - ۹،۱۰- دی اکسو - ۴- (۳- (۲- (سولفوکسی) اتیل) سولفونیل) فنیل) آمینو) - ۲- آنتراسن سولفونیک اسید) از نظر نوع عامل رنگی، جزو رنگ های آنتروکوبینون بوده و به فرایند اکسیداسیون شیمیایی بسیار مقاوم است (۷ و ۸). رنگ های آنتروکوبینون بعد از رنگ های آزو، دومین گروه از رنگ های مصرفی نساجی می باشند (۹). در طی فرایند رنگرزی مقادیر قابل توجهی از رنگ به صورت تثبیت نشده در پایان فرایند رنگرزی باقی می ماند که به جریان فاضلاب تخلیه می شود (۵ و ۱۰). در شرایط متداول ۵۰-۲۰ درصد از رنگ های راکتیو مصرفی در فرایند نساجی هدر رفته و به دلیل تغییر ساختار شیمیایی در طی مرحله رنگرزی نمی تواند مورد استفاده مجدد قرار گیرند (۶). رنگ راکتیو آبی ۱۹ دارای راندمان تثبیت نسبتاً کمی (۸۰-۷۵ درصد) بوده که ناشی از رقابت بین تشکیل حالت راکتیو (وینیل سولفون)

و واکنش های هیدرولیز است. در طی واکنش هیدرولیز ۲- هیدروکسی اتیل سولفون تشکیل شده که قادر به تثبیت بر روی الیاف نیست (۱۱ و ۱۲). تخلیه کنترل نشده این ترکیبات به محیط زیست، اثرات زیان بار شدید و غیر قابل جبرانی را در بر دارد زیرا رنگ های راکتیو در مقابل نور و عوامل شیمیایی مقاوم بوده و در محیط های طبیعی بسیار پایداری دارند (۱۳، ۱۴ و ۱۵). لذا مدیریت فاضلاب های حاوی رنگ های راکتیو از دیدگاه زیست محیطی حایز اهمیت است. رنگ های راکتیو سولفوناته و بسیار محلول در آب بوده، جذب آنها بر روی توده های بیولوژیکی ضعیف است و تحت شرایط هوایی تجزیه نمی شوند (۱۶ و ۱۷). به دلیل قابلیت تجزیه بیولوژیک کم رنگ های مصنوعی، سیستم های متداول تصفیه بیولوژیک فاضلاب دارای کارایی مناسبی در حذف رنگ نیستند. به همین دلیل معمولاً از فرایندها و روش های متداول فیزیکی و شیمیایی نظیر انعقاد-لخته سازی، شناورسازی، فیلتراسیون غشایی، تجزیه الکتروشیمیایی، پرتودهی، رسوب دهی، ازن زنی، استفاده از امواج ماورای صوت، احیای شیمیایی، جذب سطحی به صورت مجزا و یا توأم با فرایندهای بیولوژیکی جهت حذف رنگ از فاضلاب صنعت نساجی استفاده می شود (۱۸ و ۱۹). این فرایندهای متداول به دلیل کارایی کم تر و هزینه های بهره برداری با محدودیت مواجه هستند بر این اساس در سال های اخیر فرایندهای فتوکاتالیستی به عنوان یک روش مناسب جهت حذف این آلاینده ها مورد توجه قرار گرفته است.

حذف آلاینده ها در فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه تولید رادیکال های آزاد هیدروکسیل (OH^0) با قدرت اکسیداسیون بالا بوده که بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی را به مواد معدنی تبدیل می کنند (۲۰). این رادیکال ها ناپایدار و به شدت فعال بوده که از طریق واکنش های شیمیایی و یا فتوشیمیایی در محل تولید می شوند. رادیکال های آزاد اکسید کننده قوی بوده و به سرعت به مولکول های مواد آلی حمله کرده و یک اتم هیدروژن از ساختار ماده آلی جدا می کنند (۲۳-۲۱).

فاضلاب مصنوعی جرم های متفاوتی از پودر خشک رنگ مورد نظر در آب شهر حل شد. ساختار شیمیایی و ویژگی های مهم رنگ مورد مطالعه در شکل ۱ و جدول ۱ ارائه شده است. برای انجام مطالعه از یک سری راکتور منقطع با حجم مفید ۲۰۰ میلی لیتر استفاده گردید به طوری که بعد از افزودن فاضلاب رنگی و پرسولفات پتاسیم و کنترل pH در محدوده مورد نظر، راکتورها در محدوده زمانی ساعات ۱۱ صبح تا ۱۴ عصر در معرض نور خورشید قرار داده شد. اختلاط نمونه ها به صورت دستی و با تناوب ۱۵ دقیقه انجام گردید. کنترل و اصلاح pH فاضلاب در محدوده مورد نظر با استفاده از pH متر (Mettler 7, Germany) و با افزودن اسید نیتریک و هیدروکسید سدیم یک نرمال انجام گرفت. جهت تعیین طول موج حداکثر جذب رنگ مورد نظر (λ_{max}) از اسپکتروفتومتر (Unico ۲۱۰۰) استفاده و طیف جذب رنگ راکتیو آبی ۱۹ در محدوده طول موج ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر تهیه شد (شکل ۲). بر اساس طیف جذبی، λ_{max} رنگ مورد نظر ۵۹۲ نانومتر تعیین شد (۵ و ۲۵). شدت پرتو ماورای بنفش ساطع شده از خورشید با استفاده از دستگاه سنجش پرتو لورون (Luron) اندازه گیری شد (۲۶). برای سنجش غلظت رنگ در نمونه های مورد آزمایش، فاضلاب مصنوعی با غلظت ۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر تهیه و پس از سنجش میزان جذب نور در طول موج ۵۹۲ نانومتر، منحنی استاندارد رسم و از معادله بهترین خط برازش آن جهت تعیین غلظت رنگ در سایر مراحل تحقیق استفاده گردید (۲۵ و ۲۷). به استثنا رنگ مورد نظر، جهت تهیه سایر محلول های مورد استفاده در مطالعه از مواد شیمیایی خالص ساخت شرکت مرک استفاده شد.



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگ راکتیو آبی ۱۹ (۲۸ و ۲۹)

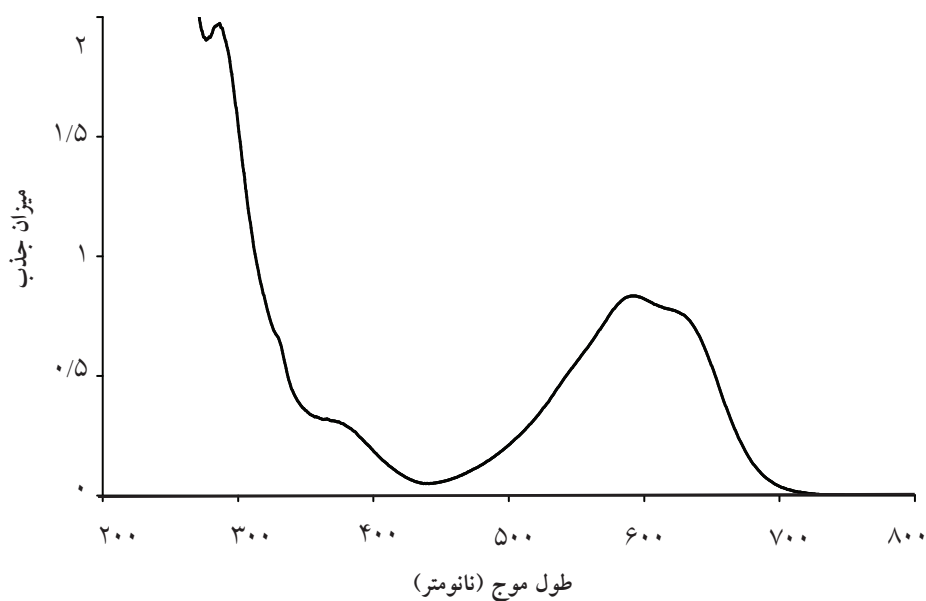
این فرایندهای فتوکاتالیستی ممکن است به صورت همگن و یا ناهمگن و با استفاده از منابع انرژی طبیعی یا مصنوعی مورد استفاده قرار گیرند. در فرایندهای فتوکاتالیستی هتروژن با استفاده از منابع مصنوعی اغلب از عوامل کاتالیستی جامد نظیر دی اکسید تیتانیوم و اکسید روی و لامپ های مولد اشعه ماورای بنفش استفاده می گردد. در صورتی که در فرایندهای هموژن از عوامل کاتالیست کننده محلول جهت کنترل و بهینه سازی فرایند استفاده می گردد. در سال های اخیر با توجه به الزامات زیست محیطی مرتبط با کنترل مصرف حامل های انرژی اغلب متخصصین به دنبال راه کارهای مناسب جهت استفاده از منابع طبیعی هستند به طوری که استفاده از انرژی نور خورشید به دلیل فراوانی و رایگان بودن به عنوان یک منبع مناسب جهت تامین انرژی مورد نیاز فرایندهای فتوکاتالیستی مورد توجه قرار گرفته است. زیرا منابع مصنوعی به دلیل مسایل ایمنی و نیاز به انرژی زیاد با مشکلات اقتصادی روبه رو هستند (۲۴). بر این اساس با توجه به مشکلات بهره برداری فرایندهای فتوکاتالیستی ناهمگن از نظر جداسازی ذرات عامل فتوکاتالیست و مشکلات بهره برداری و اقتصادی مرتبط با منابع مصنوعی تامین کننده انرژی در این مطالعه از عامل کاتالیست محلول پرسولفات پتاسیم و اشعه ماورای بنفش خورشید به عنوان منبع تامین انرژی فرایند فتوکاتالیستی جهت حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ به عنوان یکی از رنگ های پر مصرف در صنایع رنگرزی کشور استفاده شده است.

مواد و روش ها

این تحقیق یک مطالعه تجربی - کاربردی است که در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. در این تحقیق اثرات pH (۴، ۶ و ۸)، غلظت پرسولفات پتاسیم (۱ تا ۵ میلی مول در لیتر)، غلظت اولیه رنگ (۵، ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) و زمان واکنش فتوشیمیایی (۳۰، ۶۰، ۹۰، ۱۲۰، ۱۵۰ و ۱۸۰ دقیقه) بر حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ (ساخت شرکت دای استار آلمان) مورد بررسی قرار گرفت. برای تهیه غلظت های اولیه مختلف

جدول ۱: مشخصات رنگ راکتیو آبی ۱۹

| منبع | میزان | ویژگی رنگ |
|----------|--------------------------------|--|
| ۳۰ | آنتروکوبینون | ساختار |
| ۳۰ | RBBR | علامت اختصاری |
| ۶ | $C_{22}H_{16}O_{11}N_2S_3Na_2$ | فرمول شیمیایی |
| ۶ | ۶۲۶/۵ | وزن مولکولی (g/mol) |
| ۳۳.۳۲.۳۱ | ۵۹۲ | طول موج حداکثر جذب (nm) |
| ۳۴ | ۴۶۱۸ | جذب مولی ($L mol^{-1}cm^{-1}$) |
| ۶ | 60.9 ± 5 | COD محلول رنگ ۵۰۰ میلی گرم در لیتر قبل از واکنش (میلی گرم در لیتر) |
| ۶ | ۴۲/۲ | میزان کربن (درصد وزن خشک در فرمول شیمیایی) |



شکل ۲: طیف رنگ راکتیو آبی ۱۹

یافته ها

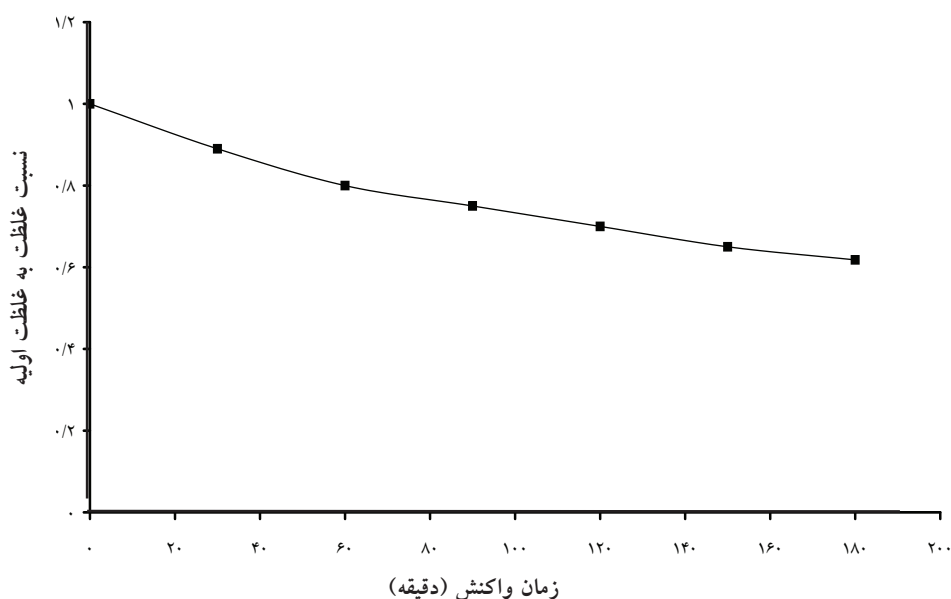
قرار گرفت. با توجه به این که اثر غلظت های ۲ تا ۵ میلی مول بر لیتر از پرسولفات پتاسیم اختلاف چندانی نداشته است برای بررسی تاثیر غلظت اولیه رنگ از غلظت ۲ میلی مول بر لیتر پرسولفات در pH معادل ۴ استفاده شد. نتایج این مرحله نشان داد که راندمان حذف رنگ با افزایش غلظت اولیه رنگ موجود در فاضلاب کاهش می یابد. به منظور تعیین سرعت و درجه واکنش اکسیداسیون نوری حذف رنگ مورد نظر نمودار لگاریتم طبیعی نسبت غلظت نهایی به غلظت اولیه رنگ در برابر زمان رسم گردید. نتایج نشان داد که سینتیک حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ با فرایند فتواکسیداسیون همگن و با استفاده از پرسولفات پتاسیم یک واکنش درجه یک است که شیب خط مربوط (شکل ۷) نشان دهنده ثابت سرعت واکنش حذف رنگ می باشد که این میزان در شرایط مطالعه مورد نظر معادل 0.1 min^{-1} می باشد.

بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه کارایی فرایند فتوکاتالیستی همگن در حضور پرسولفات پتاسیم جهت حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ مورد بررسی قرار گرفت. به منظور اثبات تاثیر هر یک از عوامل شرکت کننده در واکنش ابتدا تاثیر هر کدام از عوامل به صورت مجزا و سپس در مجاورت یکدیگر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مطالعه حاضر نشان داد که نور خورشید به تنهایی قادر به حذف رنگ نبوده در صورتی که پرسولفات پتاسیم به تنهایی قادر به تجزیه رنگ است. این امر نشان می دهد که رنگ مورد مطالعه بر خلاف بعضی از رنگ های دیگر نظیر متیلن بلو در حضور نور خورشید به صورت منفرد قادر به تجزیه نمی باشد (۳۴). این نتایج با یافته های گزارش شده توسط ویلانوا و همکارانش در سال ۲۰۰۷ مطابقت دارد. این محققین حذف رنگ اسیدی نارنجی ۷ را در حضور نور خورشید، دی اکسید تیتانیوم و پرسولفات بررسی کرده و گزارش کرده اند که حدود ۶۶ درصد از رنگ مورد نظر در حضور پرسولفات و در محیط فاقد نور خورشید پس از ۲ ساعت زمان واکنش حذف می گردد (۳۵). این نتایج ضرورت وجود یک عامل

بر اساس طیف جذبی، طول موج حداکثر جذب (λ_{max}) رنگ مورد نظر ۵۹۲ نانومتر تعیین شد. متوسط شدت پرتو ماورای بنفش ساطع شده از خورشید در منطقه مورد مطالعه در طول مدت زمان تماس راکتورها با نور خورشید معادل ۵۴/۶ میکرو وات بر سانتی متر مربع تعیین گردید. نتایج بررسی اثر اکسیداسیون شیمیایی مجزا، در حضور غلظت ۵ میلی مول در لیتر یون پرسولفات - بدون حضور نور خورشید - و با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر رنگ، نشان داد که میزان حذف رنگ در طی واکنش اکسیداسیون مجزا (بدون حضور نور خورشید) در مدت زمان ۳ ساعت معادل ۳۸/۲ درصد می باشد (شکل ۳). بررسی اثر pH بر حذف رنگ در فاضلاب مصنوعی با غلظت ۱۰۰ میلی گرم در لیتر در حضور غلظت ۵ میلی مول در لیتر پرسولفات پتاسیم و دامنه pH ۴، ۶ و ۸ به صورت فتواکسیداسیون و در حضور نور خورشید نشان داد که با کاهش pH راندمان حذف رنگ افزایش می یابد (شکل ۴). به طوری که راندمان حذف رنگ برای زمان تماس ۳ ساعت و دامنه pH فوق به ترتیب ۹۸/۲، ۸۸/۵ و ۷۸/۵ درصد حاصل شد. از آنجا که تا این مرحله از مطالعه غلظت بالایی از پرسولفات پتاسیم استفاده شده بود، جهت تعیین غلظت مناسب پرسولفات با توجه به زمان تماس و pH تعیین شده، در این مرحله تاثیر غلظت های ۱ تا ۵ میلی مول بر لیتر این ماده در pH معادل ۴ و زمان تماس ۳ ساعت و غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر رنگ بررسی شد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت پرسولفات پتاسیم از ۱ تا ۵ میلی مول بر لیتر راندمان حذف رنگ و COD افزایش می یابد. این میزان افزایش در راندمان حذف رنگ برای غلظت های مختلف پرسولفات پتاسیم به ترتیب معادل ۷۵، ۸۶، ۹۲، ۹۵ و ۹۸/۲ درصد (شکل ۵) و برای حذف COD به ترتیب ۱۹/۲، ۲۵/۵، ۲۹/۱، ۳۵/۴ و ۴۱/۵ درصد بوده است.

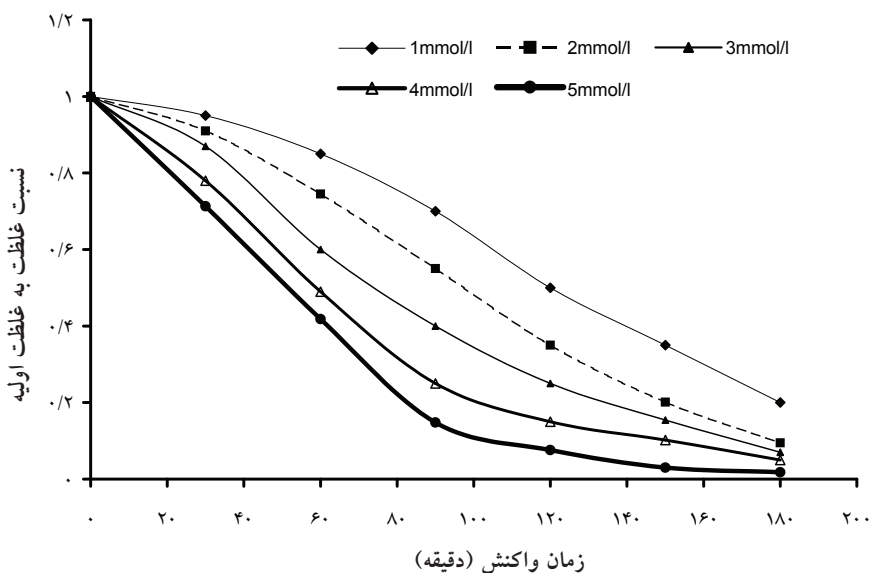
جهت بررسی تاثیر غلظت اولیه رنگ در راندمان حذف تاثیر غلظت های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر رنگ مورد بررسی



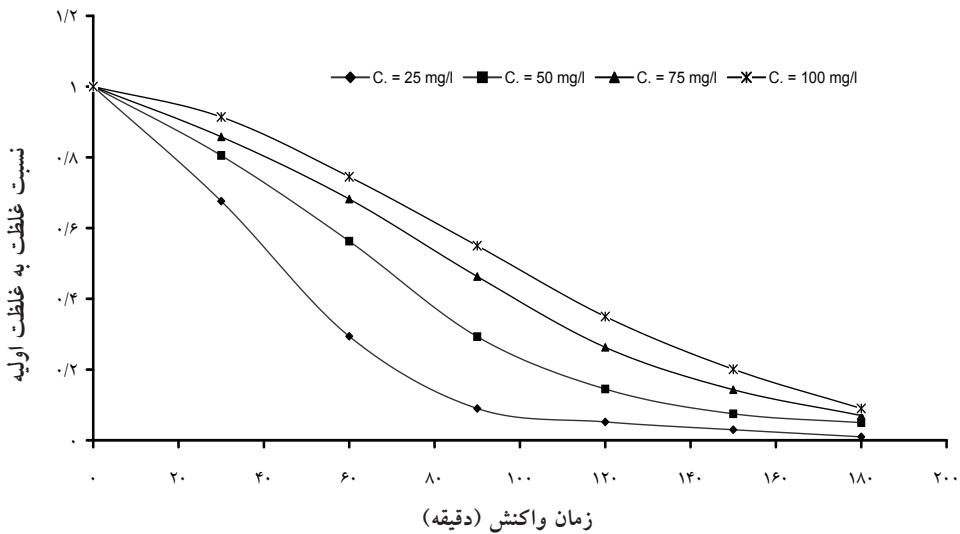
شکل ۴: اثر pH بر حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ (غلظت اولیه رنگ ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، غلظت پرسولفات ۵ میلی مول در لیتر، در حضور نور خورشید)

از محدوده های طول موج مریی را جذب می کند اما تجزیه آن در شرایط استفاده هم زمان از فتوکاتالیست و پرتو ماورای بنفش نسبت به کاربرد منفرد پرتو بهتر انجام می گیرد (۳۴). طبق شکل ۳ هر چند رنگ مورد مطالعه در حضور پرسولفات

برانگیخته کننده را برای فرایندهای فتوشیمیایی به اثبات می رساند. به طوری که کاو و هو، نیز حضور عوامل تحریک کننده نوری را ضروری دانسته اند. این محققین در سال ۲۰۰۱ گزارش کرده اند که علی رغم این که رنگ متیلن بلو بعضی



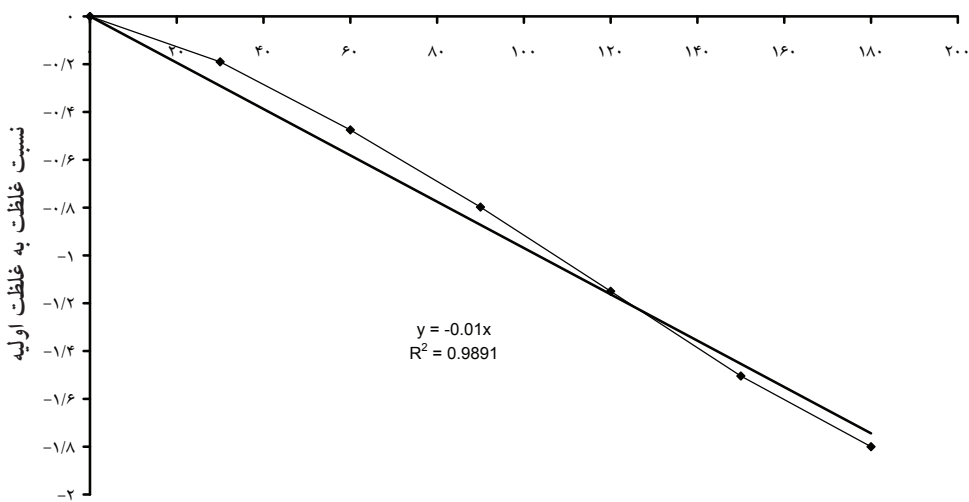
شکل ۵: اثر غلظت پرسولفات پتاسیم بر حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ (غلظت اولیه رنگ ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH=۴، در حضور نور خورشید)



شکل ۶: اثر غلظت اولیه رنگ بر حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ (غلظت پرسولفات پتاسیم ۲ میلی مول در لیتر، pH: ۴، در حضور نور خورشید)

تحریک کننده نوری راندمان حذف رنگ به بیش از ۹۰ درصد افزایش یافته است. بنابراین می توان چنین نتیجه گیری کرد که تجزیه فتوشیمیایی رنگ راکتیو آبی ۱۹ در نتیجه حضور توام پرسولفات پتاسیم و نور خورشید، در مقایسه با کاربرد مجزای این دو عامل بهبود یافته است علل این پدیده به واکنش های

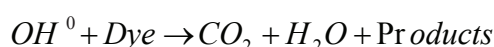
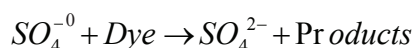
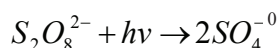
پتاسیم به صورت منفرد و در غیاب نور خورشید تا حدودی (۳۸٪) حذف شده است اما بررسی راندمان فرایند نشان می دهد که این میزان حذف در مدت زمان واکنش یکسان (۳ ساعت) نسبت به شرایطی که در آن از پرسولفات پتاسیم به عنوان کاتالیست استفاده شده بسیار کم تر است، زیرا در حضور



شکل ۷: نمودار درجه اول تجزیه فتوشیمیایی رنگ راکتیو آبی ۱۹ (غلظت اولیه رنگ ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH: ۴، غلظت پرسولفات ۲ میلی مول در لیتر)

تبعیت می کند که ثابت سرعت واکنش آن در pH معادل ۴ و غلظت ۲ میلی مول بر لیتر از پرسولفات معادل ۰/۰۱ بر دقیقه است. مقایسه مقادیر ثابت سرعت واکنش در این دو مطالعه نشان می دهد که مقدار عددی این ثابت در مطالعه حاضر نسبت به مقدار عددی گزارش شده برای ثابت سرعت واکنش توسط کاو و هو کم تر می باشد. علت پایین بودن ثابت سرعت واکنش در این مطالعه ممکن است به پایین بودن غلظت پرسولفات پتاسیم استفاده شده (۲ میلی مول بر لیتر) و یا شدت تشعشعات نوری تامین شده در دو مطالعه بستگی داشته باشد. همان طوری که در شکل ۵ مشاهده می شود میزان حذف رنگ در pH معادل ۴ و غلظت ۵ میلی مول بر لیتر پرسولفات بسیار بیش تر از حالتی است که غلظت های پایین تر این ماده به عنوان عامل کاتالیستی استفاده شده است که این امر موید افزایش ثابت سرعت واکنش نیز می باشد. بنابراین پایین بودن میزان ثابت سرعت واکنش در این مطالعه با تغییر شرایط مطالعه قابل افزایش می باشد. با توجه به این که استفاده بهینه از عوامل کاتالیستی نقش مهمی در توسعه کاربرد سیستم های مختلف دارد، در این مطالعه اثر غلظت پرسولفات پتاسیم به عنوان عامل تسریع کننده واکنش بر حذف رنگ نمونه فاضلاب مصنوعی با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، pH ۴ و غلظت های ۱ تا ۵ میلی مول در لیتر پرسولفات در حضور نور خورشید بررسی و تاثیر غلظت پرسولفات و میزان بهینه آن تعیین گردید. همان طور که در شکل ۵ نشان داده شده، با افزایش غلظت پرسولفات پتاسیم راندمان حذف رنگ افزایش می یابد. این امر نشان می دهد سرعت این واکنش فتوشیمیایی نیز همانند سایر فرایندهای شیمیایی تابعی از غلظت عامل کاتالیستی شرکت کننده در واکنش است. نتایج مطالعه انجام شده توسط رضایی و همکاران در سال ۲۰۰۸ در زمینه حذف رنگ در حضور پرسولفات و UV-C نیز نشان داد که راندمان حذف رنگ به غلظت پرسولفات وابسته بوده که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد (۳۹). در مطالعه ای که توسط نپولین و همکاران در سال ۲۰۰۲ انجام شد از غلظت های ۰/۲۵ تا ۲ گرم در لیتر پرسولفات پتاسیم به عنوان گیرنده الکترون جهت بهبود عملکرد فرایند فتوکاتالیستی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در حضور

فتوشیمیایی و پیدایش یک سری رادیکال های فعال ارتباط دارد. در این فرایند در نتیجه حضور توام پرسولفات پتاسیم و پرتو ماورا بنفش، رادیکال های آنیون سولفات ($E^0 = ۲/۶ \text{ eV}$) و رادیکال هیدروکسیل ($E^0 = ۲/۶ \text{ eV}$) تولید می شود (۳۶ و ۳۷). این رادیکال ها طبق روابط زیر با مولکول های رنگ واکنش داده و باعث حذف رنگ می گردند.



با توجه به این روابط، رادیکال های آزاد تولید شده به مولکول های رنگ حمله کرده و منجر به تجزیه مولکول رنگ می شوند (۳۸ و ۳۹). یکی از مهم ترین عواملی که در بررسی فرایندهای شیمیایی بایستی مورد توجه قرار گیرد، pH محیط واکنش است. زیرا این عامل از طریق تاثیر بر خصوصیات آلاینده و فتوکاتالیست مورد استفاده می تواند راندمان فرایند را تحت تاثیر قرار دهد. طبق شکل ۴، کارایی حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ در فرایند فتوکاتالیستی همگن در حضور پرسولفات پتاسیم به pH وابسته بوده و در دامنه pH اسیدی بیش ترین راندمان حذف رنگ حاصل شده است. نتایج مطالعات انجام شده توسط ویلانوا و همکارانش در سال ۲۰۰۷ و رضایی و همکاران در سال ۲۰۰۸ طی فرایند UV-C/K₂S₂O₈ نیز موید این نتایج بوده و نشان می دهد که کارایی حذف رنگ فوق با کاهش pH افزایش می یابد (۳۵ و ۳۹). نتایج مشابه دیگری توسط سایر محققین نیز گزارش شده است. کاو و هو در سال ۲۰۰۱ حذف رنگ متیلن بلو را با استفاده از منابع مصنوعی و طبیعی نور و دی اکسید تیتانیوم بررسی و گزارش کرده اند که راندمان حذف رنگ در pH معادل ۴ بیش ترین میزان را دارا می باشد، به طوری که ثابت سرعت واکنش حذف رنگ برای pH ۴ و ۱۰ به ترتیب معادل ۰/۹۹ و ۰/۲۴ بر ساعت تعیین و گزارش شده است (۳۴). مقایسه نتایج حاصل از این مطالعه با یافته های کاو و هو، از نظر سینتیک واکنش حذف مطابقت دارد زیرا در این مطالعه نشان داده شد که سینتیک حذف رنگ راکتیو آبی ۱۹ از سینتیک درجه یک

مطالعه نیز موید این واقعیت است که عوامل کاتالیستی محلول در آب نظیر پرسولفات پتاسیم تاثیر زیان بار در کاهش نفوذ نور و فوتون‌های حاوی انرژی آن ندارند. از طرفی در بعضی موارد حضور عوامل فتوکالیتیکی جامد باعث می‌گردد بخشی از آلاینده رنگی و یا محصولات تجزیه آنها در سطوح این مواد جذب شده و مانع از تحریک سطح آنها توسط فوتون‌های نوری گردد که این شرایط نیز در مورد فرایندهای کاتالیستی همگن با عوامل تسریع کننده محلول قابل طرح نیست (۴۰). مطالعه سینتیک واکنش‌های شیمیایی نشان می‌دهد که سرعت واکنش‌های شیمیایی به استثنای واکنش‌های درجه صفر تابعی از غلظت مواد شرکت کننده در واکنش است. مطابق شکل ۷ با توجه به این که تغییرات لگاریتم غلظت نسبت به زمان به صورت خط مستقیم می‌باشد، واکنش فتوشیمیایی پرسولفات در حضور نور خورشید از سینتیک درجه اول کاذب تبعیت کرده و ثابت سرعت واکنش تحت شرایط فوق $1 \text{ min}^{-1} / 0.1$ بوده است. نتایج تحقیق انجام شده توسط ویلانوا و همکارانش (۲۰۰۷) و رضایی و همکاران (۲۰۰۸) طی فرایند $UV-C/K_2S_2O_8$ هم چنین نشان داد که واکنش فتوشیمیایی حذف رنگ از سینتیک درجه اول کاذب تبعیت می‌کند که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد (۳۵ و ۳۹). از آنجایی که در این نوع مطالعات علاوه بر عوامل کاتالیستی آلاینده مورد نظر نیز جزو عوامل شرکت کننده در واکنش می‌باشد لازم است تاثیر تغییرات غلظت آن نیز در راندمان فرایند مورد بررسی قرار گیرد. همان طور که در شکل ۶ مشاهده می‌گردد افزایش غلظت اولیه رنگ راکتیو آبی ۱۹ در این مطالعه باعث کاهش راندمان حذف آن شده است. چنین نتایجی در مطالعه سایر رنگ‌ها نیز گزارش شده است. کاو و هو، در سال ۲۰۰۱ در بررسی حذف رنگ متیلن بلو چنین نتایجی را تایید کرده‌اند و گزارش کرده‌اند که افزایش غلظت این رنگ علی‌رغم دارا بودن پتانسیل تحریک پذیری نوری و جذب برخی از محدوده‌های طول موج مرئی باعث کاهش راندمان حذف آن می‌گردد (۳۴) مورگاندهام و همکارانش در سال ۲۰۰۶ نیز گزارش کرده‌اند که در طی فرایند حذف رنگ راکتیو زرد ۱۴ افزایش غلظت اولیه رنگ باعث کاهش راندمان حذف می‌گردد. این محققین علل

نور خورشید در حذف رنگ راکتیو آبی ۴ استفاده گردید. نتایج این بررسی نشان داد که با افزایش غلظت پرسولفات، راندمان حذف رنگ افزایش می‌یابد. بر اساس این نتایج در فرایند فتوکاتالیستی بدون حضور پرسولفات راندمان حذف رنگ ۸۲ درصد بوده و در غلظت ۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر به ۹۹ درصد رسیده است (۴۰). در مطالعه دیگری که توسط مورگاندهام و همکاران در سال ۲۰۰۶ انجام شد از غلظت‌های ۱ تا ۳ گرم در لیتر پرسولفات پتاسیم در طی فرایند فتوکاتالیستی در حضور نور خورشید جهت حذف رنگ راکتیو زرد ۱۴ استفاده شد. بر اساس نتایج این تحقیق، راندمان حذف رنگ در مدت زمان ۲۰ دقیقه برای غلظت‌های مختلف پرسولفات از ۸۸ تا ۹۸ درصد افزایش یافته که با نتیجه مطالعه حاضر مطابقت دارد (۲۴). افزایش راندمان حذف آلاینده با افزایش غلظت پرسولفات پتاسیم در این مطالعات را می‌توان به تولید رادیکال‌های آزاد سولفات بیش تر نسبت داد که به عنوان یک عامل اکسید کننده باعث حذف انواع رنگ‌ها شده و نتایج آن با بررسی سینتیک واکنش‌های مطالعه شده نیز قابل تفسیر می‌باشد. از آنجاکه نتایج گزارش شده توسط اغلب محققین و مطالعه حاضر نشان می‌دهد که سینتیک واکنش حذف رنگ با فرایند فتوکاتالیستی پرسولفات پتاسیم یک واکنش درجه یک است افزایش سرعت واکنش با افزایش غلظت پرسولفات پتاسیم به عنوان یکی از عوامل اصلی شرکت کننده در واکنش قابل توجه است. افزایش راندمان حذف آلاینده با افزایش غلظت عامل کاتالیتیکی در این نوع فرایندها می‌تواند به عنوان یک مزیت نسبی مطرح باشد. زیرا اغلب واکنش‌های شیمیایی که وابسته به غلظت هستند در بعضی شرایط به دلیل غلظت بالای آلاینده‌های رنگی نیاز به افزایش عامل کاتالیتیکی دارند که این امر در مورد فرایندهای کاتالیتیکی غیر همگن که در آنها از عوامل جامد نظیر دی‌اکسید تیتانیوم به عنوان عامل کاتالیست استفاده می‌گردد، میسر نیست و در اغلب موارد افزایش غلظت این عوامل کاتالیتیکی به دلیل ایجاد کدورت و کاهش یا محدود کردن میزان نفوذ نور باعث کاهش راندمان فرایند می‌گردند (۴۲ و ۲۴)، چنین شرایطی به دلیل هموژن بودن عامل کاتالیست در فرایندهای کاتالیتیکی همگن مطرح نیست. به طوری که نتایج حاصل از این

نفوذ نور به دلیل محلول بودن و عدم وجود مشکلات بهره برداری در خصوص جداسازی عوامل جامد بسیار ریز نظیر نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، نسبت به فرایندهای کاتالیتیکی ناهمگن از مزیت بیش تری برخوردار است. از طرفی اگر چنین فرایندهایی به غلظت عامل کاتالیستی وابسته باشند بر خلاف فرایندهای ناهمگن با مشکل کارایی مواجه نمی شوند. بنابراین می توان چنین نتیجه گیری کرد که فرایند فتوکاتالیستی همگن با استفاده از پرسولفات پتاسیم و استفاده از اشعه نور خورشید به دلیل مزایای متعدد می تواند به عنوان یک گزینه برای حذف رنگ از محیط های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

منابع

- Mohorcic M, Teodorovic S, Golob V, Friendrich J. Fungal and enzymatic decolourisation of artificial textile dye baths. *Chemosphere*. 2006;63:1709-17.
- Kokal V, Doliska A, Eichlerovi I, Baldrain P, Nerud F. Decolorization of Textile dyes by whole cultures of *Ischnoderma resinosa* and by purified Laccase and Mn-peroxidase. *Enzyme Microb Technol*. 2007;40:1673-77.
- Cicek F, Ozer D, Ozer A. Low cost removal of reactive dyes using wheat bran. *J Hazard Mater*. 2007;146:408-16.
- Ghaneian MT, Havaeji Z. Introduction to textile industries wastewater treatment. Iranian Educational and Research Center. 2009:23-29 (in Persian).
- Yang CL, McGarrahan J. Electrochemical coagulation for textile effluent decolorization. *J Hazard Mater*. 2005; B127: 40-47.
- Lee YH, Pavlostathis SG. Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions. *Water Res*. 2004;38:1838-52.
- Lizama C, Freer J, Baeza J, Mansilla H. Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions. *Catal Today*. 2002;76:235-46.
- Cristina Máximo C, Costa-Ferreira M. Decolourisation of reactive textile dyes by *Irpex lacteus* and lignin modifying enzymes. *Process Biochem*. 2004;39:1475-79.
- Santosa A, Bisschops I.A.E, Cervantes F.J, Van Ier J.B. The transformation and toxicity of anthraquinone dyes during thermophilic (55 °C) and mesophilic (30 °C) anaerobic treatments. *J Biotechnol*. 2005;115:345-53.
- Kurbus T, Slokar YM, Marechal AML. The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye. *Dyes Pigm*. 2002;54:67-78.
- Jesionowski T. Synthesis of organic-inorganic hybrids via adsorption of dye on an aminosilane-functionalised silica surface. *Dyes Pigm*. 2002;55:133-41.
- Pelegri R, Peralta-Zamora P, Andrade AR, Reyes J, Duran N. Electrochemically assisted photocatalytic degradation of reactive dyes. *Appl Catal B*. 1999;22:83-90.
- Ramalho PA. Degradation of dyes with microorganisms studies with ascomycete yeasts [dissertation]. Portugal: University of Minho; 2005.
- Jesionowski T. Influence of aminosilane surface modification and dyes adsorption on zeta potential of spherical silica particles formed in emulsion system. *Colloids Surf A*. 2003;222:87-94.
- Peralta-Zamora P, Kunz A, Gomes de Moraes S, Pelegri R, Moleiro P, Reyes J, et al. Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes. *Chemosphere*. 1999;4:835-52.
- Lee YH, Pavlostathis SG. Decolorization and toxicity of reactive anthraquinone textile dyes under methanogenic conditions. *Water Res*. 2004;38:1838-52.
- Andrade LS, Ruotolo LAM, Rocha-Filho R, Bocchi N, Biaggio SR, Iniesta J, et al. On the performance of Fe and Fe, F doped Ti-Pt/PbO₂ electrodes in the electrooxidation of the Blue Reactive 19 dye

- in simulated textile wastewater. *Chemosphere*. 2007;66:2035-43.
18. Zille A. Laccase reactions for textile applications [dissertation]. Portugal: University of Minho; 2005.
 19. Fu Y, Viraraghavan T. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresour Technol*. 2001;79:251-62.
 20. Al-Momani F, Touraud E, Degorce-Dumas JR, Roussy J, Thomas O. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. *J Photochem Photobiol A*. 2002;153:191-7.
 21. Ledakowicz S, Solecka M, Zylla R. Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes. *J Biotechnol*. 2001;89:175-84.
 22. Zahraa O, Maire S, Evenou F, Pons MN, Alinsafi A, Bouchy M. Treatment of wastewater dyeing agent by photocatalytic process in solar reactor. *International Journal of Photoenergy*. DOI 10.1155/IJP/2006/46961.
 23. Asadi A, Mehrvar M. Degradation of aqueous methyl tert-butyl ether by photochemical, biological, and their combined processes. *International Journal of Photoenergy*. DOI 10.1155/IJP/2006/19790.
 24. Muruganandham M, Shobana N, Swaminathan M. Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of Reactive Yellow 14 azo dye in aqueous TiO₂. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006;246(1-2):154-61.
 25. Rezaee A, Ghaneian MT, Taghavinia N, Aminian MK, Hashemian SJ. TiO₂ nanofiber assisted photocatalytic degradation of reactive blue 19 dye from aqueous solution. *Environ Tech*. 2009;3:233-39.
 26. Ismail Koyuncu I. Reactive dye removal in dye/salt mixtures by nanofiltration membranes containing vinylsulphone dyes: Effects of feed concentration and cross flow velocity. *Desalination*. 2002;143: 243-53.
 27. Gemeay AH, El-Ghrabawy GR, Zaki AB. Kinetics of the oxidative decolorization of Reactive Blue-19 by acidic bromate in homogeneous and heterogeneous media. *Dyes Pigm*. 2007;73:90-97.
 28. Junghanns C, Krauss G, Schlosser D. Potential of aquatic fungi derived from diverse freshwater environments to decolourise synthetic azo and anthraquinone dyes. *Bioresour Technol*. 2008;5:1225-35.
 29. Özcan A, Ömeroglu C, Erdogan Y, Özcan A. Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. *J Hazard Mater*. 2007;140:173-79.
 30. Kokol V, Doliska A, Eichlerova I, Baldrian P, Nerud F. Decolorization of textile dyes by whole cultures of *Ischnoderma resinosa* and by purified laccase and Mn-peroxidase. *Enzyme Microb Technol*. 2007;40:1673-77.
 31. Svobodová K, Erbanová P, Sklenář J, Novotný Č. The role of mn-dependent peroxidase in dye decolorization by static and agitated cultures of *Irpex lacteus*. *Folia Microbiol*. 2006;51:573-78.
 32. Julson AJ, Ollis DF. Kinetics of dye decolorization in an air-solid system. *Appl Catal B*. 2006;65:315-25.
 33. Wang KS, Chen HY, Huang LC, Su YC, Chang SH. Degradation of Reactive Black 5 using combined electrochemical degradation-solar-light/immobilized TiO₂ film process and toxicity evaluation. *Chemosphere*. 2008;72(2):299-305.
 34. Kuo WS, Ho PH. Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water. *Chemosphere*. 2001;45(1):77-83.
 35. Villanueva SF, Martínez SS. TiO₂-assisted degradation of acid orange 7 textile dye under solar light. *Sol Energy Mater Sol Cells*. 2007;91:1492-95.
 36. Parida KM, Baliarsingh N, Sairam Patra B, Das J. Copperphthalocyanine immobilized Zn/Al LDH as photocatalyst under solar radiation for decolorization of methylene blue. *J Mol Catal A: Chem*. 2007;267:202-208.
 37. Azbar N, Yonar T, Kestioglu K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*. 2004;55:35-43.
 38. Georgiou D, Melidis P, Aivasidis A, Gimouhopoulos K. Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide. *Dyes Pigm*. 2002;52:69-78.
 39. Rezaee A, Ghaneian MT, Khavanin A, Hashemian SJ, Moussavi Gh, Ghanizadeh Gh, Hajizadeh E. Photochemical oxidation of reactive blue 19 dye in textile wastewater by UV/K₂S₂O₈ process. *Iran J Environ Health Sci Eng*. 2008;2:95-100.
 40. Neppolian B, Choi HC, Sakthivel S, Arabindoo B, Murugesan V. Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere*. 2002;46:1173-81.

Application of Solar Irradiation / $K_2S_2O_8$ Photochemical Oxidation Process for the Removal of Reactive Blue 19 Dye from Aqueous Solutions

Ghaneian M.T.¹, Ehrampoush M.H.¹, *Ghanizadeh Gh.², Dehvary M.¹, Abootoraby M.¹, Jasemizad T.¹

¹ Department of Environmental Health, Faculty of Public Health, Yazd University of Medical Sciences, Yazd, Iran

² Department of Environmental Health, Health Research Center, Baqiyatallah (a.s) University of Medical Sciences, Tehran, Iran

Received 9 March 2010; Accepted 2 May 2010

ABSTRACT

Background and Objectives: Dyes are organic compounds with complex structures, which due to toxicity, carcinogenicity and nonbiodegradability, this type of pollutants is one of the most important pollutants of the environment. The goal of this research was to study the feasibility of the application of solar irradiation in presence of potassium persulfate ($K_2S_2O_8$) for the removal of Reactive blue19 (RB19) from synthetic wastewater.

Materials and Methods: This research was carried out in laboratory scale with using of 200ml volume of batch photoreactor. The effects of operating parameters such as concentration of $K_2S_2O_8$, pH, photoexposure time and preliminary concentrations of dye on decolorization have been evaluated. Different concentrations of pollutant in wastewater were prepared by solution of various masses of RB19 on tap water. The reactors were exposed with natural solar irradiation as a UVA source from 11 am to 14 pm. The maximum absorption wave length of this dye (λ_{max}) was determined by spectrophotometer (Unico, 2100). The measurement of dye concentrations was determined with using of standard curve and its best line equation

Results: Analysis of absorption spectra showed that the λ_{max} of RB19 is 592 nm. The average intensity of the UVA irradiated from solar system was $54.6 \mu W/Cm_2$. The results of decolorization process showed that 38.2 % of this dye can be removed within 3 hr in the presence of potassium persulfate and decreasing of pH leads to the elevation of dye removal efficiency. Based on these findings, the efficiency of dye removal with 3h photoexposure time and pH ranges of 4,6 and 8 were found to be 98.2 88.5 and 78.5 %, respectively. Also, the results showed that increasing of $K_2S_2O_8$ dosage leads to elevation of dye removal efficiency in 3h photoexposure time and $K_2S_2O_8$ dosages within 1-5 m mol/L, with the removal efficiency of 75,86,92,95 and 98.5% , respectively. Analysis of data indicates that the kinetic of the removal of RB19 with this process is a first order reaction which its rate constant is $0.01min^{-1}$.

Conclusion: Due to the operation problems presented in heterogeneous photocatalitical processes such as catalysts separation and high costs of operation and maintenance of these processes caused by man-made sources of irradiations; homogeneous photocatalitical process with using of potassium persulfate associated with natural solar irradiation can be used as a suitable process for the removal of dyes from textile industries wastewaters.

Key words: Photochemical Oxidation, Potassium Persulfate, Solar Irradiation, Reactive Blue19 dye, Aqueous Solutions

*Corresponding Author: ganizadeh@yahoo.com

Tel: +98 2126127269 Fax: +98 2126127269