

مقایسه تجزیه فتوکاتالیستی رنگ سیاه ۲۶ از فاضلاب سنتتیک با استفاده از نانو دی اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر الیاف گونی و سوسپانسیون

سمیه علی جانی^۱، محمد واعظ^۲، عبدالصمد زرین قلم مقدم^۳

پذیرش: ۹۱/۱۲/۱۳

دریافت: ۹۱/۰۹/۱۶

چکیده

زمینه و هدف: نگرانی روز افزون در مورد تخلیه رنگ‌های سنتتیک به آب‌های طبیعی در حین فرآیند رنگ‌دهی در صنایع مختلف، استفاده از عملیات‌های مؤثر جهت حذف و جداسازی این آلاینده‌ها را ضروری می‌سازد. در این مقاله، از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت شده جهت تخریب فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ در یک راکتور بستر ثابت استفاده شد. **روش بررسی:** در این بررسی، از الیاف گونی به عنوان پایه برای تثبیت فتوکاتالیست استفاده شد. خواص ساختاری فتوکاتالیست‌های تثبیت شده با استفاده از آنالیزهای *SEM* و *XRD* مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی عملکرد فرایند تخریب از اسپکتروفتومتری جذب *UV-vis* و آنالیز مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (*COD*) استفاده شد. اثر *pH*، آنیون‌ها، مقدار H_2O_2 و غلظت اولیه رنگ بر روی میزان رنگ‌زدایی در سیستم تثبیت شده مورد بررسی قرار گرفت و مقادیر بهینه آنها مشخص گردید. **یافته‌ها:** آنالیز *SEM* تشکیل بلورهای TiO_2 را بر روی الیاف گونی تأیید می‌کند. نتایج *XRD* نشان می‌دهد که در نتیجه عملیات تثبیت، در ساختار بلوری فتوکاتالیست تغییر چندانی اتفاق نمی‌افتد. نتایج نشان می‌دهد که میزان رنگ باقیمانده در سیستم تثبیت شده پس از گذشت ۱ h از تجزیه رنگ اسیدی، ۴۰٪ و کمتر از سیستم سوسپانسیون (۵۴٪) است. نتایج *COD* نشان می‌دهد که ذرات TiO_2 تثبیت شده بر روی الیاف گونی، تقریباً ۹۴٪ ترکیبات آلی موجود در محلول را پس از گذشت ۳ h از تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی تخریب می‌کند. **نتیجه‌گیری:** استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر الیاف گونی می‌تواند به عنوان یک روش مؤثر و کم‌هزینه، در حذف آلاینده‌ها از فاضلاب به‌کار رود.

واژگان کلیدی: تصفیه فاضلاب سنتتیک، نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم، فتوکاتالیست تثبیت شده، الیاف گونی، رنگ اسیدی سیاه ۲۶

۱- دانش آموخته دکترای مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

۲- دانشجوی دکترای مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

۳- نویسنده مسئول: دکترای مهندسی شیمی، استاد دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه تربیت مدرس zarrin@modares.ac.ir

مقدمه

حدوداً چهار میلیارد نفر از مردم سراسر جهان، به آب تمیز دسترسی ندارند و یا دسترسی اندکی به آب تمیز دارند. این نتایج آماری در آینده نزدیک، به دلیل تخلیه بی حد و اندازه میکروآلاینده‌ها و آلاینده‌ها از جمله رنگ‌زها و رنگ‌دانه‌ها به سیکل طبیعی آب افزایش خواهد یافت (۱). بررسی‌ها نشان می‌دهد که در دهه اخیر، ۱۰۰۰۰ نوع رنگ‌زا و رنگ‌دانه به صورت صنعتی تولید شده و بیش از ۰/۷ million ton از این مواد، در صنایع مختلف مانند نساجی، چرم، صنایع غذایی و پلاستیک استفاده می‌شود. حجم قابل توجهی از این مواد در این صنایع، در حین فرایند رنگ‌دهی، وارد پساب می‌شود و منجر به مشکلات زیست‌محیطی می‌گردد (۲). تاکنون، بسیاری از روش‌های متداول مانند روش‌های فیزیکی (مثل جذب)، روش بیولوژیکی، روش‌های شیمیایی (مثل کلرزنی و ازن زنی) و ترکیبی از این روش‌ها به طور وسیعی برای تصفیه پساب‌های حاوی این آلاینده‌ها استفاده شده است (۱).

فرآیندهای متداول برای تصفیه این پساب‌ها مانند جذب یا انعقاد، به اندازه کافی مؤثر نیستند چون این روش‌ها، باعث تخریب ناقص ترکیبات آلاینده می‌شوند و فقط این ترکیبات را از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌کنند؛ به علاوه، استفاده از جاذب معمولاً گران و پرهزینه است (۱). سایر فرآیندهای متداول تصفیه آب مانند رسوب‌گذاری، فیلتراسیون، تکنولوژی‌های غشایی هزینه‌های عملیاتی بالایی دارند و می‌توانند آلاینده‌های سمی ثانویه‌ای در اکوسیستم تولید کنند (۱). استفاده از فتوکاتالیست‌ها، به عنوان یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، یک تکنیک مؤثر در تخلیص آب و هوا است (۳). فتوکاتالیست با تجزیه آلاینده یا تبدیل آن به موادی که کمتر مضر هستند، در حضور نور UV و یا نوری نزدیک به طیف UV، آلاینده را از بین می‌برد. به علاوه، این فرآیند می‌تواند در فشار اتمسفری و در دمای اتاق یا نزدیک به آن مورد استفاده قرار بگیرد (۴).

در میان انواع مختلف فتوکاتالیست‌ها، TiO_2 ، به عنوان فتوکاتالیست نیمه‌هادی، در تبدیل آلاینده‌های آلی به مواد بی‌ضرر به طور گسترده‌ای استفاده می‌شود (۵-۷). TiO_2 در مقایسه با سایر فتوکاتالیست‌ها مانند ZnO ، CdS ، Fe_2O_3

ZnS و WO_3 ، نسبتاً خشتی، غیرسمی، ارزان‌تر و در برابر خوردگی مقاوم است. به هر حال، بسیاری از بررسی‌های تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده‌های آبی با استفاده از TiO_2 پودری و به فرم سوسپانسیون شده در محلول انجام می‌شود (۸ و ۹). علاوه بر کلوخه شدن ذرات در سیستم دوغابی، از نقطه نظر جداسازی فتوکاتالیست از مخلوط واکنش، فرآیند بازیافت ذرات فتوکاتالیستی (۳۰-۲۰۰ nm) از محیط، وقت‌گیر و پرهزینه است (۱۰). لذا تثبیت کاتالیست روی یک پایه مناسب حائز اهمیت است. تاکنون از پایه‌های مختلفی مانند شیشه، کربن فعال، سیلیکا، مواد پلیمری، سنگ متخلخل (Pumice Stone)، فولاد ضدزنگ، ماسه، کوارتز، آلومینا و فوم‌های سرامیکی برای تثبیت فیلم TiO_2 استفاده شده است (۱۰-۱۴).

بسیاری از این زیر لایه‌ها، به صورت گرانوله به کار رفته‌اند که ممکن است بازده فتوکاتالیستی را به شدت تحت تأثیر قرار دهد، به دلیل این که TiO_2 بارگذاری شده در منافذ این نوع پایه‌ها، دسترسی اندکی به نور فوتون دارد (۱۵). در این بررسی، برای اولین بار از الیاف گونی‌های بکار رفته در کارهای عمرانی، به عنوان پایه استفاده شده است و انتظار می‌رود که ساختار فیبر مانند گونی، دسترسی نور UV به ذرات فتوکاتالیستی را تسهیل کند. این نوع گونی، معمولاً در عایق‌کاری ساختمانی استفاده می‌گردد، لذا از پایداری مکانیکی و دوام خوبی به منظور استفاده در تصفیه آب برخوردار است. امکان جابجایی آسان آن نسبت به پایه‌های گرانوله، قیمت بسیار پایین و دسترسی آسان از سایر ویژگی‌های این نوع گونی است. در این مقاله، نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر روی گونی تثبیت شده و برای تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ (Acid Black ۲۶) به کار رفته است. رنگ اسیدی سیاه ۲۶، در صنایع چاپ، نساجی و چرم به‌طور گسترده استفاده می‌شود و متعلق به خانواده رنگ‌های آزو (Azo Dyes) است که در ساختار آنها پیوند $-N=N-$ وجود دارد. رنگ‌های آزو حدود ۶۰ تا ۷۰٪ از رنگ‌های سنتتیک را به خود اختصاص می‌دهند. سالیانه ۱۵٪ از این دسته از رنگ‌ها وارد فاضلاب‌ها شده و منجر به مشکلات زیست‌محیطی جدی می‌شوند (۲). در این بررسی از رنگ اسیدی سیاه ۲۶ به عنوان آلاینده مدل استفاده شده است. به علاوه، پارامترهای مؤثر بر بازده فتوکاتالیستی

الکتریکی مدل Lenton). در نهایت، به منظور حذف نانو ذرات TiO_2 ای که به پایه نچسبیده، الیاف گونی پوشیده شده با TiO_2 با آب دو بار تقطیر شسته و در دمای اتاق به مدت یک شبانه روز خشک گردید.

تعیین مشخصات فتوکاتالیست تثبیت شده

به منظور بررسی ساختار بلوری برای دو نمونه پودر TiO_2 تثبیت نشده و TiO_2 پس از فرآیند تثبیت، آنالیز XRD توسط دستگاه PHILIPS PW ۱۱۴۰ با منبع اشعه X از نوع $Cu\ K\alpha$ انجام شد. کسر جرمی روتایل در هر دو نمونه با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید (۶):

$$X_R = \frac{(I_R/I_A)0.79}{1 + (I_R/I_A)0.79}$$

که در آن X_R جزء جرمی فاز کریستالی روتایل و I_A و I_R شدت بازتابش اشعه ایکس برای فاز کریستالی آناتاز (در $2\theta = 25.4^\circ$) و روتایل (در $2\theta = 27.5^\circ$) است. همچنین اندازه دانه‌های کریستال، از روی پهنای برآمدگی‌های متناظر در منحنی XRD از رابطه Scherrer محاسبه شد (۶). به علاوه، مورفولوژی سطح نمونه‌ها (الیاف گونی قبل و پس از تثبیت) توسط آنالیز SEM با استفاده از BAL-TEC SCDOOS مورد بررسی قرار گرفته است. مساحت سطح پایه قبل و پس از تثبیت، به وسیله ایزوترم جذب و دفع نیتروژن در دمای $77\ K$ به روش BET و با استفاده از Micromeritics ۲۰۰۰ (ASAP ۲۰۰۰, Micromeritics, USA) مشخص گردید.

بررسی فعالیت فتوکاتالیستی

به منظور انجام واکنش تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ در سیستم تثبیت شده، از یک ظرف مستطیلی پیریکس ($250\ mm \times 250\ mm \times 250\ mm$) به صورت ناپیوسته به عنوان راکتور استفاده شد. از لامپ UV-A $31250-25000\ cm^{-1}$ Philips، ۹W، به عنوان منبع تابش استفاده گردید. شدت تابش هر یک از لامپ‌ها، حدوداً $1/8\ mW/cm^2$ است. شدت تابش UV توسط تشعشع سنج ($UVA\ 365\ Lutron$) اندازه گرفته شد. فاصله لامپ‌ها تا سطح بستر تثبیت شده $50\ mm$ است. فرایند تخریب در دمای $25\ ^\circ C$ توسط $700\ mL$ از محلول آبی رنگ اسیدی

دی‌اکسید تیتانیوم در تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶، مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی مورد استفاده

در این بررسی، از رنگ اسیدی سیاه ۲۶ ($C_{22}H_{11}N_8Na_4O_7S_3$)، تهیه شده از شرکت سیبا، به عنوان رنگ‌زا استفاده گردیده است. نمک‌های مورد استفاده و همچنین H_2O_2 از شرکت Merck تهیه شده‌اند. کاتالیست مورد استفاده AEROXIDE $TiO_2\ P25$ (اندازه متوسط ذرات حدوداً $21\ nm$ ، درصد خلوص بالای ۹۸ و نسبت آناتاز به روتایل آن ۸۰ به ۲۰) است که از شرکت Evonik آلمان خریداری گردیده است.

تثبیت نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر روی الیاف گونی

۵ g دی‌اکسید تیتانیوم وزن شده (ترازو مدل Sarturis) و به $180\ mL$ اتانول اضافه و به شدت همزده شد تا سوسپانسیونی از مخلوط تهیه شود (همزن MR ۳۰۰۱ K Heidolph). پس از گذشت نیم ساعت از همزدن مخلوط، از نیتریک اسید رقیق جهت انحلال بهتر و ایجاد مخلوط یکنواخت‌تر استفاده گردید. بدین منظور $3\ mL$ نیتریک اسید با $pH=3$ به محلول اضافه شد و سوسپانسیون حاصله به مدت $10\ min$ در حمام التراسونیک (LABORETTE ۱۷) همزده شد. این روش آماده‌سازی، اساساً توسط گروهی از محققان در مرکز تحقیقات انرژی هلند ارائه شده و روش مناسبی برای تهیه سوسپانسیون TiO_2 جهت تثبیت بر روی پایه‌های فیبر مانند گزارش شده است (۱۶).

در این بررسی، از الیاف گونی به عنوان پایه برای تثبیت نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم استفاده شد. قطعه‌ای از الیاف گونی در ابعاد $3\ mm \times 250\ mm \times 250\ mm$ توسط آب دو بار تقطیر (DI) و استون کاملاً شسته شد تا هیچ گونه آلودگی بر روی آن باقی نماند. سپس گونی برای مدت زمان مشخص درون محلول دوغابی TiO_2 غوطه‌ور گردید. پس از خشک شدن نمونه پوشیده شده با TiO_2 در دمای اتاق به مدت یک شبانه‌روز، محصول حاصله به مدت $1\ h$ و در دمای $180\ ^\circ C$ ، با سرعت گرمایش / سرمایش $4\ ^\circ C/min$ کلسینه گردید (کوره

تثبیت شده یعنی به اندازه 0.2 g/L استفاده شد. به علاوه امکان استفاده مجدد از فتوکاتالیست تثبیت شده نیز بررسی گردید. برای این منظور، فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 تثبیت شده، پس از گذشت ۴ سیکل متوالی 70 min ارزیابی شد. به منظور ارزیابی تبدیل رنگ به مواد معدنی در حین تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اصلی، از روش بررسی مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) استفاده گردید. برای اندازه گیری COD از ویال مخصوص Merck استفاده شد و پس از گذشت ۲h از عملیات هضم در راکتور با دمای 148°C ، مقدار COD با استفاده از اسپکتروفتومتر اندازه گرفته شد. میزان COD حذف شده با استفاده از رابطه زیر محاسبه گردید (۱۷).

$$\text{COD} = (\text{COD}_0 - \text{COD}_t) / \text{COD}_0$$
 حذف شده COD_0 اکسیژن شیمیایی خواهی اولیه محلول و COD_t اکسیژن شیمیایی خواهی محلول پس از گذشت مدت زمان مشخص است. به منظور اطمینان از صحت داده‌ها، آزمایشات در هر مرحله ۳ بار تکرار گردید و متوسط نتایج به دست آمده ارائه شد.

یافته‌ها

نتایج حاصل از پراش اشعه ایکس نانو ذرات TiO_2 پودری و TiO_2 تثبیت شده بر روی الیاف گونی در شکل ۱ نشان شده است. به علاوه، نتایج حاصل از محاسبات پارامترهای ساختاری، در جدول ۱ آورده شده است. با مقایسه اندازه کریستال و درصد آاناتاز در نمونه TiO_2 پودری و نمونه تثبیت شده می‌توان دریافت که فرآیند تثبیت، تأثیر قابل توجهی در تغییر مشخصات ساختاری فتوکاتالیست نداشته است. به علاوه نتایج مربوط به مساحت سطح نشان می‌دهد که سطح الیاف گونی قبل و پس از تثبیت به ترتیب $1/1123 \text{ m}^2/\text{g}$ و $4/909$ است.

سیاه ۲۶ با غلظت اولیه 50 ppm صورت گرفت. جهت تأمین هوای مورد نیاز برای هوادهی و همچنین همزدن محلول‌ها، از دو پمپ هوا (Hailea Aquarium, ACO-5504) با دبی 1 L/min استفاده شد. هر گونه اثر حرارتی ناشی از لامپ‌ها توسط فن تعبیه شده در راکتور، کنترل می‌گردد. به منظور بررسی اثر pH محلول بر تجزیه فتوکاتالیستی رنگ، توسط اسیدنیتریک و یا سود 0.1 M تنظیم و در محدوده $3/5 - 10/5$ تغییر داده شد (pH متر با مدل (Martini, MI56)). به علاوه، به منظور بررسی اثر غلظت آب اکسیژنه بر تجزیه Acid ۲۶، غلظت H_2O_2 در محدوده $0.2 - 0.8 \text{ mg/L}$ ، تغییر داده شد. از چهار محلول نمک NaCl ، Na_2SO_4 ، Na_2CO_3 و NaHCO_3 با غلظت $1/5 \text{ mM}$ استفاده گردید تا اثر آنیون‌ها بر سرعت تجزیه رنگ اسیدی سیاه ۲۶ بررسی گردد. نمونه‌ها، از یک محل ثابت و در فواصل زمانی مشخص برداشته شدند. به منظور تعیین مقدار رنگ حذف شده، ابتدا نمونه‌های جمع‌آوری شده فیلتر (0.22 um , BIOFIL) شده و سپس مورد آنالیز قرار گرفتند. بدین منظور، از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-vis Varian Carry 50 conc استفاده گردید. مقدار ماکزیمم جذب برای رنگ اسیدی سیاه ۲۶، در محدوده نور مرئی در طول موج 550 nm است. به علاوه، به منظور بررسی اثر نانو ذرات تثبیت شده روی الیاف گونی، تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ در ۴ سیستم مختلف با یکدیگر مقایسه شدند: (الف) الیاف گونی با تابش نور UV، (ب) TiO_2 تثبیت شده بدون تابش نور UV، (ج) TiO_2 دوغابی با تابش نور UV و (د) TiO_2 تثبیت شده با تابش نور UV. در هر ۴ سیستم، از محلول رنگ با غلظت اولیه 50 ppm ، pH خنثی و آب اکسیژنه با غلظت 0.528 mg/L استفاده گردید. در سیستم سوسپانسیون از وزن معادل TiO_2 در سیستم

جدول ۱: نتایج آنالیز ساختاری نمونه‌های کاتالیستی حاصل از نتایج XRD

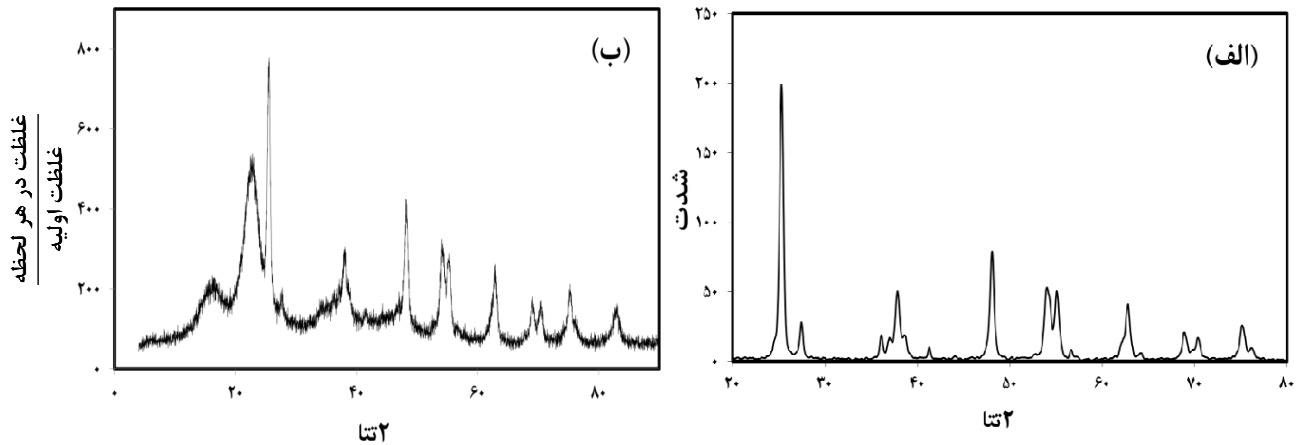
نمونه	درصد وزنی آاناتاز در نمونه	اندازه بلور (nm)
پودر TiO_2 تثبیت نشده	۸۸/۵۴	۲۹
TiO_2 تثبیت شده روی الیاف گونی	۸۵/۳	۳۲

۲ نشان داده شده است. تصاویر SEM الیاف گونی، شکل ۲ (الف)، ذرات میله‌ای شکل با سطحی صیقلی را نشان

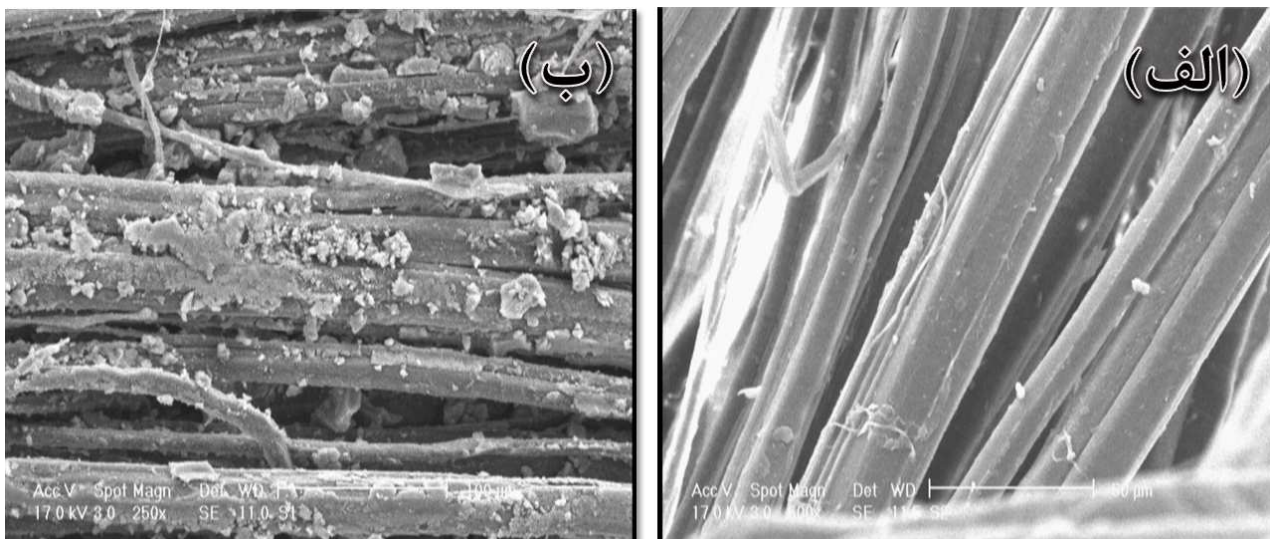
نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی الیاف گونی و نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر روی پایه در شکل

ساختاری مشابه با الیاف گونی بدون حضور نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم دارد و ساختار فیبر مانند پایه همچنان حفظ شده است.

می‌دهد. همان‌گونه که در شکل ۲ (ب) دیده می‌شود، با وجود اینکه پوششی از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم روی سطح الیاف تشکیل شده است، اما سیستم تثبیت شده



شکل ۱: (الف) آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه پودر قبل از تثبیت، (ب) فتوکاتالیست تثبیت شده روی الیاف گونی



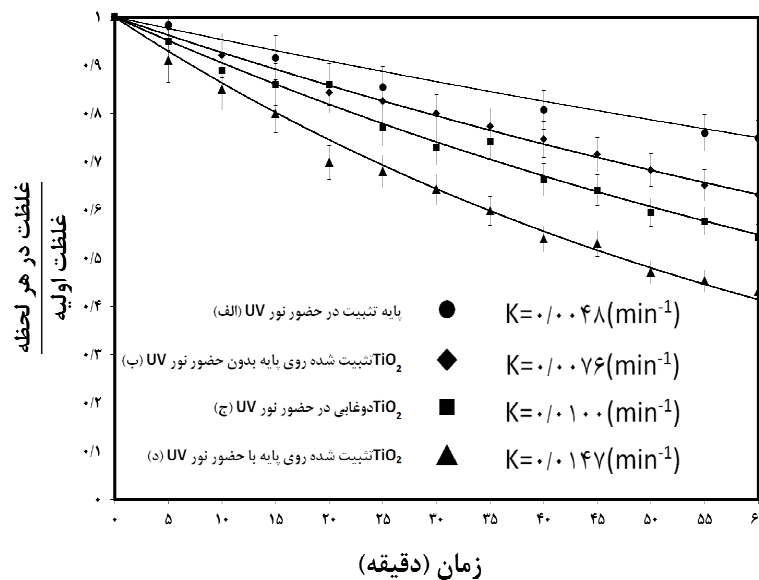
شکل ۲: (الف) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی الیاف گونی (ب) الیاف گونی پس از تثبیت

در بخش‌های بعدی صحت این فرض به اثبات خواهد رسید. از آنجا که محدوده تغییرات مرتبه واکنش‌های فتوکاتالیستی بسیار محدود و مشخص است، از روش انتگرال‌گیری برای تعیین مرتبه واکنش در این مرحله استفاده شد. در این روش، پس از انتگرال‌گیری از معادله حدسی سرعت، خطی بودن تابع معینی از غلظت برحسب زمان بر اساس روش ترسیمی بررسی می‌گردد. در صورت خطی بودن، مرتبه حدس زده شده برای واکنش صحیح است. در غیراین‌صورت مرتبه دیگری برای

به منظور ارزیابی فعالیت فتوکاتالیستی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر روی الیاف گونی، ۴ فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ با یکدیگر مقایسه می‌شوند: (الف) الیاف گونی با تابش نور UV، (ب) TiO_2 تثبیت شده بدون تابش نور UV، (ج) TiO_2 دوغابی با تابش نور UV و (د) TiO_2 تثبیت شده با تابش نور UV. نتایج در شکل ۳ نشان داده شده است. لازم بذکر است که رنگ‌زدایی رنگ اسیدی سیاه ۲۶، به صورت واکنش مرتبه اول در نظر گرفته شده است که

به حد اشباع خود می‌رسد و غلظت رنگ کاهش چندانی پیدا نمی‌کند. این نشان می‌دهد که الیاف گونی فعالیت فتوکاتالیستی ندارد و تجزیه رنگ در این مدت زمان، می‌تواند به دلیل تابش نور UV و حضور H_2O_p باشد. دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر روی الیاف گونی بدون تابش نور UV، نیز فعالیت فتوکاتالیستی اندکی را نشان می‌دهد (شکل ۳ (ب)). میزان جذب رنگ در این حالت، بیشتر از حالت (الف) است.

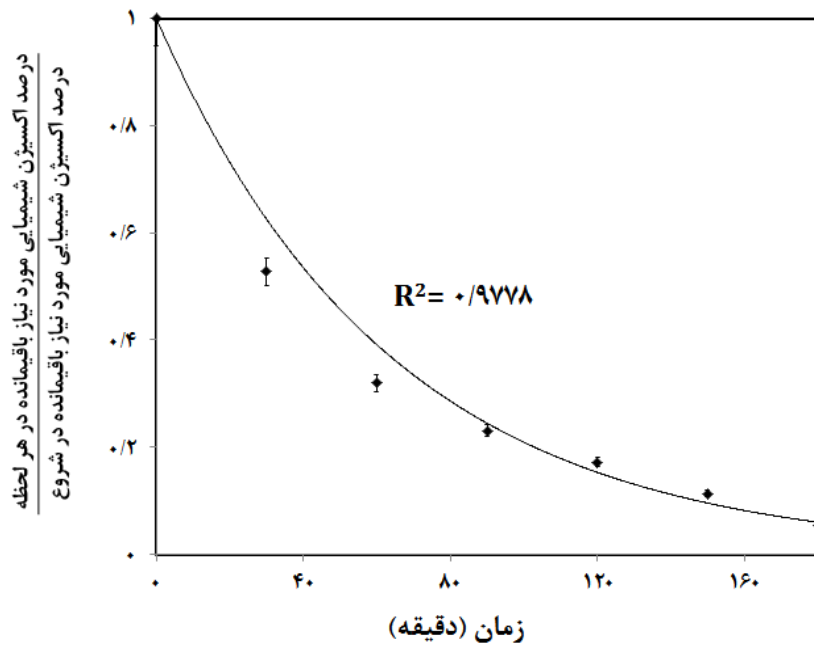
سرعت واکنش حدس زده شده و بررسی می‌گردد. در این مرحله، داده‌های آزمایشگاهی با معادلات محتمل سرعت (مرتب اول یا مرتبه صفر) مورد ارزیابی قرار گرفتند و در این میان، واکنش مرتبه اول بیشترین هم‌خوانی را با داده‌ها داشتند. هر چند این نتیجه‌گیری با توجه به نوع رنگ‌زا و سایر مقالات قابل انتظار بود. نتایج تجربی نشان می‌دهد که جذب رنگ اسیدی بر روی الیاف گونی، پس از گذشت ۶۰ min از زمان تابش نور UV،



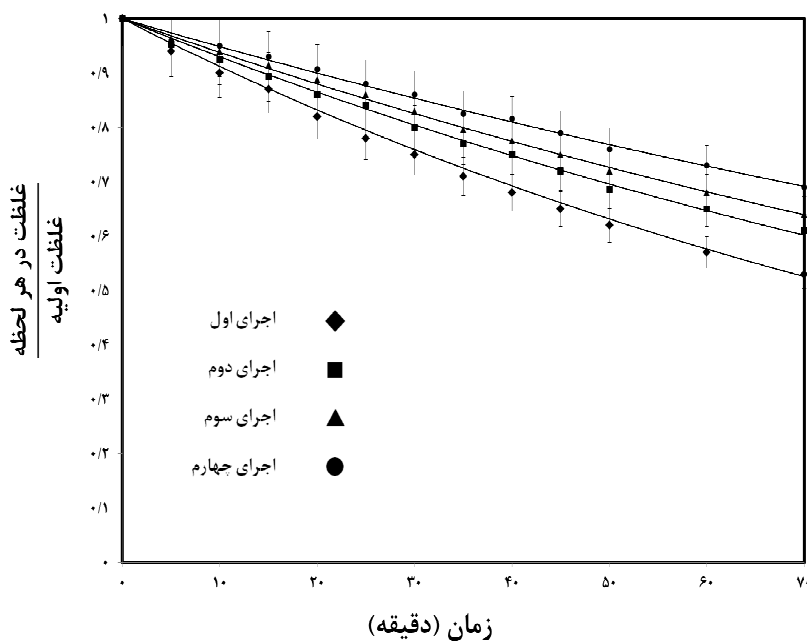
شکل ۳. اثر فتوکاتالیست روی سرعت تجزیه رنگ اسیدی سیاه ۲۶ برای (الف) الیاف گونی با تابش نور UV، (ب) دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت شده بدون تابش نور UV، (ج) دی‌اکسید تیتانیوم دوغابی با تابش نور UV و (د) دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت شده با تابش نور UV (غلظت اولیه رنگ: ۵۰ ppm، غلظت آب اکسیژنه: ۰/۵۲۸ mg/L، pH = ۶ و غلظت آنیون: ۰ mM)

نشان می‌دهد که پس از گذشت ۳ h از مدت زمان تابش، تقریباً ۹۴٪ اکسیژن مورد نیاز شیمیایی محلول کاهش می‌یابد. به منظور بررسی امکان استفاده مجدد از فتوکاتالیست تثبیت شده، تجزیه فتوکاتالیستی رنگ پس از گذشت چهار سیکل ۷۰ min ارزیابی شد (شکل ۵). یافته‌ها نشان می‌دهد که فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 تثبیت شده روی الیاف گونی در پایان سیکل چهارم به اندازه ۷۷٪ مقدار اولیه‌اش باقی می‌ماند.

با توجه به شکل ۳ (ج) و (د)، میزان رنگ باقیمانده در سیستم تثبیت شده پس از گذشت ۱ h تقریباً ۴۰٪ و در سیستم دوغابی ۵۴٪ از غلظت اولیه رنگ است که به معنای درصد حذف بیشتر آلاینده در حالت تثبیت شده نسبت به حالت دوغابی است. نتایج آنالیز اکسیژن مورد نیاز شیمیایی به منظور بررسی تجزیه رنگ و واسطه‌های حاصله در شکل ۴ آورده شده است. نتایج



شکل ۴: حذف اکسیژن مورد نیاز شیمیایی محلول در طی تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ (غلظت رنگ ۲۵ ppm، pH نرمال، H_2O_2 : ۰/۵۲۸ mg/L و غلظت آنیون: ۰ mM)



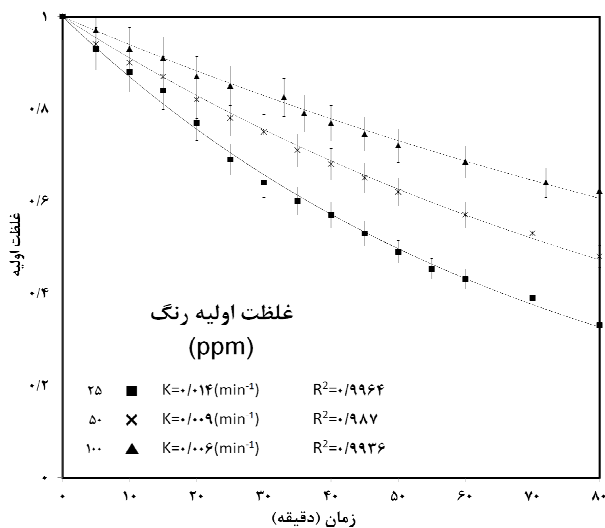
شکل ۵: عملکرد فتوکاتالیستی سیکلی نانو ذرات TiO_2 تثبیت شده روی الیاف گونی برای تجزیه رنگ اسیدی سیاه ۲۶ (غلظت رنگ ۲۵ ppm، pH نرمال، H_2O_2 : ۰/۵۲۸ mg/L و غلظت آنیون: ۰ mM)

کاهش می‌یابد. بر این اساس، مقدار بهینه غلظت رنگ، ۲۵ ppm گزارش می‌شود. به علاوه، نتایج نشان می‌دهد که با تغییر غلظت اولیه رنگ اسیدی سیاه ۲۶، سرعت تجزیه رنگ نسبت به زمان در سیستم تثبیت شده به صورت نمایی تغییر می‌کند. ضرایب تصحیح (R^2) در تمامی شرایط بزرگ‌تر از ۰/۹۸ است، بنابراین فرضیه واکنش مرتبه اول در مورد تجزیه این رنگ اسیدی در سیستم تثبیت شده منطقی است.

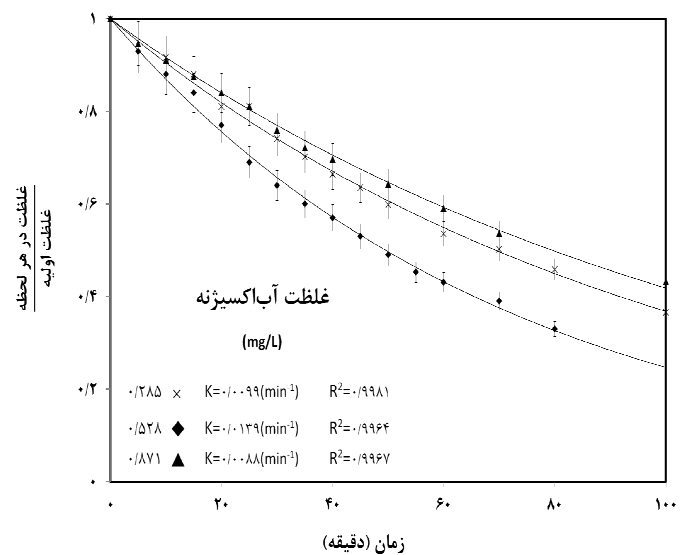
در این بررسی اثر حضور چهار نمک NaCl ، Na_2SO_4 ، NaHCO_3 و K_2CO_3 بر سرعت تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ در سیستم تثبیت شده مورد بررسی قرار گرفت. همان‌گونه که در شکل ۶ (ج) مشاهده می‌شود، تأثیر آنیون‌ها در کاهش فعالیت فتوکاتالیست برای تجزیه رنگ اسیدی سیاه ۲۶ به صورت زیر است:



شکل ۶ (الف)، میزان رنگ‌زدایی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ را براساس مدت زمان تابش برای غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن توسط فتوکاتالیست تثبیت شده همراه با مقادیر ثابت سرعت واکنش (k) و همچنین ضریب تصحیح (R^2) نشان می‌دهد. همان‌گونه که نتایج شکل ۶ (الف) نشان می‌دهد، با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از ۰/۲۸۵ تا ۰/۵۲۸ mg/L، با افزایش سرعت تجزیه رنگ افزایش می‌یابد. به هر حال، با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن بالاتر از ۰/۵۲۸ mg/L، کاهش در سرعت تجزیه رنگ مشاهده می‌شود. در شکل ۶ (ب)، تجزیه رنگ اسیدی سیاه ۲۶ توسط TiO_2 تثبیت شده بر روی الیاف گونی با غلظت‌های مختلف از رنگ‌زا به صورت تابعی از مدت زمان تابش، به همراه ثابت سرعت واکنش و همچنین ضرایب تصحیح (R^2) نشان داده شده است. همان‌گونه که نتایج نشان می‌دهد با افزایش غلظت رنگ اسیدی سرعت تجزیه رنگ

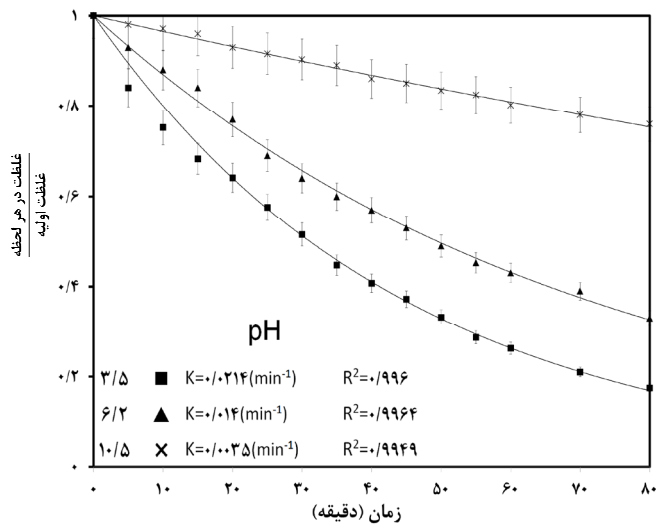


(ب) رنگ‌زدایی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ توسط TiO_2 تثبیت شده برای مقادیر مختلف رنگ‌زا (۰/۵۲۸ mg/L H_2O_2 ، pH نرمال و غلظت آنیون: ۰ mM)

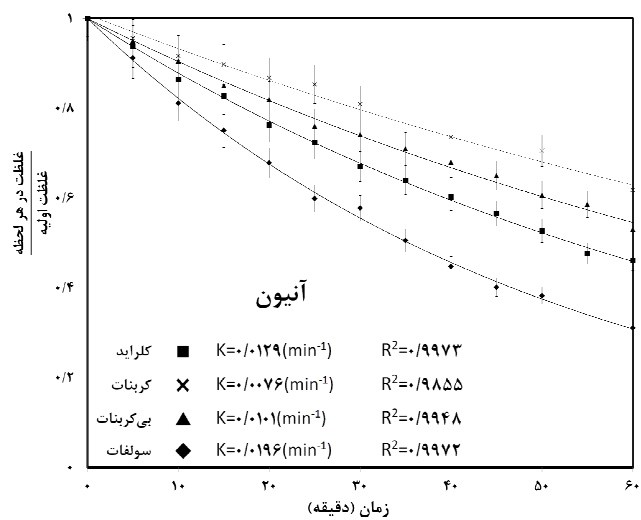


(الف) رنگ‌زدایی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ توسط TiO_2 تثبیت شده بر روی الیاف گونی در حضور مقادیر مختلف پراکسید هیدروژن (غلظت رنگ ۵۰ ppm، pH نرمال و غلظت آنیون: ۰ mM)

شکل ۶: اثر مقادیر مختلف آب اکسیژنه، رنگ‌زا، pH و آنیون‌ها روی تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶



(د) اثر تغییر pH بر تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ توسط TiO_2 تثبیت شده روی الیاف گونی (غلظت رنگ اسیدی سیاه ۲۶ ppm ۵۰، mg/L H_2O_2 : ۰/۵۲۸ و غلظت آنیون: mM ۰)



(ج) اثر افزودن آنیون بر رنگ زایی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ توسط TiO_2 تثبیت شده بر الیاف گونی (غلظت رنگ اسیدی سیاه ۲۶ ppm ۵۰، mg/L H_2O_2 : ۰/۵۲۸، غلظت آنیون ۱،۵mM و pH نرمال)

ادامه شکل ۶: اثر مقادیر مختلف آب اکسیژنه، رنگ‌زا، pH و آنیون‌ها روی تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶

در شکل ۶ (د) اثر تغییر pH بر تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ توسط TiO_2 تثبیت شده نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش pH، میزان رنگ‌زدایی کاهش می‌یابد.

بحث

- تعیین مشخصات کاتالیست تثبیت شده

مشخصات ساختار بلوری کاتالیست تثبیت شده با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج XRD نشان داد که خواص ساختاری نانو ذرات TiO_2 پودری و تثبیت شده تفاوت چندانی ندارد و تفاوت اندکی که در نتایج پراش اشعه ایکس بین دو نمونه دیده می‌شود، می‌تواند به دلیل حضور پایه باشد؛ بنابراین انتظار می‌رود که نمونه تثبیت شده خواص کاتالیستی مشابه با نمونه پودری ارائه دهد. افزایش

- مقایسه تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ در سیستم دوغابی و تثبیت شده

به منظور ارزیابی فعالیت فتوکاتالیستی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر روی الیاف گونی، ۴ فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ با یکدیگر مقایسه شدند.

- بررسی اثر پارامترهای عملیاتی بر تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ در سیستم تثبیت شده

اثر پراکسید هیدروژن

همان‌گونه که نتایج شکل ۶ (الف) نشان می‌دهد، با افزایش پراکسید هیدروژن، سرعت تجزیه رنگ افزایش و سپس کاهش می‌یابد. اثر مثبت H_2O_2 را می‌توان به تجزیه پراکسید هیدروژن و افزایش تولید اکسیژن $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$ مربوط کرد. به علاوه، پراکسید هیدروژن می‌تواند به عنوان یک منبع از رادیکال‌های هیدروکسیل عمل کند، لذا بدلیل اکسیداسیون آلایندة توسط رادیکال هیدروکسیل، باعث بهبود حذف آلایندة می‌شود. در غلظت‌های بالا، پراکسید هیدروژن به عنوان یک عامل مزاحم که از بین برنده رادیکال هیدروکسیل است، عمل خواهد کرد (۲۱).

اثر غلظت اولیه رنگ اسیدی سیاه ۲۶

همان‌گونه که نتایج شکل ۶ (ب) نشان می‌دهد، سرعت تجزیه رنگ با افزایش غلظت رنگ اسیدی کاهش می‌یابد. این مسئله به دلیل افزایش غلظت واسطه‌های حاصل از تجزیه رنگ‌ها و رقابت آنها با رنگ‌های اصلی برای جذب فوتون است (۱۹). به علاوه، با افزایش غلظت آلایندة و واسطه‌های حاصل از تجزیه آلایندة، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل‌ها برای اکسیداسیون آلایندة کاهش می‌یابد (۱۹). همچنین افزایش غلظت رنگ در محلول، موجب کاهش دسترسی سطوح فعال کاتالیست به نور می‌گردد. در واقع حضور مولکول‌های رنگ، باعث پراکندگی نور شده که به نوبه خود با کاهش فعالیت کاتالیست و در نتیجه کاهش میزان حذف رنگ همراه است.

اثر آنیون

از آنجا که احتمال حضور یون‌های معدنی حل شده در پساب‌های صنایع رنگ وجود دارد، به منظور استفاده کاربردی و عملی از فرآیند فتوکاتالیستی TiO_2 برای تصفیه پساب، فهم اصول کلی اثر آنیون روی عملکرد فتوکاتالیستی از اهمیت خاصی برخوردار است (۱). این مواد ممکن است با سایر گونه‌ها برای رسیدن به سایت‌های فعال روی سطح TiO_2 رقابت کنند و یا این که باعث غیرفعال شدن فتوکاتالیست شوند (۲۲). همان‌گونه که در شکل ۶ (ج) مشاهده می‌شود، آنیون‌ها با توجه به قدرت

با توجه به نتایج نشان داده شده در شکل ۳ (الف) و (ب)، میزان حذف رنگ توسط TiO_2 تثبیت شده روی الیاف گونی در مقایسه با الیاف گونی بدون کاتالیست بیشتر است که این نتیجه را می‌توان به حضور دی‌اکسید تیتانیوم ته نشین شده روی سطح الیاف نسبت داد. با بررسی نتایج شکل ۳ (ج) و (د) و مقایسه آن با نتایج شکل ۳ (ب) و بالاتر بودن مقدار حذف رنگ در سیستم کاتالیستی تحت تابش نور UV در مقایسه با سیستم بدون حضور نور UV، مشخص می‌شود که تجزیه فتوکاتالیستی نسبت به جذب، سهم عمده‌ای در رنگ‌زدایی رنگ اسیدی سیاه ۲۶ دارد. به علاوه، مقایسه نتایج مربوط به حذف رنگ در سیستم تثبیت شده و سوسپانسیون شده نیز بهبود نفوذ نور در سیستم تثبیت شده را تأیید می‌کند. در سیستم تثبیت شده، لایه نازک‌تری از سیال روی سطح فتوکاتالیست وجود دارد، بنابراین عمق نفوذ نور در سیستم تثبیت شده کاهش می‌یابد. به علاوه، پراکندگی نور توسط ذرات TiO_2 کمتر است (۲۰-۱۸).

- بررسی عملکرد فتوکاتالیستی TiO_2 تثبیت شده روی الیاف گونی توسط COD

با توجه به اینکه در حین تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶، واسطه‌های آلی مختلفی تولید می‌شود، بنابراین تجزیه رنگ باید بر اساس تجزیه رنگ اصلی و واسطه‌های حاصله ارزیابی شود. بدین منظور، از آنالیز مقدار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، استفاده شد. نتایج شکل ۴ و کاهش ۹۴٪ اکسیژن‌خواهی در حین تجزیه کاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶، نشان‌دهنده قابلیت TiO_2 تثبیت شده روی الیاف گونی در تجزیه بخش اعظمی از ترکیبات آلی موجود در محلول رنگ است.

- بررسی امکان استفاده مجدد از فتوکاتالیست TiO_2 تثبیت شده روی الیاف گونی

باقی ماندن فعالیت فتوکاتالیستی به اندازه ۷۷٪ مقدار اولیه آن پس از گذشت ۲۸۰ min، نشان‌دهنده چسبندگی خوب ذرات TiO_2 به سطح الیاف باشد که پس از مدت طولانی (۲۸۰ min) نیز از سطح آن به راحتی جدا نمی‌شود. به طور کلی، این نتایج نشان می‌دهد که امکان استفاده مجدد از TiO_2 تثبیت شده روی الیاف گونی در تصفیه آب آلوده وجود دارد.

۶۰٪ و بیش از میزان حذف رنگ توسط سیستم دوغابی (۴۶٪) است.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از شرکت Evonik Degussa Iran که با تهیه نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم از این تحقیق حمایت کردند، سپاسگزاری می‌گردد.

اکسیدکنندگی شان روی فعالیت فتوکاتالیستی اثر گذار هستند. در واقع، اثر آنیون را می‌توان به این صورت تفسیر نمود که با توجه به قدرت اکسیدکنندگی آنیون، آنیون به عنوان گیرنده رادیکال هیدروکسیل روی سطح TiO_2 عمل می‌کند و آنیون جایگزین شده روی سطح فتوکاتالیست، باعث افزایش سرعت بازترکیب زوج الکترون - حفره می‌شود (۱).

اثر pH

به دلیل اینکه پساب خروجی می‌تواند در حالت‌های مختلفی از نظر pH وجود داشته باشد، سه محدوده pH در نظر گرفته می‌شود. pH اسیدی، pH خنثی و pH بازی. در pH های کمتر از ۶/۲۵ (نقطه ZPC دی‌اکسید تیتانیم (۲۳، ۲۴))، سطح TiO_2 دارای بار مثبت می‌شود که نتیجه آن افزایش جذب مولکول‌های آنیونی رنگ بر روی سطح کاتالیست و در نتیجه افزایش میزان تخریب خواهد بود. با افزایش pH، تعداد سایت‌ها با بار منفی افزایش می‌یابد. از آنجا که سایت‌های منفی روی سطح فتوکاتالیست نمی‌توانند در جذب آنیون‌های رنگی مؤثر باشند، در نتیجه افزایش pH با کاهش توانایی تخریب و رنگ‌بری فتوکاتالیست همراه خواهد بود (۲۱). به علاوه، گزارش شده که تغییر pH در حوالی نقطه ZPC باعث به هم چسبیدن ذرات کاتالیست و در نتیجه ته‌نشین شدن ذرات می‌شود. این ته‌نشینی کاهش بازده حذف را در پی خواهد داشت (۲۵).

نتیجه‌گیری

تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی سیاه ۲۶، با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت شده روی الیاف گونی مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج XRD، بر اثر فرآیند تثبیت، تغییری در ساختار فتوکاتالیست تثبیت شده در مقایسه با TiO_2 پودری حاصل نگردید. نتایج SEM تشکیل ذرات TiO_2 را بر روی الیاف گونی تأیید می‌کند. آنالیز COD نشان می‌دهد که نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت شده روی الیاف گونی، ۹۴٪ ترکیبات آلی موجود در محلول را پس از گذشت ۳h از تجزیه فتوکاتالیستی رنگ اسیدی تخریب می‌کند. نتایج حاصل از اسپکتروفتومتری نشان می‌دهد که میزان رنگ‌بری رنگ اسیدی توسط TiO_2 تثبیت شده پس از گذشت ۱h، تقریباً

منابع

1. Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research*. 2010;44(10):2997-3027.
2. Rajeshwar K, Osugi ME, Chanmanee W, Chenthamarakshan CR, Zaroni MVB, Kajitvichyanukul P, et al. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2008;9(4):171-92.
3. Dehghani Fard E, Jonidi Jafari A, Rezae Kalantari R, Gholami M, Esrafil A. Photocatalytic removal of aniline from synthetic wastewater using ZnO nanoparticle under ultraviolet irradiation. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012;5(3):183-94 (in Persian).
4. Jantawasu P, Sreethawong T, Chavadej S. Photocatalytic activity of nanocrystalline mesoporous-assembled TiO₂ photocatalyst for degradation of methyl orange monoazo dye in aqueous wastewater. *Chemical Engineering Journal*. 2009;155(1-2):223-33.
5. Hemmati BS, Nasser S, Nabizadeh R, Mahvi AH, Javadi AH. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Fe(III)-doped TiO₂/UV process. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;3(4):369-80 (in Persian).
6. Vaez M, Zarringhalam Moghaddam A, Mahmoodi NM, Alijani S. Decolorization and degradation of acid dye with immobilized titania nanoparticles. *Process Safety and Environmental Protection*. 2012;90(1):56-64.
7. Vaez M, Zarringhalam Moghaddam A, Alijani S. Optimization and modeling of photocatalytic degradation of azo dye using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design with immobilized titania nanoparticles. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2012;51(11):4199-207.
8. López-Muñoz M-J, Grieken RV, Aguado J, Marugán J. Role of the support on the activity of silica-supported TiO₂ photocatalysts: Structure of the TiO₂/SBA-15 photocatalysts. *Catalysis Today*. 2005;101(3-4):307-14.
9. Belhekar AA, Awate SV, Anand R. Photocatalytic activity of titania modified mesoporous silica for pollution control. *Catalysis Communications*. 2002;3(10):453-58.
10. Shan AY, Ghazi TIM, Rashid SA. Immobilisation of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: A review. *Applied Catalysis A: General*. 2010;389(1-2):1-8.
11. Khodadadi A, Ganjidoust H, Ijad panah H. Treatment and kinetic of synthetic wastewater containing B-naphthol by Nano titanium oxide coated on activated carbon. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012;4(4):401-10 (in Persian).
12. Yang H, Deng Y, Du C. Synthesis and optical properties of mesoporous MCM-41 containing doped TiO₂ nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009;339(1-3):111-17.
13. Subrahmanyam M, Boule P, Durga Kumari V, Naveen Kumar D, Sancelme M, Rachel A. Pumice stone supported titanium dioxide for removal of pathogen in drinking water and recalcitrant in wastewater. *Solar Energy*. 2008;82(12):1099-106.
14. Vargová M, Plesch G, Vogt U F, Zahoran M, Gorbár M, Jesenák K. TiO₂ thick films supported on reticulated macroporous Al₂O₃ foams and their photoactivity in phenol mineralization. *Applied Surface Science*. 2011;257(10):4678-84.
15. Yao S, Li J, Shi Z. Immobilization of TiO₂ nanoparticles on activated carbon fiber and its photodegradation performance for organic pollutants. *Particuology*. 2010;8(3):272-78.
16. Hosseini SN, Borghei SM, Vossoughi M, Taghavinia N. Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;74(1-2):53-62.
17. Vahdat A, Bahrami SH, Arami M, Motahari A. Decomposition and decoloration of a direct dye by electron beam radiation. *Radiation Physics and Chemistry*. 2010;79(1):33-35.
18. Damodar RA, Jagannathan K, Swaminathan T. Decolourization of reactive dyes by thin film immobilized surface photoreactor using solar irradiation.

- Solar Energy. 2007;81(1):1-7.
19. Damodar RA, Swaminathan T. Performance evaluation of a continuous flow immobilized rotating tube photocatalytic reactor (IRTPR) immobilized with TiO₂ catalyst for azo dye degradation. Chemical Engineering Journal. 2008;144(1):59-66.
 20. Parra S, Elena Stanca S, Guasaquillo I, Ravindranathan Thampi K. Photocatalytic degradation of atrazine using suspended and supported TiO₂. Applied Catalysis B: Environmental. 2004;51(2):107-16.
 21. So CM, Cheng MY, Yu JC, Wong PK. Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation. Chemosphere. 2002;46(6):905-12.
 22. Konstantinou IK, Albanis TA. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. Applied Catalysis B: Environmental. 2004;49(1):1-14.
 23. Kaur S, Singh V. TiO₂ mediated photocatalytic degradation studies of Reactive Red 198 by UV irradiation. Journal of Hazardous Materials. 2007;141(1):230-36.
 24. Li XZ, Li FB, Yang CL, Ge WK. Photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2001;141(2-3):209-17.
 25. Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. Catalysis Today. 2009;147(1):1-59.

Comparative Study on the Photodegradation of Acid Black 26 from Synthetic Wastewater using Slurry and Immobilized TiO₂ on the Sackcloth Fiber

Alijani Somayeh¹, Vaez Mohammad¹, *Zaringhalam Moghadam Abdolsamad¹

Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Department of Chemical Engineering, Faculty of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

Received: 6 December 2012 ; Accepted: 3 Mars 2013

ABSTRACT

Background and Objectives: The development a low-cost and high efficiency water treatment technology to decolorize the organic dye effluents is desirable due to overwhelming discharge of organic synthetic dyes into the natural water cycle during the dyeing process. In this study, the decolorization of Acid Black 26, as the model organic contaminant, was investigated using immobilized nano-sized TiO₂ particles as the photocatalyst.

Material and Methods: Sackcloth fiber was used as a support to immobilize TiO₂ nanoparticles. The structural properties of the immobilized photocatalysts were characterized by XRD and SEM. UV-Vis absorption spectroscopy and the measurement of the chemical oxygen demand (COD) were also used for the process performance studies. Moreover, we investigated the effects of the oxidant H₂O₂, initial dye concentration, the presence of anion and pH on the photocatalytic degradation efficiency.

Results: The XRD results did not show significant changes in the structure of TiO₂ as a consequence of the immobilization procedure. The formation of titania crystallites in the sackcloth fiber was confirmed by SEM. Experimental results showed that after 60 min, the degradation percentage of Acid Black 26 with the immobilized TiO₂ particles was about 60%, which was higher than that with TiO₂ slurry. Based on the COD results, after 3 h, the TiO₂-coated sackcloth fiber effectively decomposed 94% of the organic compounds presenting in dye solution during the degradation of Acid Black 26.

Conclusion: The titania nanoparticles immobilized on the sackcloth fiber can be used as an effective and environmental friendly photocatalyst in the degradation of colored wastewater.

Keywords: Synthetic Wastewater, Titania nanoparticles; Immobilized photocatalyst; Sackcloth fiber, Acid Balck 26

*Corresponding Author: zarrin@modares.ac.ir

Tel: +98 21 82883337, Fax: +98 21 82884931