

## بررسی نقش اکسید کننده $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ بر بهبود راندمان فرایند فتوکاتالیستی نانو ذرات $\text{TiO}_2$ تثبیت شده بر بستر بتنی در حذف رنگ‌زا DB۷۱

معصومه پنبه کاربیشه<sup>۱</sup>، بیتا آیتی<sup>۲</sup>

پذیرش: ۹۲/۰۵/۳۰

دریافت: ۹۲/۰۳/۰۱

### چکیده:

زمینه و هدف: اکثر رنگ‌زاهای مصرفی صنایع نساجی با منشأ آلی می‌توانند سمی و سرطان‌زا باشند. یکی از روش‌های مناسب جهت حذف آنها استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته است. هدف اصلی از انجام این تحقیق، بررسی تاثیر مثبت افزودن اکسیدکننده  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  بر فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  تثبیت شده بر بستر بتن به کمک اشعه UV جهت حذف رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ بوده است. روش بررسی: بستر بتنی بوسیله  $40 \text{ g/m}^2$  نانو ذرات  $\text{TiO}_2$  به روش SSP پوشش داده شد. پس از انتخاب غلظت بهینه اکسید کننده و تعیین مقادیر بهینه پارامترهای pH، غلظت اولیه رنگ‌زا، شدت تابش UV و زمان، راندمان و نرخ حذف رنگ‌زا و میزان شکسته شدن حلقه‌های بنزنی و تغییرات COD در دو سیستم  $\text{UV/TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  و  $\text{UV/TiO}_2$  مورد بررسی قرار گرفت. یافته‌ها: در شرایط غلظت اولیه رنگ‌زا  $100 \text{ ppm}$ ، pH ۹، لامپ ۹۰ W در مدت زمان ۵۵ min برای سیستم  $\text{UV/TiO}_2$ ، راندمان حذف برابر با ۵۰/۴۸ درصد و در شرایط غلظت اولیه رنگ‌زا  $200 \text{ ppm}$ ، pH طبیعی (۶/۹) و مقدار  $0/24 \text{ g/L}$  اکسیدکننده و حفظ دیگر شرایط در سیستم  $\text{UV/TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  راندمان حذف برابر با ۸۸/۶۵ بود. نتیجه‌گیری: افزودن اکسید کننده موجب افزایش راندمان حذف رنگ‌زا و کاهش زمان حذف کامل آن می‌شود که حاکی از تاثیر مثبت افزودن اکسید کننده بر فرایند فتوکاتالیستی در حذف رنگ‌زا است.

واژگان کلیدی: شدت تابش،  $\text{TiO}_2$ ، رنگ‌زا آبی مستقیم ۷۱، COD، pH

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس

۲- نویسنده مسئول: دکترای مهندسی عمران (محیط زیست)، دانشیار دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست،

دانشگاه تربیت مدرس

مقدمه

مواد رنگزا در بسیاری از صنایع همچون کاغذ، پلاستیک، مواد غذایی، مواد آرایشی، نساجی و رنگرزی مورد استفاده قرار می گیرند. در این میان صنایع رنگرزی و نساجی از بزرگترین مصرف کنندگان آب و تولید کنندگان فاضلاب به شمار می روند. با توجه به اثرات سوء تخلیه پساب های رنگی بر محیط زیست، تصفیه این گونه فاضلاب ها اجتناب ناپذیر است که توسط روش های مختلف فیزیکی، شیمیایی، بیولوژیکی و یا تلفیقی از آنها انجام می گیرد (۱). به دلیل قابلیت تجزیه بیولوژیکی کم رنگزاهای مصنوعی، سیستم های متداول تصفیه بیولوژیکی دارای کارایی مناسبی در حذف رنگ نیستند. روش های فیزیکی نیز تنها باعث انتقال آلاینده از یک فاز به فاز دیگر می شوند، به همین دلیل معمولاً از روش های شیمیایی جهت حذف قابل قبول رنگ از فاضلاب استفاده می شود (۲). یکی از این روش ها، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است که با استفاده از یک ماده اکسید کننده قوی و یک کاتالیست مانند دی اکسید تیتانیوم در حضور یا عدم حضور منبع تابش اشعه ماورابنفش با تولید رادیکال های آزاد هیدروکسیل ( $\text{OH}^\bullet$ )، بیشترین کارایی را در اکسیداسیون ترکیبات آلی مقاوم دارد (۳). دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) به دلیل دارا بودن خصوصیات منحصر به فرد مانند فعالیت فتوشیمیایی، قیمت سنتز به نسبت پائین، خصوصیات ساختاری ویژه، قدرت جذب نور ماورا بنفش و اکسیداسیون بالا، پایداری شیمیایی و فیزیکی تحت شرایط واکنش، شفافیت لایه نازک و غیر سمی بودن، کاربردهای متنوعی در رنگ دانه ها، نگهدارنده ها، کاتالیزورها، سرامیک ها و غشاهای معدنی دارد و بعنوان فتوکاتالیزور در زمینه محیط زیست بسیار مورد استفاده قرار گرفته است که از جمله آنها اکسیداسیون آلاینده های آلی و تبدیل آنها به دی اکسید کربن و آب است (۴). سدیم پراکسی دی سولفات ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) نیز یک اکسیدکننده قوی است که کاربردهای زیست محیطی زیادی دارد (۵).

تحقیقات زیادی در زمینه کاربرد اکسید کننده ها صورت گرفته است. بعنوان نمونه Belgin و همکاران (۲۰۰۹)، رنگزدایی RB۴ را در سیستم  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  و در حضور اکسیدکننده  $\text{KIO}_4$  و Chung (۲۰۰۸)، رنگزدایی RR۱۹۸ را در سیستم

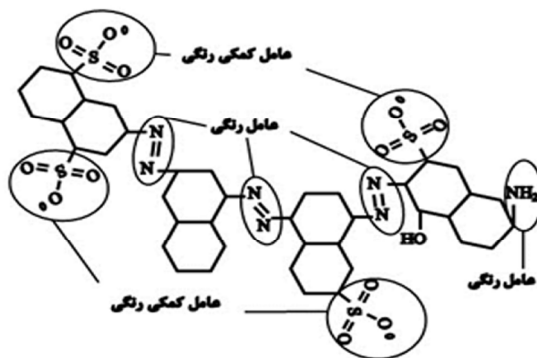
$\text{UV}/\text{TiO}_2$  و در حضور  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  و  $\text{H}_2\text{O}_2$  مورد بررسی قرار دادند. طبق نتایج حاصل کاربرد اکسید کننده، قابلیت رنگزدایی را افزایش داد.

از آنجا که زمان نقش بسزائی در اقتصادی شدن هر طرحی دارد، هدف از این تحقیق، بررسی تاثیر مثبت اکسید کننده سدیم پراکسی دی سولفات بر فرایند فتوکاتالیستی  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  و حذف سریعتر رنگزا بود. به همین منظور دو سیستم  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  و  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  به طور مجزا در حذف رنگزای آبی مستقیم ۷۱ مورد بررسی قرار گرفت و برای هر یک شرایط بهینه شامل pH، غلظت رنگزا، شدت تابش UV و زمان تعیین شد.

مواد و روش ها

در این تحقیق از رنگزای آبی مستقیم ۷۱ با فرمول بسته  $\text{C}_{24}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}_4$  (شکل ۱) و وزن مولکولی  $1029/87 \text{ g/mol}$  دارای ۸ حلقه آروماتیک و ۳ پیوند رنگزای N=N که از لحاظ ساختار شیمیایی جزء گروه تری آزو قرار می گیرد، استفاده شد. پایلوت پلاستیکی به ابعاد  $23 \times 15 \text{ cm}$  UV-C، در هر دو سیستم  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  و  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  مورد بررسی قرار گرفت. همچنین به منظور بازتابش کامل اشعه UV-C و نیز رعایت ایمنی دور تا دور راکتور توسط فویل ضخیم پوشانده شد.

به منظور اندازه گیری غلظت رنگزا از مشخصات جذبی آن در ناحیه UV-Vis استفاده شد. بدین منظور ابتدا طیف جذبی



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزا

UV/TiO<sub>۲</sub> و UV/TiO<sub>۲</sub>/Na<sub>۲</sub>S<sub>۲</sub>O<sub>۸</sub> تعیین و راندمان حذف مورد بررسی قرار گرفت.

رنگ‌زای آبی مستقیم ۷۱ (DB۷۱) محصول شرکت الوان ثابت، TiO<sub>۲</sub> (P۲۵) با قطر تقریبی ۵۰ nm (حاوی ۸۰٪ فاز آناتاز و ۲۰٪ فاز روتایل) محصول شرکت Degusa، اکسید کننده Na<sub>۲</sub>S<sub>۲</sub>O<sub>۸</sub> محصول شرکت Merck، چسب بتن سوپر محصول شرکت شیمی بتن بهینه تهیه شد. K<sub>۲</sub>Cr<sub>۲</sub>O<sub>۷</sub>، Ag<sub>۲</sub>SO<sub>۴</sub>، HgSO<sub>۴</sub> و H<sub>۲</sub>SO<sub>۴</sub> جهت تهیه محلول‌های هضم و کاتالیست و NaOH جهت تنظیم pH محصول شرکت Merck و همچنین آب مقطر دوبار تقطیر جهت رقیق‌سازی و تهیه محلول‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

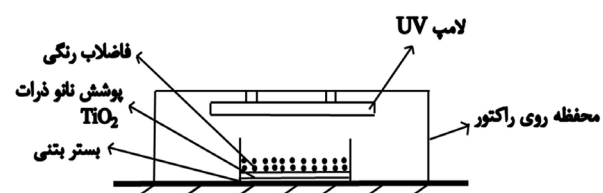
اسپکتروفتومتر مدل Carry۵۰ ساخت Varian جهت تعیین میزان جذب، اولتراسونیک کلینر مدل Fungilab UE-۶SFD جهت دیسپرس کردن نانو ذرات آگلومره شده، pH متر دیجیتالی مدل ۶۹۱ ساخت Metrohm جهت تعیین pH محلول، ترازوی دیجیتالی مدل ۳-PLS۳۶۰ ساخت شرکت Kern با دقت ۰/۰۰۱ g، سانتریفوژ ۱۲ شاخه مدل CE۱۴۵ ساخت شرکت شیمی فن جهت ته نشین کردن نانو ذرات معلق، لامپ‌های جیوه‌ای کم فشار ۳۰ W به تعداد لازم جهت تامین شدت تابش‌های مورد نظر (۳۰، ۹۰، ۱۵۰ و ۲۱۰) ساخت شرکت Philips بعنوان منبع UV-C و همزن مغناطیسی مدل RH-B۲ ساخت شرکت Ika تجهیزات اصلی مورد استفاده در تحقیق بودند.

نکته قابل ذکر اینکه اندازه‌گیری COD بر اساس دستورالعمل ۵۲۲۰ D ارائه شده در کتاب روش‌های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب صورت گرفت (۸). در این تحقیق آزمایشات دردمای محیط آزمایشگاه (۲۲ °C) انجام گرفت و کلیه آزمایشات حداقل ۳ بار تکرار شدند.

محلول ۲۰ mg/L رنگ‌زا در محدوده ۲۰۰-۹۰۰ nm به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر رسم شد که در ناحیه مرئی (طول موج ۵۸۶ nm) بیشترین میزان را داشت. سپس برای تهیه منحنی کالیبراسیون رنگ‌زا محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت تهیه و جذب آنها در طول موج ماکزیمم اندازه‌گیری شد. در طی تحقیق غلظت رنگ‌زا و میزان حذف آن در مراحل مختلف به وسیله رابطه بدست آمده (Y=۰,۰۱۸۱X) محاسبه شد.

جهت ساخت بستر بتنی از ملات آب و سیمان با نسبت وزنی ۱ به ۲ به ضخامت ۰/۸ cm استفاده شد. برای اینکه بتن ساخته شده به راحتی از قالب جدا شود، قبل از ریختن ملات به داخل قالب، ظرف توسط روغن قالب آغشته و جهت آرام خشک شدن نمونه (یک تا چند روز)، درپوش قالب گذاشته شد. در شکل ۲ راکتور مورد استفاده به صورت شماتیک ارائه شده است.

به منظور تثبیت نانو ذرات TiO<sub>۲</sub> روی بستر بتنی با استفاده از نتایج تحقیق Ghodsian و Nayebi (۶ و ۷)، از ۲ g/m<sup>۲</sup>



شکل ۲: راکتور مورد استفاده در تحقیق

۴۰ نانو ذرات به روش SSP (Separated Sealer & Photocatalyst) استفاده شد. به این ترتیب که پس از قرار دادن محلول در دستگاه اولتراسونیک به مدت ۳۰ min (جهت خارج نمودن نانو ذرات از حالت آگلومره)، چسب بتن توسط برس تمیز بر روی بستر بتنی مالیده شده و سپس محلول TiO<sub>۲</sub> به آرامی روی آن ریخته شد تا طی مدت ۲ الی ۳ روز همزمان با خشک شدن چسب بتن، محلول TiO<sub>۲</sub> نیز به آرامی خشک و بر روی بستر تثبیت شود.

پس از تعیین غلظت بهینه اکسیدکننده، شرایط بهینه شامل pH، غلظت اولیه رنگ‌زا، شدت تابش و زمان در دو سیستم

یافته ها و بحث

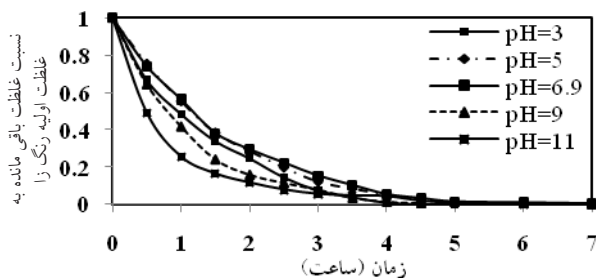
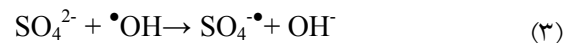
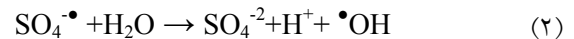
تعیین غلظت بهینه اکسید کننده

به منظور بررسی اثر افزودن اکسید کننده  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ، غلظت های مختلف اکسید کننده به  $100 \text{ ppm}$  رنگزا تحت لامپ  $W90$  و  $\text{pH}$  طبیعی اضافه شد. طبق نتایج حاصل (نمودار ۱)، با افزایش مقدار اکسید کننده در سیستم  $\text{UV}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ، روند حذف رنگزا افزایش می یابد. تحقیقات Ivanov, Ming و همکاران نیز نتایج مشابهی را گزارش کرده اند (۹ و ۱۰). مطابق معادله ۱، یون های پرسولفات در مجاورت نور  $\text{UV-C}$  به رادیکال های آزاد پرسولفات تبدیل می شوند (۱۱). رادیکال های آزاد پرسولفات ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) در مجاورت آب رادیکال های آزاد هیدروکسیل ( $\bullet\text{OH}$ ) تولید می کنند (معادله ۲)، که طبق این معادلات با اضافه شدن یون  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ، رادیکال های سولفات و هیدروکسیل اضافه شده و راندمان حذف افزایش می یابد (معادله ۳) (۱۳).

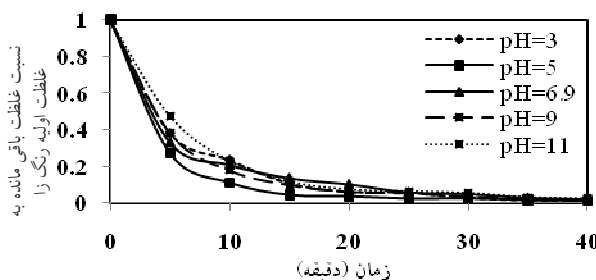
با توجه به اینکه با افزودن بیش از حد اکسید کننده، زمان حذف به شدت کاهش می یافت و به دلیل تطبیق دهی دیگر پارامترها و نیز بررسی بهتر راندمان حذف، مقدار  $0.24 \text{ g/L}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ، بعنوان غلظت بهینه اکسید کننده انتخاب شد.

تعیین  $\text{pH}$  بهینه

$\text{pH}$  اولیه محلول یکی از پارامترهای موثر در واکنش های فتوکاتالیستی به حساب می آید. همان طور که در نمودار ۲- الف مشاهده می شود، راندمان حذف رنگزا در سیستم  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  پس از  $2 \text{ h}$  در  $\text{pH}$  های ۳، ۵، ۶/۹ (طبیعی)، ۹ و ۱۱ به ترتیب  $75/4$ ،  $71/58$ ،  $70/65$ ،  $84/44$  و  $88/49$  است. دلیل حذف بیشتر رنگزا در محیط قلیایی تشکیل ساده تر و بیشتر رادیکال هیدروکسیل در این محدوده است (۱۴). با اندازه گیری  $\text{pH}$  پس از انجام واکنش مشاهده شد که در طی واکنش به دلیل تولید محصولات میانی،  $\text{pH}$  تغییر کرده و در اکثر  $\text{pH}$  های اولیه اعم از اسیدی و بازی با گذشت

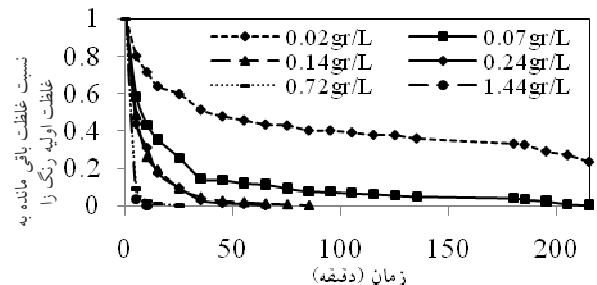


الف- سیستم  $\text{UV}/\text{TiO}_2$

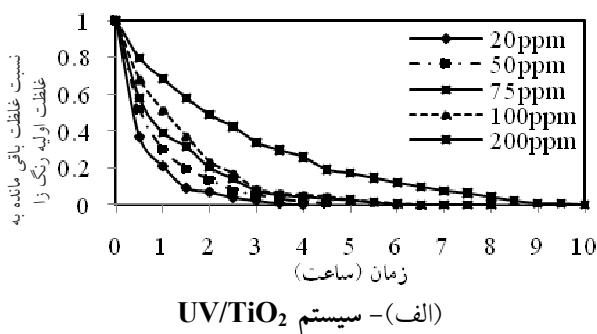


ب- سیستم  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

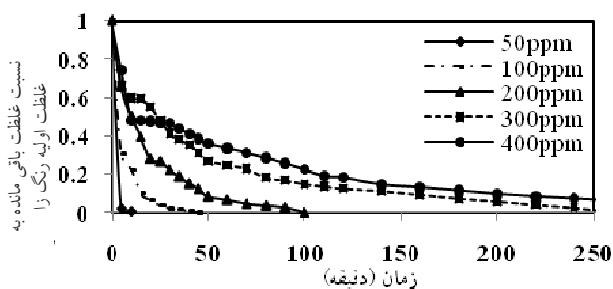
نمودار ۲- میزان حذف رنگزا در  $\text{pH}$  های مختلف (غلظت رنگزا  $100 \text{ ppm}$ ، شدت لامپ  $90 \text{ W}$ ، غلظت اکسید کننده  $(\text{TiO}_2 = 40 \text{ g/m}^3$  و  $0.24 \text{ g/L}$ )



نمودار ۱: بررسی میزان دز اکسید کننده  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  بر روی رنگزا (غلظت رنگزا  $100 \text{ ppm}$ ، لامپ  $90 \text{ W}$  و  $\text{pH}$  طبیعی)



الف) - سیستم UV/TiO<sub>2</sub>



ب) - سیستم UV/TiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

نمودار ۳: میزان حذف رنگ‌زا در غلظت‌های اولیه مختلف (لامپ ۹۰ W، pH بهینه، ۰/۲۴ g/L Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> و ۴۰ g/m<sup>2</sup> TiO<sub>2</sub>)

Muruganandham و همکار، Shimizu و همکاران، Jonedi و همکاران نیز گزارش شده است (۶، ۷، ۱۶، ۱۷ و ۱۸). همچنین در مدت زمان ۱۵ min برای غلظت‌های اولیه ۵۰ ppm، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ و ۴۰۰ رنگ‌زا به ترتیب ۹۱/۸۴، ۷۶/۳۷، ۴۰/۴۶ و ۵۲/۰۶ راندمان حذف مشاهده شد. دلیل کاهش رنگ‌زدایی با افزایش غلظت رنگ‌زا به سه دلیل عمده است. اول اینکه با افزایش غلظت رنگ‌زا اثر نور UV بر این فرایند کاسته شده و نانو ذرات TiO<sub>2</sub> برای تولید رادیکال آزاد کمتر فعال می‌شوند (۱۵). دوم اینکه با افزایش غلظت رنگ‌زا مولکول‌های رنگی جذب نانو ذرات شده و حفره‌های فعال فتوکاتالیستی را اشغال می‌کنند که منجر به کاهش تولید رادیکال آزاد می‌شود (۱۲). سوم اینکه با افزایش غلظت رنگ‌زا مولکول‌های رنگ‌زا با رادیکال‌های هیدروکسیل روی نقاط فعال نانو ذرات TiO<sub>2</sub> واکنش می‌دهد. در این حالت رادیکال هیدروکسیل جذب مولکول رنگ‌زا شده و راندمان حذف کاهش می‌یابد (۱). همچنین ملاحظه می‌شود که شیب

زمان pH محلول کاهش می‌یابد. بطوری که pH‌های اولیه ۳، ۵، ۶/۹، ۹ و ۱۱ پس از ۲ h به ترتیب ۳/۲، ۴/۳، ۶/۵، ۸/۹ و ۹/۴ رسید. با توجه به هزینه NaOH مصرفی pH معادل ۹ به عنوان مقدار بهینه در سیستم UV/TiO<sub>2</sub> انتخاب شد و در ادامه تحقیق مورد استفاده قرار گرفت.

حضور یون پرسولفات (S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) در سیستم UV/TiO<sub>2</sub> به عنوان کمک‌کننده در نقش رنگ‌زدایی بسیار موثر است. تسریع رنگ‌زدایی به پارامتر pH وابسته است و تحت شرایط اسیدی یون‌های پرسولفات به رادیکال‌های آزاد پرسولفات تبدیل می‌شوند. در شرایط قلیایی رادیکال‌های آزاد پرسولفات رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌کنند (معادلات ۴ تا ۶).



بنابراین در شرایط اسیدی رادیکال‌های آزاد پرسولفات و در شرایط بازی رادیکال‌های هیدروکسیل غالب هستند (۱۵). با توجه به نمودار ۲- ب بعد از مدت زمان ۱۰ min برای pH معادل ۳، ۵، ۶/۹، ۹ و ۱۱ به ترتیب ۸۹/۵۴، ۹۵/۷، ۸۶/۴۵، ۹۰/۰۴ و ۸۸/۵۶ درصد راندمان حذف در سیستم UV/TiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> بدست آمد که بدلیل ناچیز بودن اختلاف راندمان حذف در pH‌های مختلف، pH طبیعی (۶/۹) بعنوان میزان بهینه انتخاب شد.

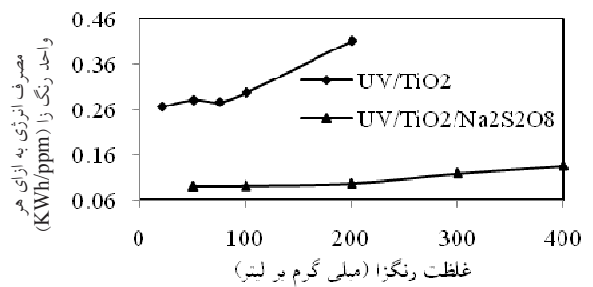
### تعیین غلظت بهینه رنگ‌زا

همان‌طور که در نمودارهای ۳ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه رنگ‌زا در pH بهینه بدست آمده، میزان حذف آن کاهش می‌یابد بطوری که در سیستم UV/TiO<sub>2</sub> غلظت‌های اولیه ۲۰ ppm، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰ و ۲۰۰ رنگ‌زا پس از ۲ h به ترتیب ۹۳، ۸۶، ۸۰، ۷۶ و ۵۱ درصد حذف مشاهده می‌شود. نتایج مشابهی توسط Ghodsian، Nayebi،

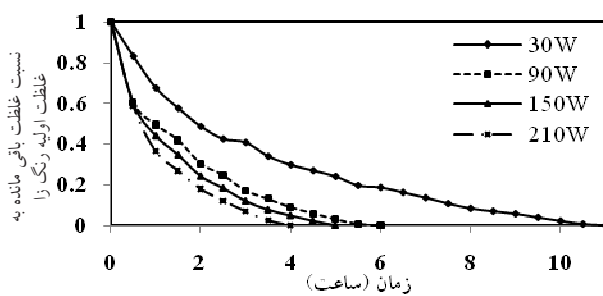
تعیین شدت تابش بهینه

همان‌طور که در نمودارهای ۵ مشاهده می‌شود، با افزایش توان لامپ و در نتیجه افزایش شدت لامپ و تعداد فوتون‌های ساطع شده، راندمان تقریباً ثابت مانده و تغییری مشاهده نمی‌شود. چرا که این شدت تابش معادل حداکثر انرژی مورد نیاز برای برانگیخته شدن  $\text{TiO}_2$  تثبیت شده بر روی بستر بتنی است. بطوری‌که در مدت زمان  $\text{min}$   $\text{UV}/\text{TiO}_2$  با توان‌های ۳۰، ۹۰، ۱۵۰ و ۲۱۰ در سیستم  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  ۲۵ و  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ۴۰/۰۱، ۳۹/۳۸، ۱۶/۸۶ درصد در سیستم  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  ۴۱/۱۹

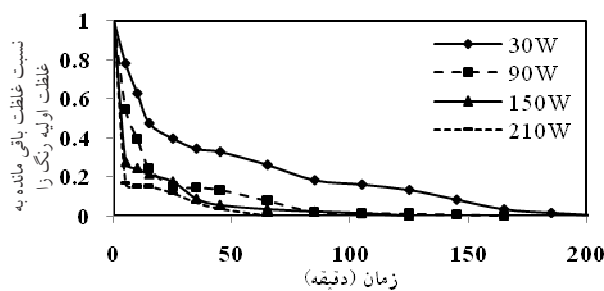
نمودار در ابتدا زیاد است که پس از مدتی کاهش می‌یابد. چرا که با تولید محصولات میانی، برخی واکنش‌های فتوکاتالیستی جهت شکستن و حذف آنها انجام شده، بنابراین نرخ حذف رنگ‌زا کاهش پیدا می‌کند. با گذشت زمان، محصولات ساده نیز



نمودار ۴: نمودار مصرف انرژی

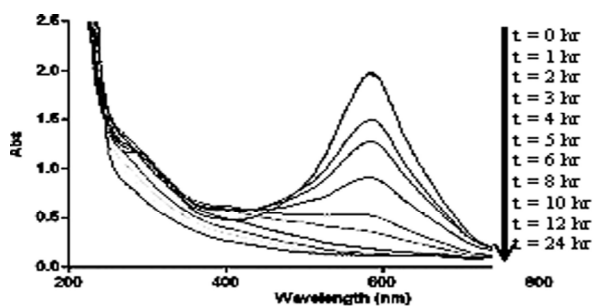


الف - سیستم  $\text{UV}/\text{TiO}_2$



ب -  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$

نمودار ۵: میزان حذف رنگ‌زا در شدت‌های تابش مختلف  
 غلظت اولیه رنگ‌زا ۱۰۰ ppm، pH معادل ۹ و  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ۰/۲۴ g/L و  $\text{TiO}_2$  ۴۰ g/m<sup>3</sup>



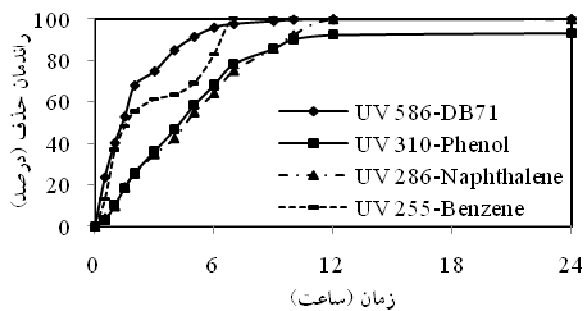
نمودار ۶: طیف جذبی فاضلاب سنتزی در زمان‌های مختلف

شکسته شده و ترکیبات سخت تجزیه‌پذیر باقی می‌مانند، لذا نرخ حذف رنگ‌زا در انتهای آزمایشات به میزان زیادی کاهش می‌یابد (۱۹). بنابراین با توجه به انرژی مصرفی (نمودار ۴) غلظت ۱۰۰ ppm به عنوان غلظت بهینه در سیستم  $\text{UV}/\text{TiO}_2$  و  $\text{TiO}_2$  در سیستم  $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  انتخاب شد و در ادامه تحقیق مورد استفاده قرار گرفت.

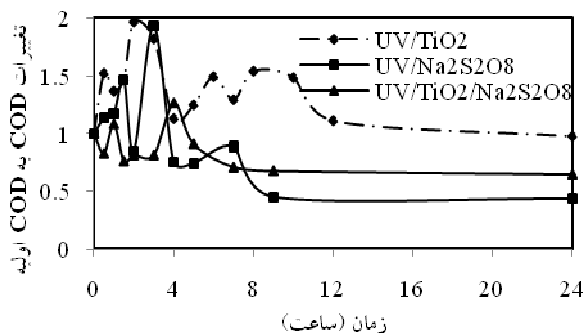
به منظور محاسبه میزان مصرف انرژی از معادله ۷ استفاده شد.

$$\frac{\text{Energy Consumption}}{C} = \frac{W \cdot t}{(C_{in} - C_{out})} \quad (7)$$

در این معادله،  $\text{Energy Consumption}/C$  انرژی مصرف شده برای حذف هر ppm آلاینده بر حسب  $\text{KWh}/\text{ppm}$ ،  $W$  برق مصرف شده بر حسب  $\text{KW}$ ،  $t$  مدت زمان تابش بر حسب  $h$ ،  $C_{in}$  غلظت اولیه و  $C_{out}$  غلظت پس از واکنش بر حسب  $\text{mg}/L$  است.



نمودار ۷: میزان شکسته شدن حلقه های بنزنی



نمودار ۸: میزان تغییرات COD/COD0 سیستم های مختلف

ثابت می ماند. به دلیل وجود چهار گروه دو تایی حلقه های آروماتیکی موجود در ساختار رنگزا مدت زمان زیادی (بیشتر از یک هفته) لازم است تا تمامی حلقه ها شکسته شده و مقدار COD به صفر برسد.

### نتایج فاضلاب واقعی

به منظور بررسی کارایی سیستم ها، فاضلاب واقعی از یکی از کارخانجات نساجی فعال کشور تهیه و میزان راندمان حذف بررسی شد. فاضلاب واقعی دارای pH معادل ۵/۶۳ و COD اولیه ۲۵۰۰ mg/L بود که نتایج حاصل در نمودار ۹ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می شود سیستم UV/TiO<sub>۲</sub> راندمان حذف بالاتری دارد. به دلیل وجود ترکیبات پیچیده در فاضلاب واقعی، اثر غلظت اکسید کننده کمتر شده و رادیکال های آزاد هیدروکسیل وارد عمل می شوند و راندمان حذف افزایش می یابد. می توان نتیجه گرفت که با افزودن میزان اکسید کننده ها اثر نانو ذرات TiO<sub>۲</sub> کمتر شده و رادیکال های آزاد اکسید کننده ها عامل اصلی حذف رنگزا هستند.

Na<sub>۲</sub>S<sub>۲</sub>O<sub>۸</sub> ۵۱/۷۱، ۷۲/۴۹، ۷۲/۶۱ و ۸۲/۸۶ درصد راندمان حذف مشاهده شد. لذا توان ۹۰ W به عنوان منبع بهینه انرژی در تمامی سیستم ها انتخاب شد.

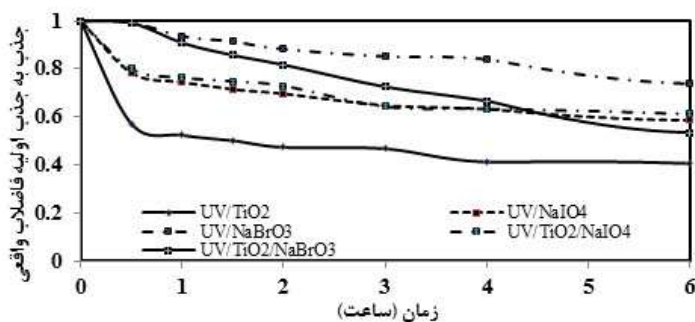
### تعیین زمان بهینه

نمودار ۶ طیف جذبی فاضلاب سنتزی را در زمان های مختلف نشان می دهد. همانطور که ملاحظه می شود، با گذشت زمان سطح زیر نمودار طیف جذبی کاهش یافته که بیانگر کاهش غلظت رنگزا است.

در سیستم های UV/TiO<sub>۲</sub> و UV/TiO<sub>۲</sub>/Na<sub>۲</sub>S<sub>۲</sub>O<sub>۸</sub> پس از مدت زمان ۵۵ min، راندمان حذف در دو سیستم به ترتیب ۵۰/۴۸ و ۸۸/۶۵ درصد است و نرخ کاهش غلظت به ترتیب پس از گذشت ۶ h و ۴/۰۸ بسیار کم شده که به عنوان مدت زمان بهینه انتخاب گردید. در این زمان، غلظت رنگزای خروجی به کمتر از استاندارد نشر به محیط زیست که معادل ۷۵ ppm نمک پلاتین کبالت است، رسیده است.

### بررسی شکستن حلقه های بنزنی و تغییرات COD

با توجه به اینکه رنگزدایی ماده رنگزا به معنی تجزیه کامل آلاینده نیست و در این حالت تنها پیوندهای عامل رنگزا شکسته شده اند، در نتیجه احتمال خطر زیست محیطی آن وجود دارد لذا پس از تعیین مقدار پارامترها، جهت بررسی دقیق تر، میزان جذب در طول موج های ۲۸۶، ۳۱۰، ۵۸۶ nm و ۲۵۵ که به ترتیب شاخص رنگزای DB71، فنل، نفتالین و بنزن است (۲۰)، تعیین شد. همانطور که در نمودارهای ۷ و ۸ مشاهده می شود راندمان حذف رنگزا، فنل، نفتالین، بنزن و COD/COD<sub>0</sub> در مدت زمان ۲ h در سیستم UV/TiO<sub>۲</sub> به ترتیب ۶۸/۰۱، ۲۵/۹۸، ۲۵/۴۸، ۵۵/۴۶ و ۱/۸۲ درصد و در سیستم UV/TiO<sub>۲</sub>/Na<sub>۲</sub>S<sub>۲</sub>O<sub>۸</sub>، ۹۲/۶۸، ۲۴/۷۲، ۱۷/۹۲، ۹۵/۲۶ و ۰/۸۱ درصد، مشاهده شد. با توجه به اینکه مواد اکسید کننده مورد استفاده در آزمایش COD نمی توانند ترکیبات سخت تجزیه پذیر را بشکنند، مقدار COD واقعی نبوده و عدد کمتری را نشان می دهد. با گذشت زمان و شکسته شدن ترکیبات حلقوی ابتدا مقدار COD افزایش و بعد از مدتی کاهش و ثابت می ماند حتی بعد از گذشت چند روز همچنان



\* جذبی که توسط اسپکتروفوتومتری در طول موج مشخص و یکسان خوانده شده است.

نمودار ۹: میزان حذف فاضلاب واقعی در سیستم‌های مختلف

### تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل پایان‌نامه با عنوان «مقایسه اثر اکسیدکننده‌ها بر فرایند فتوکاتالیستی  $\text{UV/TiO}_2$  در حذف رنگ‌زا» در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۳۹۱ است که با حمایت دانشگاه تربیت مدرس اجرا شده است. احتراماً بدین وسیله از مساعدت‌ها و حمایت‌های معاونت محترم پژوهشی و فناوری دانشگاه و ستاد فناوری نانو تشکر و قدردانی می‌شود.

### نتیجه‌گیری

با مقایسه نتایج می‌توان دریافت که سیستم  $\text{UV/TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  قابلیت رنگ‌زدایی بالاتری نسبت به سیستم  $\text{UV/TiO}_2$  دارد (جدول ۱) که بیانگر تاثیر مثبت رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل و فعال اکسید کننده با هم بر حذف رنگ‌زا است.

جدول ۱: مقایسه دو سیستم مورد بررسی در شرایط بهینه

انواع سیستم‌ها	pH	غلظت اولیه (ppm)	UV	راندمان حذف (%)
$\text{UV/TiO}_2$ *	۹	۱۰۰	۹۰	۵۰/۴۸
$\text{UV/TiO}_2/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ *	۶/۹	۲۰۰	۹۰	۸۸/۶۵

\* مدت زمان تابش: ۵۵ min



منابع

1. Kobya M, Can OT, Bayramoglu M. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. *Journal of Hazardous Materials*. 2003;100(1):163-78.
2. Zille A. Laccase reactions for textile applications [dissertation]. Braga, Portugal: University of Minho; 2005.
3. Parra Cardona SP. Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water - catalytic and technological aspects [dissertation]. EPFL; 2001.
4. He Z, Lin L, Song S, Xia M, Xu L, Ying H, et al. Mineralization of CI Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism. *Separation and Purification Technology*. 2008;62(2):376-81.
5. Adewuyi YG, Sakyi NY. Removal of nitric oxide by aqueous sodium persulfate simultaneously activated by temperature and Fe<sup>2+</sup> in a lab-scale bubble reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013;52(41):14687-97.
6. Nayebe Gavvani R. Removal of acid dyes by TiO<sub>2</sub> nanoparticles combination of process stabilized on the concrete substrate and biological processes [dissertation]. Tehran: Tarbiat Modares University; 2012 (in Persian).
7. Ghodsian M. Removal of dye by TiO<sub>2</sub> nanoparticles stabilized by on concrete substrate to UV [dissertation]. Tehran: Tarbiat Modares University; 2011 (in Persian).
8. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 21st ed. Washington DC: American Public Health Association; 2005.
9. Wu M-C, Wu C-H. Decolorization of CI reactive red 198 in UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2011;104(2):281-90.
10. Ivanov K, Glebov E, Plyusnin V, Ivanov YV, Grivin V, Bazhin N. Laser flash photolysis of sodium persulfate in aqueous solution with additions of dimethylformamide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2000;133(1):99-104.
11. Peternel I, Grcic I, Koprivanac N. Degradation of reactive azo dye by UV/peroxodisulfate system: an experimental design approach. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2010;100(1):33-44.
12. Konstantinou IK, Albanis TA. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004;49(1):1-14.
13. Qamar M, Saquib M, Muneer M. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of two selected azo dye derivatives, chrysoidine R and acid red 29 (chromotrope 2R), in aqueous suspensions. *Desalination*. 2005;186(1):255-71.
14. Zhu X, Yuan C, Bao Y, Yang J, Wu Y. Photocatalytic degradation of pesticide pyridaben on TiO<sub>2</sub> particles. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005;229(1):95-105.
15. Wu C-H. Effects of operational parameters on the decolorization of CI Reactive Red 198 in UV/TiO<sub>2</sub>-based systems. *Dyes and Pigments*. 2008;77(1):31-38.
16. Muruganandham M, Swaminathan M. Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO<sub>2</sub>-UV process. *Dyes and Pigments*. 2006;68:133-42.
17. Shimizu N, Ogino C, Dadjour MF, Murata T. Sonocatalytic degradation of methylene blue with TiO<sub>2</sub> pellets in water. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2007;14(2):184-90.
18. Dalvand A, Jonidi jafari A, Gholami M, Ameri A, Mahmoodi NM. Treatment of synthetic wastewater containing Reactive Red 198 by electrocoagulation process. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2011;4(1):11-22 (in Persian).
19. Neppolian B, Choi H, Sakthivel S, Arabindoo B, Murugesan V. Solar light induced and TiO<sub>2</sub> assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere*. 2002;46(8):1173-81.
20. Damodar RA, You S-J. Performance of an integrated membrane photocatalytic reactor for the removal of Reactive Black 5. *Separation and Purification Technology*. 2010;71(1):44-49.

## **The effect of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ oxidant on improving the efficiency of photocatalytic process of nano- $\text{TiO}_2$ immobilized on concrete in DB71 removal**

**M. Panbehkar Bishe, B. Ayati\***

Civil& Environmental Engineering Faculty, Environmental Engineering Division  
Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

22 May 2013

21 August 2013

### **ABSTRACT**

**Background and Objective:** Most of the dyes used in the textile industries can be toxic and carcinogenic. One of the suitable technologies to remove them is advanced oxidation processes. The main purpose of this study was to investigate the positive effect of adding oxidant  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  to the photocatalytic process using  $\text{TiO}_2$  nano-particles immobilized on concrete and UV radiation for removal of Direct Blue71 dye.

**Materials and Methods:** Concrete was covered by 40 g/m<sup>2</sup> of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles using SSP method. After selecting suitable oxidant concentration and optimum pH, initial dye concentration, UV irradiation intensity, and time, the efficiency and rate of dye removal and breaking amounts of benzene rings and COD variation were investigated in two systems of UV/ $\text{TiO}_2$  and UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

**Results:** In UV/ $\text{TiO}_2$  system, 50.48 percent dye removal was observed at initial dye concentration of 100 ppm, pH 9, and 90 Watt UV lamp after 55 minutes and for UV/ $\text{TiO}_2$ / $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  system, initial dye concentration of 200 ppm, pH 6.9, and 0.24 g/L oxidant under the same abovementioned conditions resulted in 88.65 percent dye removal.

**Conclusion:** Oxidant addition increased the dye removal efficiency and decreased total time for complete decolorization indicating the positive effect of oxidant on photocatalytic process in dye removal.

**Keywords:** Irradiation intensity,  $\text{TiO}_2$ , dye, direct blue 71, COD, pH

---

\*Corresponding Author: [ayati\\_bi@modares.ac.ir](mailto:ayati_bi@modares.ac.ir)

Tel:---