بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی نانوذرات ZnO بر روی رنگبری متیلن بلو و حذف COD از فاضلاب سنتتیک

زهرا نوری مطلق[1]، قدرت اله شمس خرم‌آبادی[1] ، حاتم گودینی[1]، رضا درویشی چشمه سلطانی[2]
۱-گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، خرم آباد،ایران
۲-دانشجوی دکترای مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران

یافته / دوره چهاردهم / شماره ۵ / زمستان ۹۱ / مسلسل ۵۴

چکیده

دریافت مقاله: ۹۱/۲/۲۵ ، پذیرش مقاله: ۹۱/۶/۲۸

مقدمه: پسابهای حاوی رنگهای سنتتیک برای سیستم‌های اکولوژیکی و سلامت عمومی خطرناک هستند. متیلن بلو یک رنگ شیمیایی آروماتیک پرکاربرد و مهم در صنایع نساجی است. با توجه به آروماتیک بودن اغلب سمی، سرطان زا و جهش زا است. هدف از انجام این مطالعه بررسی کارایی فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی جهت رنگبری متیلن بلو توسط پرتوهای UV از فاضلاب سنتتیک نساجی می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در این پژوهش تجزیه فتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو با استفاده از نانو ذرات اکسید روی با قطر کمتر از ۵۰ نانو متر و پرتو فرابنفش (UVC) در یک راکتور ناپیوسته از جنس پلکسی گلاس مورد مطالعه قرار گرفت. راکتور از دو قسمت تشکیل شده بود که یک قسمت آن شامل نانو ذرات تثبیت شده بر روی شیشه و محلول حاوی رنگ و قسمت دوم محل قرارگیری لامپ‌های UV بود. زمان تماس، غلظت رنگ، شدت تابش و فاصله لامپ تا سطح کاتالیست از جمله متغیرهای مورد بررسی در این تحقیق بودند.

یافته‌ها: خصوصیات مربوط به نانو ذرات اکسید روی بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز XRD مشخص گردید. تصاویر نشان می دهند که با تثبیت کردن نانو ذرات بر روی شیشه، میزان تخلخل آنها در حد مطلوبی باقی مانده است. زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، غلظت بهینه رنگ ۲۵ mg/l، شدت تابش بهینه $۳۹۵۰\mu W/cm^2$ و فاصله بهینه لامپ تا سطح کاتالیست ۱cm حاصل شد. راندمان رنگبری متیلن بلو و حذف COD در مقادیر بهینه کلیه متغیرها به ترتیب ۹۲/۲ و ۷۵ درصد بدست آمد.

بحث و نتیجه‌گیری: با توجه به آزمایش های انجام شده، نتایج این تحقیق نشان داد که این روش (فرآیند فتوکاتالیتیکی اکسید روی) با بهینه سازی عوامل عملیاتی موثر، کارایی مناسبی در رنگبری ماده رنگزای متیلن بلو و حذف COD دارد و می توان در مقیاس های بزرگ تر انجام داد.

واژه‌های کلیدی: متیلن بلو، رنگبری فاضلاب،نانوذرات ZnO،پرتوUV.

آدرس مکاتبه: خرم آباد، گلدشت شرقی، دانشکده بهداشت و تغذیه، گروه مهندسی بهداشت محیط
پست الکترونیک: shams_lums@yahoo.com

مقدمه

پساب های حاصل از صنایع نساجی بدلیل اینکه حاوی آلاینده های آلی مانند رنگزاها هستند، در سرتاسر دنیا مشکلی جدی به شمار می‌آیند این پساب ها منبع عمده‌ای برای آلودگی محیط زیست از نظر طیف وسیع آلاینده ها و پیچیدگی ساختار هستند. حدود هفت صد هزار تن و تقریباً ده هزار نوع رنگ و پیگمانت در سال در دنیا تولید می‌شود که شامل دسته بندیهای مختلف مواد رنگی از لحاظ ساختار شیمیایی و کاربردی است، که چیزی حدود ۱۵-۱ درصد از آن در طول فرآیند رنگرزی وارد پساب حمام رنگرزی می‌گردد (۱).

متیلن بلو یک رنگ شیمیایی آروماتیک پر کاربرد و مهم در صنایع نساجی می باشد. متیلن بلو با وزن ملکولی ۳۱۹/۸۵ گرم بر مول ، رنگ کاتیونی محلول در آب است و با علامت اختصاری MB مشخص می گردد(۲).

پسابهای حاوی رنگهای سنتتیک مانند متیلن بلو برای اکوسیستم و سلامت عمومی خطرناک هستند، این مواد ممکن است با کاهش نفوذ نور بر روی فعالیت نوری گیاهان آبزی، ایجاد اوتریفیکاسیون، افزایش مواد معلق و کدورت آبها تأثیر بگذارند و علاوه بر آن، رنگ‌ها برای انسان سرطان‌زا و جهش‌زا هستند. به همین دلیل با توجه به تحت فشار بودن صنایع از طریق مسئولین و افکار عمومی و همچنین گسترش قوانین زیست محیطی، حذف مواد رنگزا از فاضلاب با یک روش تصفیه مناسب طبق استانداردهای موجود، امری ضروری و اجتناب ناپذیر است (۳).

روش های مختلفی برای از بین بردن مواد آلی از پساب خروجی صنایع نساجی به کار می روند که شامل روش های بیولوژیکی، انعقاد/لخته سازی، الکتروکواگولاسیون، جذب سطحی بر روی کربن و غیره می‌باشد. در این روش ها، انتقال رنگ از فازی به فاز دیگر به سختی صورت می‌پذیرد، همچنین این روش‌ها بدلیل تولید آلاینده‌های ثانویه نیازمند تصفیه بعدی نیز می‌باشد در این صورت استفاده از روش های تکمیلی دیگر مانند روش های اکسیداسیون پیشرفته پیشنهاد می گردد (۴).

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بطور کلی به فرآیندهایی گفته می شود که در آن یک ماده اکسیدکننده قوی مانند آب اکسیژنه، ازن و یک کاتالیست مانند اکسید روی ، آهن و منگنز در حضور یا عدم حضور منبع تابش اشعه فرابنفش مورد استفاده قرار می گیرد. این فرآیندها بر پایه تولید رادیکال های آزاد هیدروکسیل با قدرت اکسیداسیون بالا بوده که سبب تبدیل آلاینده های شیمیایی آلی به مواد معدنی می شود که بیشترین کارایی را در اکسیداسیون ترکیبات آلی مقاوم دارند. هنگامی که انرژی یک فوتون برابر یا بیشتر از شکاف انرژی (Eg) نیمه هدایتگر باشد نتیجه آن برانگیختن الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت است که به علت برانگیختن الکترون باعث تولید حفره در باند ظرفیت می شود. الکترون های تحریک شده و هول ها می توانند بطور مستقیم یا غیر مستقیم تولید رادیکال هیدروکسیل کنند که رادیکال های هیدروکسیل تولید شده مواد آلی را به مواد معدنی تبدیل می کنند (۵،۶).

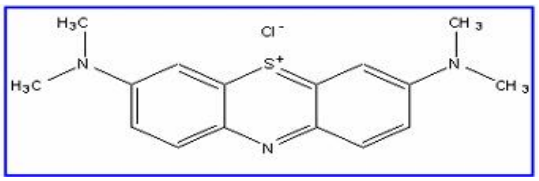
در دو دهه گذشته فتوکاتالیز بوسیله مواد نیمه‌رسانایی مثل ZnO توجه ویژه‌ای را بدلیل حساسیت نوری بالا، ماهیت غیرسمی، پایداری زیاد، شکاف انرژی گسترده و راندمان بالاتر در تولید الکترونها به خود جلب کرده است. خاصیت شکاف انرژی سبب جذب بخش اعظمی از طیف UV توسط این نانوذره می‌گردد (۴). فرآیند ZnO/UV اخیراً برای حذف آلاینده‌هایی مثل کلروآروماتیک ها (۷)، ریموزال رد F3B (۸)، اشریشیاکلی (۹) و متیلن بلو (۴) استفاده شده است.

کاتالیزور در فرآیند فتوکاتالیستی ممکن است به شکل تثبیت شده یا سوسپانسیونی بکار رود که استفاده از کاتالیست های تثبیت شده در فرآیند فتوکاتالیستی به علت عدم نیاز به جداسازی کاتالیست بعد از فرآیند، در مقیاس وسیع، اقتصادی تر و کاربردی تر است (۹). هدف از انجام این مطالعه بررسی کارایی کاتالیست اکسید روی جهت رنگبری متیلن بلو و COD توسط پرتوهای UV در مقیاس پایلوت و بهینه سازی عوامل موثر در راندمان فرآیند می‌باشد.

مواد و روش‌ها

مواد

رنگزای متیلن بلو مورد بررسی در این تحقیق که یک رنگ کاتیونی با درجه خلوص ۱۰۰ درصد است از شرکت مرک آلمان خریداری شد. ساختار شیمیایی رنگ متیلن بلو در شکل ۱ ارائه شده است. نانو ذرات اکسید روی با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت نانو آمور (ایالات متحده) خریداری شد که آزمایش TEM[1] (میکروسکوپ الکترونی عبوری) با استفاده از دستگاه (FEG Philips-CM 2000)و آزمایش XRD[2] (تکنیک‌های پرتو ایکس) با استفاده از دستگاه Philips PNA-analytical diffractometer در آزمایشگاه های دانشگاه تربیت مدرس بر روی پودر نانو ذرات اکسید روی انجام گرفت. اسید کلریدریک و هیدروکسید سدیم با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت شیمیایی مرک تهیه شدند. معرف شیمیایی جهت اندازه گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) پساب ها از شرکت Hach خریداری شدند. وسایل بکار رفته در این تحقیق عبارتند از: ۵ عدد لامپ فرابنفش ۶ وات (از شرکت Philips)، pH متر Hana۲۱۱ ساخت آلمان ، اسپکتروفتومتر UV/Vis (مدل vis-۲۱۰۰ یونیکو آمریکا)، دستگاه اولتراسونیک(مدل starsonic ۱۸-۳۵، ایتالیا)، ترازوی دیجیتالی (TE313S)، فور (DSL60)، پمپ پریستالتیک (Heidolph pump drive 5001 Germany)، همزن مغناطیسی(مدل IKA-WERKERCTB)، UV متر (مدل UVC-۲۵۴ لوترون) و کوره (Elctric Furance FT 1200).



شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگ متیلن بلو

روش تثبیت نانو ذرات اکسید روی بر روی شیشه

نانو ذرات اکسید روی به رو ش حرارتی تثبیت شد. سطوح شیشه ای سند بلاست شده بعد از قرار گرفتن به مدت ۲۴ ساعت در محلول ۵۰٪ هیدروکسید سدیم با آب مقطر شستشو شدند و بعد از خشک شدن وزن شدند. سوسپانسیون ۳٪ از نانو ذرات اکسید روی تهیه و روی همزن مغناطیسی به مدت نیم ساعت بهم زده شد و بعد از آن برای هموژن کردن کامل ذرات اکسید روی در محلول، به مدت ۳۰ دقیقه از حمام اولتراسونیک با فرکانس ۵۰ کیلوهرتز تحت اثر امواج ماوراء صوت استفاده شد. سپس از این سوسپانسیون ۳٪ که در آن نانوذرات کاملاً از یکدیگر جدا شده اند ۵ سی سی روی هرکدام از شیشه های خشک شده و وزن شده بطور یکنواخت پخش می شود و در فور در دمای ۴۰ تا ۵۰ درجه سانتی گر اد به مدت ۶ ساعت گذاشته شد تا شیشه ها به آرامی خشک شوند و بعد از آن در فور به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۱۰ درجه سانتی گراد قرار گرفتند سپس به مدت یک ساعت در دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد در کوره گذاشته شد (۹). آزمایش SEM[3]

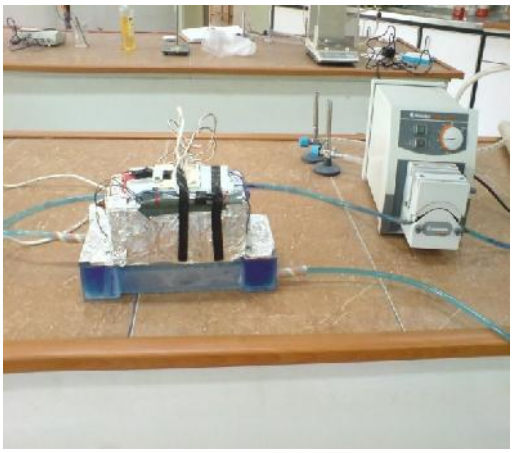
1. Transmission electron microscopy
2. X-ray diffraction
3. Scanning electron microscopy

(میکروسکوپ الکترونی روبشی)(Leo 1455 VP) بر روی نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی شیشه صورت گرفت.

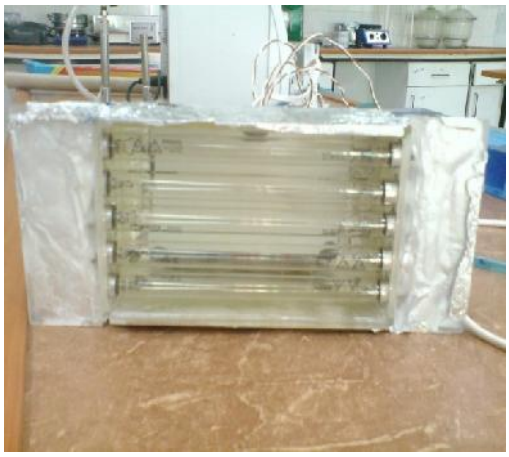
روش اکسیداسیون کاتالیستی

آزمایشات در یک فوتوراکتور کاتالیزوری از جنس پلکسی گلاس با حجم یک لیتر دارای منبع نور فرابنفش (۵ عدد لامپ فرابنفش ۶ وات) و نانو فوتوکاتالیست اکسید روی انجام گرفت که جهت اختلاط کامل محلول در درون راکتور، به یک پمپ پریستالتیک با سرعت دورانی ۶۰ دور بر دقیقه متصل بود. این راکتور دارای دو قسمت مجزا بود که قسمت اول بعنوان بستری برای قرار گرفتن شیشه های تثبیت شده و محلول حاوی رنگ و قسمت بعدی که بعنوان سرپوش (کاور) راکتور محسوب می شد طوری طراحی شده بود که امکان تعبیه کردن ۵ تا لامپ در دیواره های آن وجود داشت که در شکل ۲ و ۳ شماتیکی از راکتور نشان داده شده است. آزمایشات با غلظت اولیه ۲۵ میلی گرم در لیتر از ماده رنگزای متیلن بلو انجام شد بجز آزمایشهایی که اثر غلظت رنگزا در آنها بررسی گردید. pH محلول مورد آزمایش بوسیله هیدروکسید سدیم و اسید هیدروکلریک تنظیم شد. بعد از هر نمونه برداری مقدار غلظت رنگزا (توسط اسپکتروفتومتر) و سنجش میزان COD نمونه ها (از طریق روش تقطیر برگشتی[1] بسته و تیتراسیون با FAS (روش شماره ۵۲۲۰D)) انجام گرفت (۱۰). آزمایشات رنگبری رنگزای متیلن بلو در طول موج ماکزیمم ۶۶۳nm انجام گردید. همه آزمایشات سه مرتبه تکرار و تجزیه و تحلیل با استفاده از نرم افزار اکسل گزارش گردید. میزان درصد حذف رنگ (R) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد که C0 در آن غلظت اولیه رنگ و C غلظت رنگ در هر لحظه از نمونه برداری می باشد (۸). آزمایشات در دما و فشار اتمسفری انجام گرفته است.

$$R\ (\%) = (C_0\text{-}C)/C_0 \times 100$$



شکل ۲- راکتور متصل به پمپ پریستالتیک



شکل ۳- درپوش راکتور همراه با لامپ های تعبیه شده

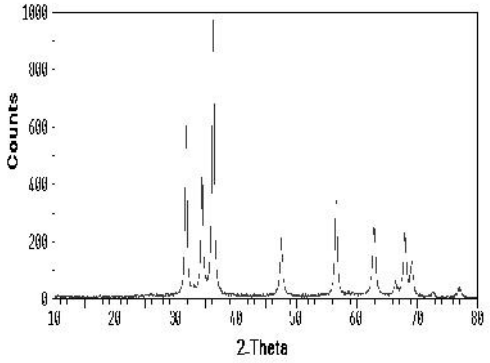
یافته‌ها

از نتایج بررسی میزان خلل و فرج، اندازه، شکل، جنس و میزان خلوص نانو ذرات اکسید روی با استفاده از تکنیک های پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل های ۴ و ۵ ارائه شده است. کارایی سیستم نانو فتوکاتالیستی UV/ZnO در رنگبری متیلن بلو و حذف COD از فاضلاب های رنگی سنتتیک با بهینه کردن متغیرهای مختلف بدست آمد.

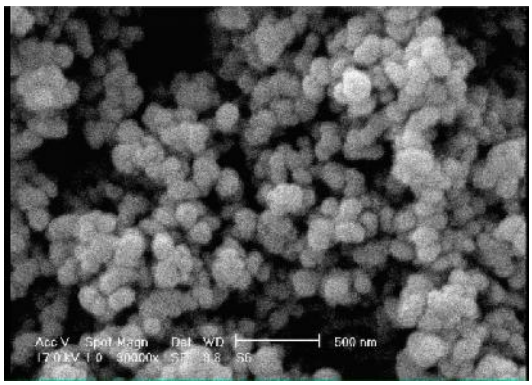
تـأثیر زمـان واکـنش در دوازده سـطح (۵،۱۵،۳۰،۴۵،۶۰، ۷۵،۹۰، ۱۰۵،۱۱۰، ۱۱۵،۱۲۰ و۱۳۰دقیقه)، در شکل ۶ نشان داده

1 . Method closed reflux

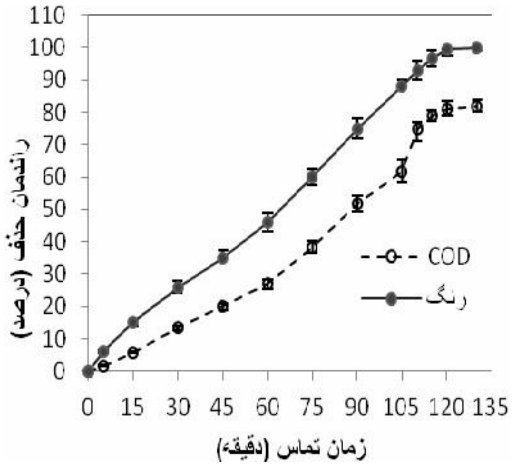
شده است. اثـر غلظـت رنـگ در چهـار سـطح (۱۵، ۲۵، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر)، در زمان بهینـه ۱۲۰ دقیقـه در شـکل ۷ آمـده است. تعداد و شدت لامپ‌ها در چهار سـطح (۵ عـدد ($\mu W/cm^2$ ۳۹۵۰)، ۴ عدد ($۳۷۲۰\mu W/cm^2$)، ۳ عـدد ($۳۵۷۰\mu W/cm^2$)، ۲ عدد ($۲۸۴۰\mu W/cm^2$) و ۱ عدد ($۲۰۳۰\mu w/cm^2$)) در زمان بهینه ۱۲۰ دقیقه و غلظت بهینه ۲۵ mg/l در شکل ۸ نـشان داده شده است. فاصله لامـپ در سـه سـطح (۱، ۳ و ۵ سـانتی‌متـر) در زمان بهینه ۱۲۰ دقیقه و غلطت بهینـه ۲۵ mg/l درشـدت تـابش $۳۹۵۰\mu W/cm^2$ در شکل ۹ آورده شده است.



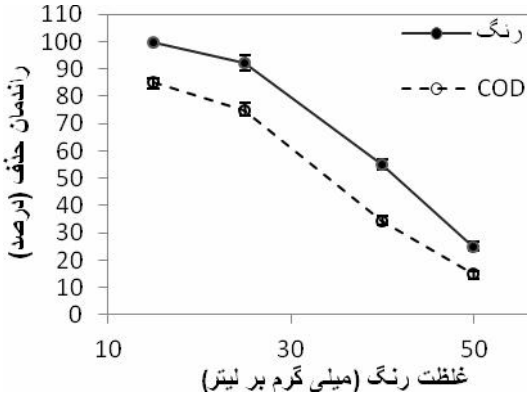
شکل۴- تکنیک های پرتو ایکس (XRD) نانوذرات اکسید روی



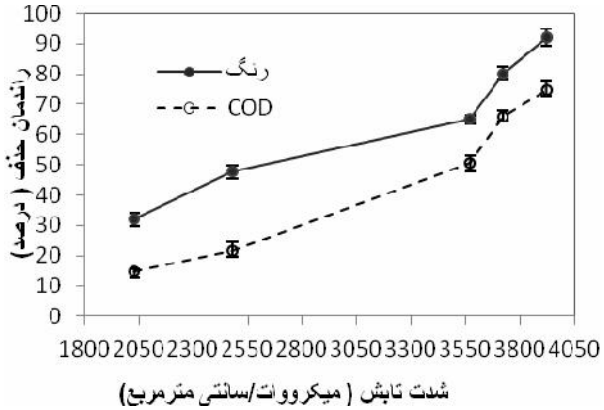
شکل ۵- عکس میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) از نانوذرات اکسید روی تثبیت شده روی شیشه



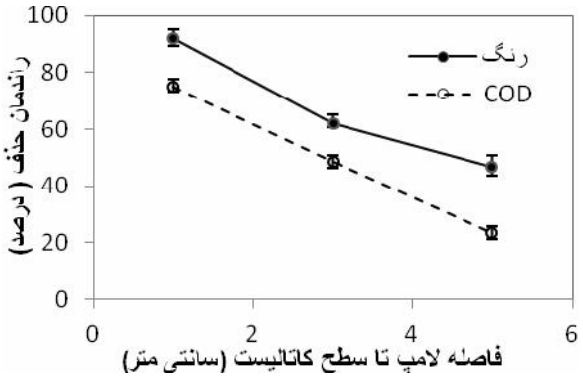
شکل ۶- تأثیر زمان تماس در کاهش رنگ متیلن بلو و COD (غلظت رنگ: ۲۰ میلی گرم در لیتر، شدت تابش: ۳۹۵۰ میکروواط بر سانتی متر مربع، pH= ۷، فاصله لامپ تا سطح کاتالیست: ۱ سانتی متر مربع)



شکل ۷- تأثیر غلظت رنگ در کاهش رنگ متیلن بلو و COD (زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه، شدت تابش: ۳۹۵۰ میکروواط بر سانتی متر مربع، pH= ۷، فاصله لامپ تا سطح کاتالیست: ۱ سانتی متر مربع)



شکل ۸- تأثیر شدت تابش در کاهش رنگ متیلن بلو و COD
(غلظت رنگ: ۲۵ میلی گرم در لیتر، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه، pH= ۷،
فاصله لامپ تا سطح کاتالیست: ۱ سانتی متر مربع)



شکل ۹- تأثیر فاصله لامپ تا سطح کاتالیست در کاهش رنگ متیلن بلو و COD
(غلظت رنگ: ۲۵ میلی گرم درلیتر، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه، شدت تابش:۳۹۵۰ میکروواط بر سانتی متر مربع، pH=۷)

بحث و نتیجه گیری

نتایج حاصل از تصویر SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) نشان می‌دهد که اندازه نانو ذرات اکسید روی در این مطالعه کمتر از ۵۰ nm می‌باشد و با تثبیت کردن روی شیشه میزان تخلخل آنها در حد مطلوبی باقی مانده و همچنین بعد از عمل تثبیت، ذرات بصورت توده ای تبدیل نشده و ابعاد آنها هنوز در حد نانو است. بررسی تکنیک‌های پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دهنده‌ی عدم وجود ناخالصی در نانو ذرات اکسید روی مورد استفاده در این تحقیق بود. تصاویر تهیه شده از سطح شیشه تثبیت شده بیانگر عدم حضور آلاینده می باشد.

بدلیل اینکه اگر رنگزا به سطح تثبیت شده جذب شود به هنگام فرآیند فتوکاتالیتیک تجزیه و از سطح شیشه حذف می‌گردد. اختلاف وزن شیشه‌ها بعد از خشک شدن و بعد از پوشش با نانو ذرات اکسید روی روی شیشه‌ها نشان دهنده‌ی وزن نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده بر شیشه می‌باشد و اختلاف وزن شیشه‌های تثبیت شده قبل از آزمایش و وزن آنها بعد از آزمایش نشان دهنده‌ی مقدار کاهش نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده روی شیشه بود.

برای مشخص کردن تغییر در مقدار وزنی نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده در پایان هر آزمایش، مشاهدات و اندازه‌گیری‌هایی انجام شده است که نشان دهنده عدم تغییر در مقدار وزنی نانو ذرات اکسید روی می باشد این عدم کاهش در وزن نانو ذرات بیانگر تثبیت خوب و با پایداری بالا روی بسترهای شیشه‌ای است بطوریکه از این شیشه‌ها مکرر در آزمایشات استفاده شده است. که برای اطمینان یافتن از عملکرد نانو ذرات تثبیت شده، شیشه ها بعد از انجام آزمایشات در کوره با دمای ۴۵۰ درجه سانتی گراد مجددا فعال سازی می شوند.

در ارتباط با تأثیر شکل راکتور در این طراحی باید در نظر داشت که این شکل امکان حداقل فاصله بین سطح کاتالیست و منبع تابش اشعه با امکان تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل (نحوه جایگزینی مناسب لامپ در راکتور) از طریق تحریک بیشتر کاتالیست را مقدور می سازد. علاوه بر آن عبور آب با یک لایه نازک از روی سطح کاتالیست واکنش موثرتری بین رادیکال هیدروکسیل تولیدی و آلاینده مورد نظر را فراهم خواهد نمود.

فاصله کم لامپها با محتوای راکتور و عبور جریان نـازک آب از روی کاتالیست از مهمترین مزایای این راکتور است. جهت جلـوگیری از تفرق اشعه به محـیط آزمایـشگاه، اطـراف راکتـور کـاملا بـا فویـل آلومینیومی پوشانده شد (۹).

بر طبق آزمایشات اولیه انجام شده، pH مناسب برای کـاهش رنگ متـیلن بلـو و COD در سیـستم فتوکاتالیـستی UV/ZnO برابر با ۷ در نظر گرفته شد. کـه از یـک طـرف ایـن pH از لحـاظ اقتصادی بودن شرایط، مقرون به صرفه است و از طـرف دیگـر pH پساب صنایع نساجی و رنگـرزی تقریبـا ۸ بـوده و نزدیـک بـه pH خنثی اسـت (۱۱،۱۲). بـه منظـور بررسـی شـرایط مختلـف بـرای رنگبری رنگزای متیلن بلو، زمان هـای پرتـو دهـی مختلـف از ۵ تـا ۱۳۰ دقیقه برای غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم در لیتـر ایـن رنـگ بـا شدت تابش ۳۹۵۰ میکروواط بر سانتی متر مربع بـا UVC مـورد آزمایش قرار گرفت.

همانطور که در شکل ۶ مشخص است، راندمان کـاهش رنـگ متیلن بلو و COD با افزایش زمـان تمـاس، افـزایش یافتـه اسـت. بطوریکه راندمان رنگبری و COD به ترتیب از ۶ و ۱/۸ درصـد در زمان تماس ۵ دقیقه، به ۱۰۰ و ۸۲ درصد در ۱۳۰ دقیقـه رسـیده است. دلیـل ایـن امـر احتمـالاً افـزایش زمـان کـافی بـرای تولیـد رادیکال‌هـای فعـال هیدروکـسیل و انجـام واکـنش‌هـا مـی‌باشـد و همچنین رادیکال‌های فعال هیدروکسیل فرصت کافی برای واکنش و حمله به ملکول رنگزا را دارند (۱۳). بـا توجـه بـه اینکـه رانـدمان کاهش رنگ متیلن بلو و COD در ۱۲۰ دقیقه بـه ترتیـب ۹۹/۵ و ۸۱ درصد بوده و این راندمان تفـاوت چنـدانی بـا رانـدمان کـاهش رنگ و COD در ۱۳۰ دقیقه ندارد و از آنجا که کوتاه بودن زمـان فاکتوری است که از نظر هزینه و انرژی تأثیر قابل ملاحظـه‌ای روی عملکرد فرآیند دارد، لذا انتخاب ۱۲۰ دقیقـه بعنـوان زمـان تمـاس بهینه معقول بنظر می‌رسد.

در مورد اثر غلظت اولیه رنگ متـیلن بلـو در کـارایی فرآینـد فتوکاتالیستی، همانطور که پیش بیتی می شود و در شکل ۷ نـشان داده شده است با افزایش غلظت ماده رنگزا از ۱۵ به ۵۰ میلی گـرم در لیتر در پساب، سرعت کاهش رنگ متـیلن بلـو و COD بطـور قابل ملاحظه ایی کاهش مـی یابـد. بطوریکـه رانـدمان رنگبـری در غلظت های ۱۵، ۲۵، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر رنـگ متـیلن بلـو در زمان ۱۲۰ دقیقه به ترتیب برابـر ۱۰۰٪، ۹۲/۲٪، ۵۵٪ و ۲۵٪ و راندمان حذف COD بـه ترتیـب برابـر ۸۵٪، ۷۵٪، ۳۴/۴٪ و ۱۵٪ می باشد.

اثر رنگبری توسط کاتالیست، بدلیل تولید رادیکال‌های فعـال هیدروکسیل و تجزیه ساختار رنگ با این رادیکال توجیه مـی‌شـود. با ثابت ماندن تابش UV و افزایش غلظت مولکـول هـای رنگـی در یـک حجـم مـشخص، از یـک طـرف تعـداد رادیکـال‌هـای فعـال هیدروکسیل تولید شده با افزایش ماده آلی اکسید شـونده بـه ازای واحد حجم محلول ثابت باقی می‌ماند، و از طـرف دیگـر بـا افـزایش غلظت رنگ سایت قابل دسترسی کاتالیـست جهـت اکـسیداسیون ملکول رنگ کاهش پیدا می‌کند در نتیجه سرعت رنگبـری کـاهش می‌یابد (۱۴،۱۵). نتایج بیانگر این مطلب اسـت کـه بـا زیـاد شـدن غلظت ملکول رنگ تحت شـرایط یکـسان سیـستم فتوکاتالیـستی جهت رنگبری، نیازمند زمان پرتودهی بیشتری است.

در نتیجـه ایـن فرآینـد فتوکاتالیـستی، جهـت رنگبـری از پساب‌هایی با غلظت رنگ متوسط دارای کارایی مناسبی مـی باشـد و این مطلب در مطالعات دیگر نیز گزارش شده است (۱۶). در این راستا، مطالعه حاضر با مطالعه لـی[1] و همکـاران همخـوانی دارد، در مطالعه ایشان که بر روی حذف رنگ توسط فرآینـد فتوکاتـالیزوری انجام گرفت به این نتیجه رسیدند که رنگبری بـستگی بـه میـزان $OH^{\bullet}$ تولیدی دارد و افزایش غلظت رنگ باعث می‌شود که ملکـول

1-Lee

رنگ فوتون منتشر شده از لامپ UV را جذب نموده و مانع از رسیدن آن به کاتالیست می‌شود و در نتیجه رادیکال‌های هیدروکسیل فعال کمتری تولید می‌شود (۱۷).

شکل ۸ نشان می‌دهد که با افزایش شدت تابش در یک شرایط یکسان، از ۲۰۳۰ به ۳۹۵۰ میکرو وات بر سانتی‌متر مربع در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه با غلظت بهینه رنگ ۲۵ میلی‌گرم در لیتر، راندمان رنگبری متیلن بلو به ترتیب از ۳۲ به ۹۲/۲ درصد و راندمان حذف COD به ترتیب از ۱۴/۷ به ۷۵ درصد افزایش یافته است. با بالا رفتن شدت تابش پرتو فرابنفش، تعداد الکترون بیشتری تحریک می شود که این ازدیاد در تحریک اکترونها بدلیل افزایش شدت تابش پرتو رسیده بر بستر نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی شیشه است.

افزایش در تعداد الکترون های محرک شده، باعث افزایش در تولید مقدار زیادی رادیکال های فعال هیدروکسیل می شود که با بالا رفتن این رادیکال های فعال هیدروکسیل تولیدی سرعت اکسیداسیون فتوکاتالیستی افزایش می یابد (۱۵). این نتیجه موید نتایج معصوم بیگی و همکاران در سال ۲۰۰۹ است که نشان دادند افزایش شدت تابش پرتوی فرابنفش باعث افزایش حذف باکتری اشریشیاکلی می شود و در شدت تابش های کمتر به زمان بیشتری برای تماس نیاز است (۹) و همچنین در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۰۸ توسط کامات[1] و همکاران برای حذف ۴ کلروکتکول (4-CC) انجام گرفت به این نتیجه رسیدند که کارایی راکتور در حذف ۴-کلروکتکول با افزایش شدت و مدت پرتودهی، افزایش می یابد. که با مطالعه حاضر همخوانی دارد (۱۸).

فواصل مختلف لامپ تا سطح مورد تابش (شیشه تثبیت شده) و تأثیر آن بر راندمان کاهش رنگ متبلن بلو و COD در حضور نانو ذرات تثبیت شده اکسید روی تحت پرتو تابی با لامپ های فرابنفش بررسی شد که در شکل ۹ نشان داده شده است. برای این منظور از فواصل مختلف ۱، ۳ و ۵ سانتی متری لامپ (۵ عدد) تا سطح مورد تابش با غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر رنگ متیلن بلو ، pH=۷ و در مدت زمان تماس ۱۲۰ دقیقه تابش UV از راکتور نمونه برداری صورت گرفت. شدت لامپ ها در فواصل ۱، ۳ و۵ سانتی متری به ترتیب ۳۹۵۰، ۳۳۱۰ و ۲۸۶۰ میکرو وات سانتی متر مربع اندازه گیری شدند.

با توجه به شکل ۹ با زیاد شدن فاصله لامپ تا سطح مورد تابش از ۱ به ۵ سانتی‌متر راندمان رنگبری در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به ترتیب ۹۲,۲ و ۴۷ درصد و راندمان حذف COD در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به ترتیب ۷۷ و ۲۳,۷ درصد تقلیل یافت. این کاهش در راندمان (با افزایش فاصله لامپ تا سطح مورد تابش) نشان می‌دهد که با افزایش فاصله، شدت تابش رسیده بر سطح حسگر دستگاه شدت‌سنج و در نتیجه سطح شیشه‌های تثبیت شده مورد آزمون در راکتور کاهش می‌یابد. این کاهش باعث می‌شود که الکترون‌های کمتری از کاتالیست تثبیت شده تحریک شده و رادیکال‌های فعال هیدروکسیل کمتری تولید شود که نتیجه آن کاهش در سرعت اکسیداسیون فتوکاتالیستی می شود.

به همین علت فاصله یک سانتی متری لامپ تا سطح مورد تابش در آزمایش های اصلی مورد استفاده قرار گرفت. در مطالعه ای که معصوم بیگی و همکاران روی حذف اشریشیاکلی با استفاده از فرآیند فتو کاتالیستی (UV/ZnO) انجام دادند گزارش کردند که با افزایش فاصله لامپ از سطح مورد تابش باعث کاهش شدت تابش دریافتی و در نتیجه کاهش کارایی فرآیند در حذف باکتری اشریشیاکلی شد (۹). مقدار COD معیاری برای اندازه گیری میزان معدنی شدن مواد آلی موجود در محلول است.

با توجه به نتایج حاصل از این تحقیق، مشخص می گردد که راندمان حذف COD کمتر از راندمان رنگبری است که مهمترین دلیل آن این است که بعد از تابش اشعه در محلول، آخرین

1. Kamat

محصولات واکنش فتوکاتالیستی تجمع می‌یابند که بیانگر این است که این محصولات در طی آن زمان مشخص نمی‌تواند به طور کامل به آب و دی اکسید کربن معدنی شود (۱۹). نتایج محققان مختلفی از جمله لاچب[1] در سال ۲۰۰۲ نشان دهنده‌ی کاهش COD پس از انجام یافتن فعالیت‌های فتوکاتالیستی می‌باشد(۲۰).

پارامترهای موثر بر رنگبری و حذف COD فاضلاب سنتتیک حاوی ماده رنگزای متیلن بلو به وسیله فرآیند UV/ZnO مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل نشان می‌دهد که با تأمین شرایط بهینه‌ی معرفی شده در این مطالعه، رنگ و COD به ترتیب۹۲/۲ و ۷۵ درصد کاهش یافته است. در نتیجه فرآیند فتو کاتالیستی (UV/ZnO) در کاهش رنگ و COD رنگزای متیلن بلو تأثیر قابل ملاحظه‌ای داشته و قابلیت بالقوه بالایی در رنگبری فاضلاب های حاوی سایر رنگ های آلی دارد و می توان از این فرآیند جهت تصفیه فاضلاب های رقیق شده در صنعت نساجی استفاده نمود بدون اینکه به فشار و حرارت بالا نیاز باشد.

با توجه به اینکه در این روش به دلیل تثبیت کردن اکسید روی استفاده شده به عنوان کاتالیست نیاز به بازیافت و جداسازی ندارد، می توان گفت که فرآیند UV/ZnO در رنگبری یک روش سازگار و دوستدار محیط زیست است. همچنین با تثبیت نانو ذرات اکسید روی بر روی بستر مناسب، معضل فیلتراسیون را حل می کند. از این جهت، این روش را می‌توان برای تصفیه حجم‌های زیادی از پساب‌های رنگی استفاده نمود.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی شماره ۱۱۶۰ بوده که با حمایت مالی دانشگاه علوم پزشکی لرستان و همکاری دانشگاه تربیت مدرس انجام شده است.

1. Lachheb

References

1. Barka N, Abdennouri M, Makhfouk MEL. Removal of Methylene Blue and Eriochrome Black T from aqueous solutions by biosorption on Scolymus hispanicus L.: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. J Taiw Ins Chem Eng. 2011;42(2):20–63.
2. Ponnusami V, Vikram S, Srivastava S. Guava (Psidium guajava) leaf powder: Novel adsorbent for removal of methylene blue from aqueous solutions. J hazard mater. 2008;152(1):276–286.
3. Saeed A, Iqbal M, Zafar SI. Immobilization of Trichoderma viride for enhanced methylene blue biosorption: Batch and column studies. J Hazard Mater. 2009;168(1):406–415.
4. Mekasuwandumrong O, Pawinrat P, Praserthdam P, Panpranot J. Effects of synthesis conditions and annealing post-treatment on the photocatalytic activities of ZnO nanoparticles in the degradation of methylene blue dye. Chem Eng J. 2010;164(1):77–84.
5. Al-Momani F, Touraud E, Degorce-Dumas JR, Roussy J, Thomas O. Biodegradability enhancement of textile dyes and textile wastewater by VUV photolysis. Photochem Photobiol Chem. 2002;153(1-3):191–197.
6. Ren C, Yang B, Wu M, Xu J, Fu Z, Guo T, et al. Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance. J. Hazard Mater. 2010;182(1):123–129\.
7. Hariharan C. degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited. Appl Catal A. 2006;304(1):55–61.
8. Akyol A, Bayramoğlu M. Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst. J. Hazard Mater. 2005;124(1):241–246.
9. Masoumbeigi H, Rezaee A, Khataee A, SJ. H. Effect of UV radiation intensity on photocatalytic removal of E. coli using immobilized ZnO nanoparticles. Kowsar Med J. 2009;14(3):149–156. (In Persian)
10. Eaton AD, Franson MAH, American Public Health A, American Water Works A, Water Environment F. Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater.21th Edition, Washington, 2005.
11. Masombaigi H, Rezaee A, Nasiri A. Photocatalytic Degradation of Methylene Blue using ZnO Nano-Particles. Iran J Health Environ. 2009;2(3):188–195. (In Persian)
12. Leng WH, Zhu WC, Zhang J, Ni Z, Zhang JQ, Cao CN. Photoelectrocatalytic destruction of organics using TiO2 as photoanode with simultaneous production of H2O2 at the cathode. Appl Catal A. 2006;300(1):24–35.
13. Zhang T, Oyama T, Aoshima A, Hidaka H, Zhao J, Serpone N. Photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO2 dispersions under UV irradiation. Photochem Photobiol Chem. 2001;140(2):163–172.
14. Tehrani-Bagha A, Gharagozlou M, Emami F. Decolorization of C.I. Reactive Red 120 in the Presence of Hydrogen Peroxide and Magnetic Nanoparticles of Cobalt-Iron oxide as the Catalyst. J Color Sci Tech. 2011;6(1):77–86. (In Persian)

15. Khan AA, Husain Q. Potential of immobilized bitter gourd peroxidases in the decolorization and removal of textile dyes from polluted wastewater and dyeing effluent. Chemosphere. 2005;60(3):291–301.
16. Konstantinou IK, Albanis TA. TiO2- assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. Appl Catal B. 2004;49(1):1–14.
17. Lee JM, Kim MS, Hwang B, Bae W, Kim BW. Photodegradation of acid red 114 dissolved using a photo-Fenton process with TiO2. Dyes Pigm. 2003;56(1):59–67.
18. Kamat PS, Huehn R, R. N. Semiconductor nanostructures for simultaneous detection and degradation of organic contaminants in water. Photochem Photobiol Chem. 2008;42:37–57.
19. 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(2):69–78.
20. Lachheb H, Puzenat E, Houas A, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, et al. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. Appl Catal B. 2002;39(1):75–90.