

تجزیه فتوکاتالیستی رنگ آزوی قرمز بازیک ۴۶ با استفاده از فرآیند ZrO_2/UV غنی

شده با کربن فعال

نعیمه ستاره شناس^۱، سید حسین حسینی^{۲*}، محسن نصر اصفهان^۳، محسن منصوری^۲، گودرز احمدی^۴

^۱ گروه مهندسی شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد ایوان غرب، ایوان، ایران

^۲ گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ایلام، ایلام، ایران

^۳ دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

^۴ دانشکده مهندسی مکانیک و هوانوردی، دانشگاه کلارکسون، نیویورک، آمریکا

تاریخ پذیرش: ۹۶/۰۵/۲۵

تاریخ تصحیح: ۹۶/۰۵/۱۸

تاریخ دریافت: ۹۶/۰۲/۲۲

چکیده

رنگزاهای صنعتی کاربردهای زیادی در صنایع مختلف مانند نساجی، کاغذ سازی و آرایشی داشته و عامل اصلی آلودگی محیط زیست نیز محسوب می‌شوند. استفاده از روش‌های مناسب زیست سازگار به منظور حذف این آلاینده‌ها ضروری است. اخیراً فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، بر پایه اجزای بسیار فعال و واکنش پذیر مانند رادیکال هیدروکسیل برای حذف پساب‌های رنگزا مورد توجه قرار گرفته است. در این مطالعه، کارایی فرآیند فتوکاتالیستی نانو ذرات اکسید زیرکونیای غنی شده با کربن فعال در حذف آلاینده کاتیونی BR46 مورد برر سی قرار می‌گیرد. تجزیه فتوکاتالیستی رنگ آزو BR46 بصورت تابعی از pH (۱۱-۳)، غلظت‌های اولیه رنگ ($25 - 5 \text{ mg/L}$)، میزان کاتالیست بارگذاری شده ($0.18 - 0.03 \text{ g/L}$) و توان‌های مصرفی لامپ $UV(9-18 \text{ W})$ در راکتور استوانه ای شیشه‌ای از جنس پیریکس به ارتفاع ۴۶۰ میلی متر و حجم ۱ لیتر مورد مطالعه قرار می‌گیرد. بیشترین راندمان حذف پساب توسط فرآیند UV/ZrO_2-C در زمان ماند ۲ ساعت و در شرایط: $pH = 11$ غلظت اولیه رنگ 15 (g/L) ، میزان کاتالیزور 0.15 (mg/L) ، و توان مصرفی لامپ ۱۸ وات به میزان ۹۸/۱۷٪ بدست می‌آید. رنگزدایی BR46 از معادله سینتیکی شبه درجه اول مطابق با مدل لانگمیر-هینشلوود و توان مصرفی لامپ $1/135 \text{ mg/Lmin}$ و $k_r = 0.124 \text{ (L/mg)}$ پیروی می‌کند.

کلمات کلیدی: نانو ذرات، اکسید زیرکونیای غنی شده با کربن فعال، فرآیند فتوکاتالیست، رنگ BR46.

۱- مقدمه

پساب رنگی می‌تواند باعث مشکلات اساسی و اختلال در محیط زیست آبی شده که می‌تواند موجب ایجاد سرطان شوند. بعضی از رنگ‌ها نیز به پساب‌ها نفوذ می‌کنند و بدلیل اجزای یونی‌شان که در آب حل شده‌اند، گیاهان آبی را نابود می‌سازند [۱]. در حال حاضر بیش از صد هزار نوع رنگ مختلف در سراسر دنیا تولید می‌شود که میزان تولید سالیانه آن حدود هفتصد هزار تن می‌باشد. از بین رنگ‌های موجود، تولید رنگ‌های آزو مانند قرمز بازیک ۴۶، راکتیو قرمز ۱۹۸ و ... بیش‌ترین سهم را دارند. رنگ‌های آزو دارای باندهای دوگانه $N=N$ بوده که حتی در غلظت‌های خیلی کم هم باعث ایجاد رنگ زیاد در آب می‌شوند [۲].

روش‌های زیادی برای حذف پساب‌های رنگزا همچون جذب سطحی، منعقد سازی، تخریب بیولوژیکی، فرآیندهای غشایی و اکسیداسیون پیشرفته (AOP) پیشنهاد شده است که هر کدام دارای مزایا و معایبی می‌باشند. در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، رادیکال‌های آزاد فعال (معمولاً رادیکال هیدروکسیل) تشکیل و به ترکیبات رنگزای آلی حمله‌ور شده و مواد رنگزای آلی را تخریب می‌نمایند [۳، ۴]. در این راستا از کاتالیزورهای زیادی برای حذف رنگزا استفاده شده است. اما کاتالیزورهای TiO_2 ، ZnO ، WO_3 ، $SrTiO_3$ ، ZnS ، CdS و ZrO_2 به دلیل فعالیت غیرکاتالیزوری بالا، غیر سمی و ارزان قیمت بودن کاربرد بیشتری در دو دهه اخیر داشته‌اند. اخیراً ZrO_2 به دلیل پهنای باند گاف انرژی (Eg) بزرگ و مقدار منفی‌تر از باند هدایت، به عنوان یک فتوکاتالیست مورد استفاده قرار گرفته است [۱، ۴-۱۱]. گاف انرژی گزارش شده برای ZrO_2 در محدوده بین ۳/۲۵ تا ۵/۱ الکترون ولت (با توجه به نوع روش آماده‌سازی نمونه) قرار دارد [۶]. گزارش شده که تغییر ساختاری ZrO_2 و کنترل تخلخل و توسعه کریستالی شدن آن جهت افزایش ظرفیت حذف آلاینده موثر است [۷]. بنابراین به جهت اهمیت فرآیند فتوکاتالیستی توسط کاتالیزور اکسید زیرکونیا مطالعات مختلفی جهت حذف آلاینده‌ها صورت گرفته است. Nawale و همکاران در سال ۲۰۱۲ نمونه‌هایی از ZrO_2 را توسط راکتور پلاسمای حرارتی در فشارهای عملیاتی مختلف ساخته و مشاهده کردند که خواص فتوکاتالیستی با تغییر پارامترهای ساخت، تغییر می‌کند [۸]. Zhao و همکاران در سال ۲۰۱۱ با ساخت زیرکونیا به روش پوشش‌دهی، نانولوله‌های ZrO_2 به طول ۲۵ میکرومتر و قطر داخلی ۸۰ نانومتر و ضخامت ۳۵ نانومتر بدست آوردند. آنها مشاهده کردند که ۹۷/۶ درصد رنگ‌زدایی Methyl Orange محلول در آب در طی ۸ ساعت در pH بهینه ۲ اتفاق افتاده است [۹]. Jiang و همکاران در سال ۲۰۱۴ از فویل زیرکونیم برای پوشش‌دهی استفاده کردند. بررسی‌های آنها نشان داد که نانولوله‌های زیرکونیا عملکرد فتوکاتالیستی فوق‌العاده‌ای (تجزیه فتوکاتالیستی Methyl Orange در حدود ۹۴/۴٪ بعد از ۲۴۰ دقیقه) داشته اند [۱۰]. Shu و همکاران در سال ۲۰۱۳ شکل دیگری از نانو ساختار زیرکونیا را به روش هیدروترمال ساختند. آنها از نانو ساختار ZrO_2 برای تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده آنیونی Methyl Orange در محلول‌های اسیدی و خنثی استفاده کردند و مشاهده نمودند که کاتالیزور پیشنهادی در مدت زمان ۱ ساعت به طور کامل آلاینده را تجزیه می‌کند [۱۱]. بنابراین نتیجه گرفته می‌شود که ساختار کریستالی فاکتور مهمی است که باید در طراحی فرآیندهای فتوکاتالیستی در نظر گرفته شود. در کار حاضر اثر پارامترهای عملیاتی مختلف روی تجزیه فتوکاتالیستی پساب آزو، قرمز بازیک ۴۶ (BR46)، در حضور نانو ذرات اکسید زیرکونیا غنی شده با کربن فعال با استفاده از پرتوهای فرابنفش UV مورد بررسی قرار می‌گیرد. ابتدا نانو ذرات ZrO_2 -C به وسیله روش سل-ژل ساخته شده و مشخصات فیزیکی آن توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مشخص می‌گردد. سپس مقادیر بهینه‌ی پارامترهای مورد بررسی (pH، غلظت اولیه رنگ BR46، توان مصرفی لامپ

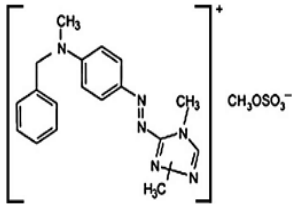
UV و میزان کاتالیست بارگذاری شده) به منظور دستیابی به حداکثر میزان رنگبری تعیین می‌گردد. همچنین ثابت سرعت حذف این آلاینده توسط مدل سینتیکی لانگمیر-هینشلوود برآورد می‌شود.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و روش کار

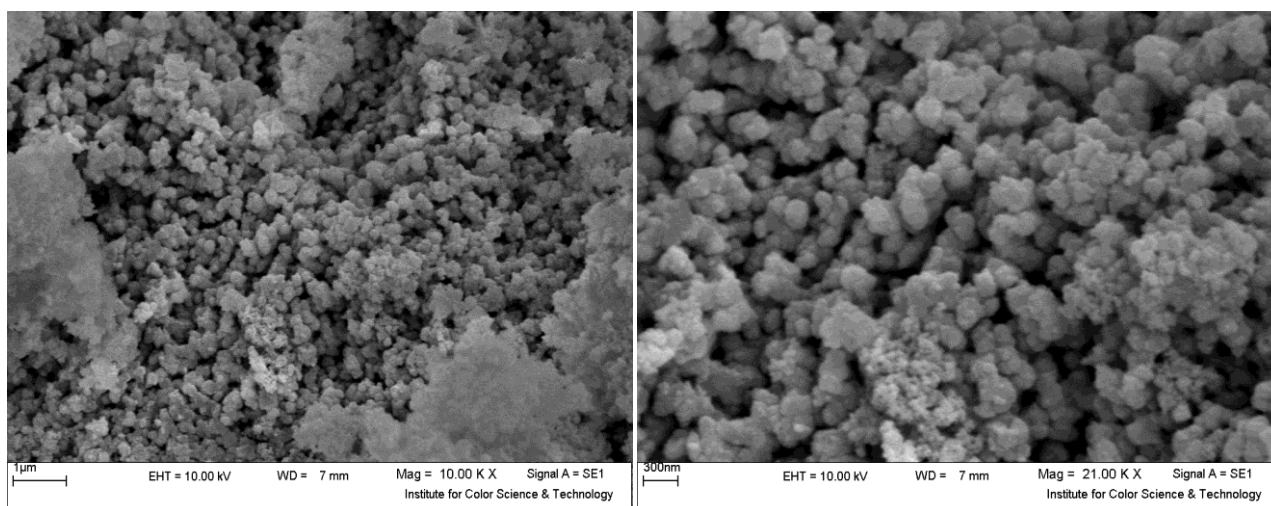
در این پژوهش از رنگ قرمز بازیک ۴۶ (BR46) شرکت Boyakhsaz ایران و بدون هیچ‌گونه خالص سازی استفاده می‌گردد. ترکیب، ساختار و دیگر مشخصات BR46 در جدول شماره ۱ گزارش شده است.

جدول ۱- مشخصات رنگزای Basic Red 46

$C_{18}H_{24}N_6O_4S$	فرمول شیمیایی
$420 (g mol^{-1})$	وزن مولکولی
530 (nm)	بیشترین طیف جذبی
Cationic monoazo	دسته بندی شیمیایی
	ساختار شیمیایی

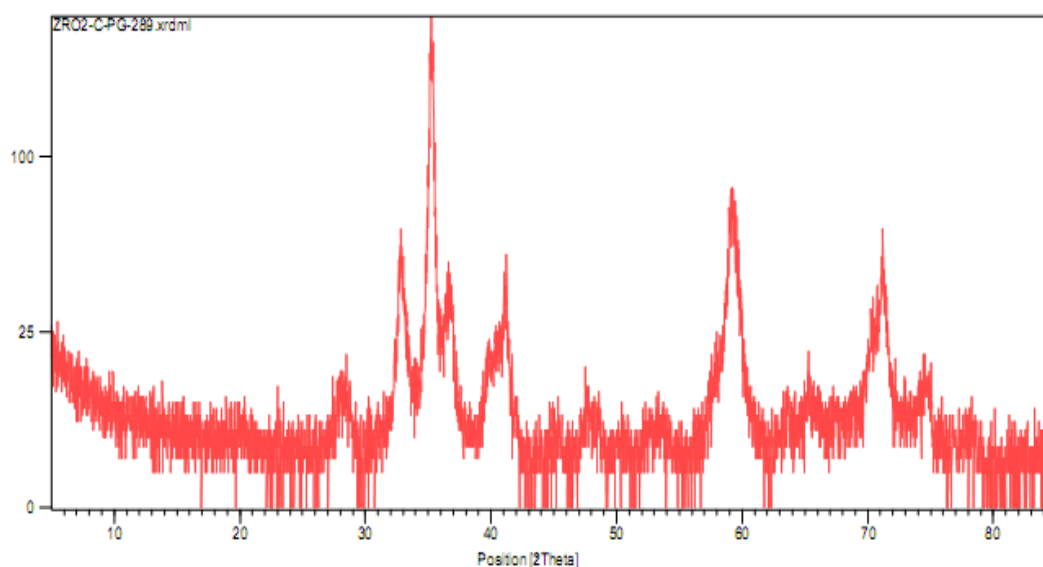
نانو ذرات اکسید زیرکونیای غنی شده با کربن فعال که به روش سل-ژل در دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه ایلام ساخته شده در این تحقیق استفاده می‌گردد. ابتدا ۲ گرم کربن فعال که بخوبی در ایزوپروپانول همزده شده به محلول حاوی ایزوپروپانول و ماده ژل ساز زیرکونیوم (IV) پروپوکساید (شرکت Sigma-Aldrich آلمان) با نسبت مولی 1 Zr: 15 Isopropanol اضافه می‌شود. پس از اینکه محلول به حالت کاملاً یکنواخت تبدیل شد، اسید نیتریک رقیق به آرامی توسط بورت به آن اضافه می‌شود. کل محلول در دمای ۳۰ درجه سانتیگراد نگه داشته و توسط مگنت به مدت ۵۰ دقیقه (زمان اضافه شدن کل اسید نیتریک به محلول) هم زده می‌شود. اسید نیتریک اضافه شده در اثر واکنش با الکل باعث تجزیه H_2O شده و خاصیت کاتالیزوری ایجاد می‌کند. ترکیبات مولی محلول تهیه شده بصورت $1.0 H_2O: 0.6 HNO_3: 7.5 Isopropanol$ می‌باشد. پس از این که کل محلول قبل کاملاً یکنواخت شد به مدت دو ساعت هم زده تا ژل تهیه شود. در طول مدت ایجاد ژل pH محلول از ۲ به ۳ افزایش می‌یابد. پس از آن مخلوط ایجاد شده به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد خشک می‌گردند. پس از خشک شدن پیش ساز کاتالیزورها در دمای ۶۰۰ درجه سانتیگراد توسط کوره الکتریکی به مدت ۶ ساعت در جو هوا کلسینه می‌شوند. شکل ظاهری و متوسط قطر ذرات کاتالیزور با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل Leo 1455 VP تعیین می‌گردد. همچنین جهت تعیین ساختار کریستالی نانو ذرات ZrO_2-C ساخته شده از پراش سنج پرتو X (XRD) مدل Philips PW

1800 بکار برنده پرتو $\text{Cu-K}\alpha$ (کاتد مس)، استفاده می‌شود. متوسط قطر ذرات کاتالیزور با استفاده از تصویر SEM (شکل ۱) کمتر از ۴۰ نانومتر را نشان می‌دهد. تصویر SEM نانو ذرات ساخته شده رادر بزرگ‌نمایی‌های مختلف نشان می‌دهد که نانو ذرات $\text{ZrO}_2\text{-C}$ به صورت گوی شکل بوده و ذرات بصورت چسبیده بهم و توده ای هستند.



شکل ۱- تصویر SEM نانو ذرات اکسید زیرکونیای غنی شده با کربن فعال در بزرگ‌نمایی‌های مختلف

خطوط پراش ۲θ پرتو X (شکل ۲) نشان از حضور دو فاز نانوکریستالی زیرکونیا یعنی: تک گوشه‌ای ۳۶/۷۸، ۳۲/۹۹، ۲۸/۴۷ و چهار گوشه‌ای (JCPDS 37- 1484) ۶۳/۸۱ و ۵۳/۱۷، ۴۱/۱۹ و ۰۹۶۵ می‌دهد. همچنین پیک‌هایی که نشان‌دهنده ناخالصی ماده باشد در این الگو دیده نشده است. پیک‌های کربن فعال بدلیل مقدار کم آن مشاهده نشد. میانگین اندازه نانو کریستال‌های مورد نظر با استفاده از فرمول شرر محاسبه شده و دارای اندازه ۱۳ نانومتر می‌باشند.



شکل ۲- الگوی XRD نانو ذرات اکسید زیرکونیای غنی شده با کربن فعال

راکتور استوانه‌ای شکل شیشه‌ای از جنس پیریکس به ارتفاع ۴۶۰ میلی‌متر و حجم ۱ لیتر می‌باشد. راکتور دارای شیر تخلیه جهت نمونه برداری در خلال فرآیند است. محتویات درون راکتور توسط یک لامپ UV با توان‌های مصرفی مختلف به قطر ۲۵ میلی‌متر و طول ۴۳۰ میلی‌متر از نوع کم فشار جیوه‌ای، تحت تابش قرار می‌گیرد. محلول داخل راکتور در یک سیکل بسته بین مخزن پمپ و محفظه راکتور گردش می‌نماید. برای برقراری جریان در داخل راکتور از یک پمپ آکواریومی ساخت شرکت SOBO با قدرت ۱۵ وات و دبی ۲ لیتر در دقیقه استفاده شده است.

به منظور بررسی فرآیند حذف فتوکاتالیستی رنگ BR46 پارامترهای pH، غلظت اولیه رنگ، توان مصرفی لامپ UV و میزان کاتالیست بارگذاری شده انتخاب می‌شوند. مقادیر مختلف از کاتالیست مورد استفاده را، در یک بشر کوچک با آب مقطر محلول شده و سپس به مدت ۳۰ دقیقه درون دستگاه اولتراسونیک قرار داده می‌شود. سپس مقادیر متفاوتی از رنگ را با مقدار لازم از کاتالیزور، در یک بالن ۱ لیتری با استفاده از آب مقطر به حجم رسانده شده و با استفاده از سدیم هیدروکسید و سولفوریک اسید pH محلول رنگی در مقادیر ۳ تا ۱۱ تنظیم می‌گردد. محلول رنگی تهیه شده را داخل مخزن پمپ ریخته و به وسیله پمپ با یک دبی ثابت وارد فضای راکتور می‌شود. استفاده از این پمپ در راکتور یک جریان نیمه پیوسته چرخشی را ایجاد کرده که از پایین راکتور وارد شده و پس از سر ریز شدن از خروجی پیش بینی شده در بالای راکتور خارج شده و بدین صورت عمل اختلاط و یکنواخت شدن و تماس تمامی ذرات با تابش لامپ UV فراهم می‌گردد. بازه‌های زمانی ۱۰ و ۱۵ دقیقه برای نمونه‌گیری انتخاب شده و در کل تعداد ۹ نمونه در مدت ۲ ساعت در طی فرآیند حذف رنگ از آن گرفته می‌شود. به منظور جداسازی ذرات نانو کاتالیزور موجود در نمونه‌ها از دستگاه سانتریفیوژ، با میزان گردش ۶۰۰۰ دور بر دقیقه و در مدت ۲۰ دقیقه استفاده می‌گردد. سپس اندازه‌گیری میزان جذب نمونه با به کارگیری دستگاه اسپکتروفتومتر (UV-Vis) مدل MINI1240 ساخت شرکت SHIMADZU ژاپن در طول موج ماکزیمم ($\lambda_{max}=530 \text{ nm}$) صورت گرفته و میزان درصد حذف رنگ از محلول رنگی اولیه محاسبه می‌شود. میزان درصد حذف رنگ از رابطه زیر محاسبه می‌گردد:

$$Decolorization (\%) = \left(1 - \frac{C_{BR46}}{C_{BR46_0}} \right) \times 100 \quad (1)$$

که C_{BR46_0} غلظت اولیه محلول رنگ BR46 و C_{BR46} غلظت محلول رنگ BR46 در هر لحظه از فرآیند رنگبری می‌باشد.

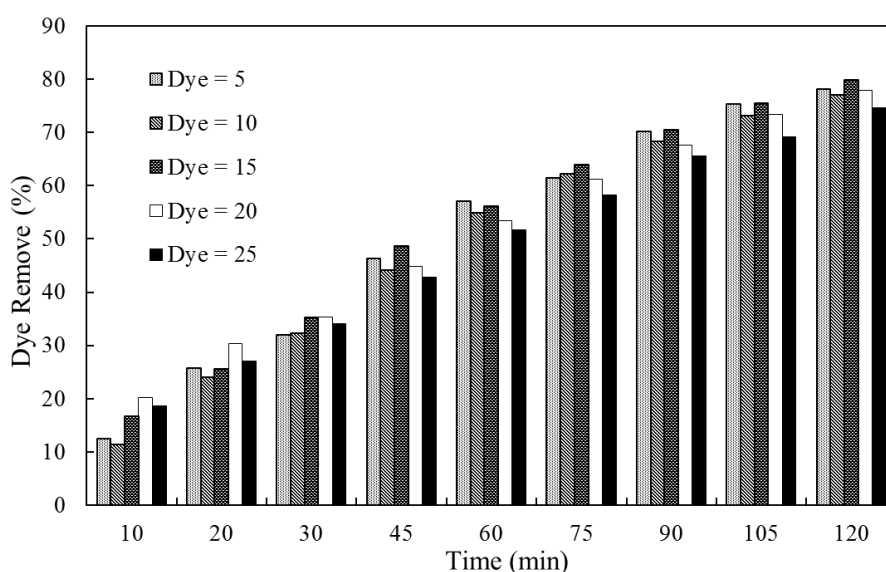
۳- نتیجه‌ها و بحث

رنگ‌های آلی به طور معمول دارای مولکول‌هایی پایدار در مقابل تجزیه شیمیایی، نوری و بیولوژیکی هستند و حضور آن‌ها در محیط سبب بروز مشکلات زیست محیطی می‌گردد که می‌تواند سلامت انسان و محیط زیست را به مخاطره اندازد. بنابراین در این تحقیق حذف فتوکاتالیستی رنگ آلی BR46 توسط نانو ذرات زیرکونیای غنی شده با کربن فعال مورد بررسی قرار می‌گیرد. نتایج این پژوهش مکمل سایر تحقیقات مشابه بوده و ضرورت این کار حذف فتوکاتالیستی BR46 با استفاده از پرتو UV تحت

تابش‌های مختلف توسط نانوکاتالیزور زیرکونیا-کربن فعال و جهت دادن به تحقیقات آینده برای توسعه فرآیندهای فتوکاتالیستی با استفاده از پرتوهای مرئی و نور خورشید برای تصفیه فاضلاب‌های صنعتی و بویژه حذف رنگ‌ها به عنوان یکی از متنوع‌ترین آلاینده‌ها است. فرآیند مذکور تحت شرایط مختلف می‌تواند رنگ BR46 را با توجه به شرایط فراهم شده کاهش دهد. طی این آزمایش‌ها غلظت اولیه آلاینده BR46 (mg/L)، غلظت نانوکاتالیزور زیرکونیا-کربن فعال (g/L)، توان تابش لامپ (W) و pH محلول مورد مطالعه قرار می‌گیرد. بنابراین مطالعه وابستگی واکنش فتوکاتالیستی به غلظت محلول پساب از هر دو جهت کاربردی و مکانیسمی بسیار پر اهمیت است.

۳-۱- اثر غلظت اولیه پساب در حذف فتوکاتالیستی رنگ BR46

تاثیر غلظت اولیه پساب در غلظت‌های اولیه ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر از BR46 در pH=۵، میزان ۰/۰۶ گرم بر لیتر از کاتالیزور تحت تابش لامپ ۱۵ وات انجام می‌شود. همانطور که در شکل ۳ دیده می‌شود در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر آلاینده، مقدار حذف BR46 بعد از ۱۲۰ دقیقه بترتیب ۷۸/۱۳، ۷۶/۹۸، ۷۹/۹۲، ۷۸ و ۷۴/۷۳ درصد می‌باشد که در غلظت اولیه ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر از پساب BR46 بیشترین میزان حذف پساب به دست آمده و در نتیجه این غلظت از رنگ به عنوان بهینه این پارامتر تعیین می‌گردد.



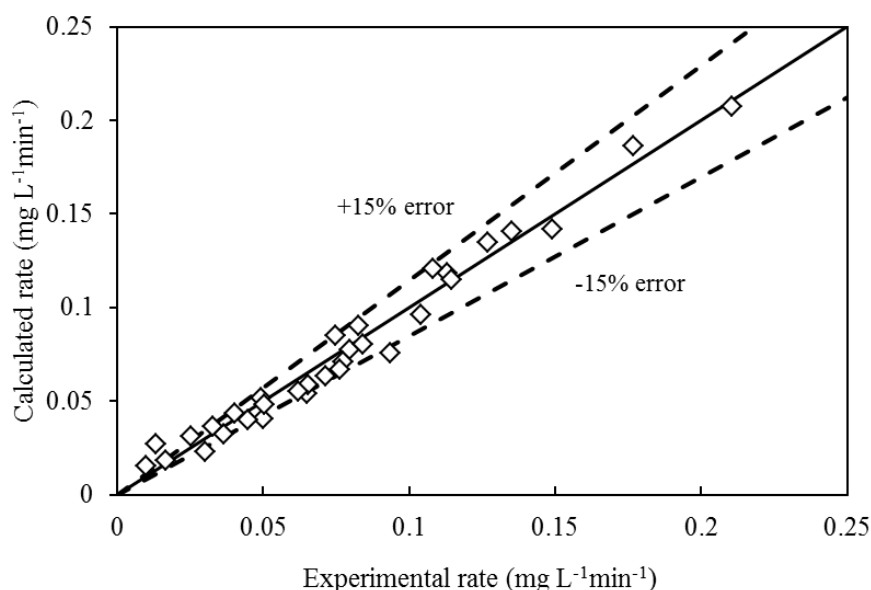
شکل ۳- تاثیر غلظت اولیه رنگ (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر) بر حذف BR46 در شرایط ثابت (pH=۵، میزان کاتالیزور ۰/۰۶ گرم بر لیتر و توان لامپ ۱۵ وات).

نتایج به دست آمده (شکل ۳) بیانگر اثر نامطلوب افزایش غلظت اولیه رنگ بر فرآیند تخریب فتوکاتالیستی رنگ‌زا می‌باشد. وقتی که غلظت پساب افزایش می‌یابد، مقدار مولکول‌های پساب جذب شده روی سطح کاتالیزور زیرکونیا-کربن فعال بدلیل فعالیت فتوکاتالیستی آن نیز افزایش می‌یابد. افزایش در غلظت پساب طول مسیر فوتون‌ها به محلول پساب را کوتاه می‌کند. در غلظت‌های

زیاد، ممکن است مولکول‌های پساب بیشتر از کاتالیزور نور جذب کنند و در نتیجه بازده فتوکاتالیستی را کاهش دهند [۱۲]. همچنین تاثیر غلظت اولیه پساب BR46 روی سرعت رنگزدایی فتوکاتالیستی توسط معادله سینتیکی لانگمیر-هینشلوود بررسی می‌شود. مدل لانگمیر-هینشلوود یکی از مدل‌های ارائه شده با این نوع واکنش است که در آن ماده بر روی کاتالیزور جذب شده و سپس واکنش شیمیایی در سطح کاتالیزور اتفاق می‌افتد. مدل لانگمیر-هینشلوود به صورت زیر می‌باشد:

$$-r_{BR46} = -\frac{dC_{BR46}}{dt} = \frac{k_r k_e}{1 + k_e C_{BR46_0}} C_{BR46} \quad (2)$$

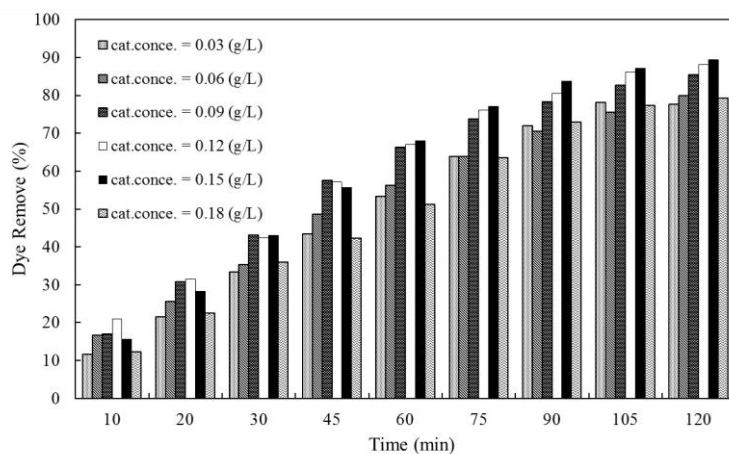
که در آن k_f ثابت سرعت سینتیک واکنش سطحی و k_e ثابت جذب لانگمیر می‌باشد. با فرض واکنش درجه اول برای حالتی که غلظت آلاینده کم می‌باشد، رابطه فوق نمایانگر سینتیک واکنش شبه درجه اول خواهد بود که در بسیاری از پژوهش‌های فتوکاتالیستی گزارش شده است [۱۳-۱۵]. به همین منظور در شرایط ثابت $pH=5$ ، توان لامپ ۱۵ وات و غلظت کاتالیزور برابر با ۰/۰۶ گرم بر لیتر، برای پنج غلظت ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ میلی‌گرم از رنگ BR46 در یک لیتر از محلول و در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به بررسی سینتیک واکنش حذف رنگ پرداخته می‌شود. شکل ۴ مقایسه بین داده‌های آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده از مدل سینتیکی L-H (معادله ۲) را برای سرعت واکنش فتوکاتالیستی نشان می‌دهد. خط پر رنگ سرعت واکنش آزمایشگاهی و پیش‌بینی شده که برابر یک است را نشان می‌دهد و خط نقطه‌چین نشان‌دهنده انحراف معیار ۱۵٪ از خط پر رنگ می‌باشد. همچنین ضریب همبستگی $R^2=0/972$ به دست آمد، که مشخص می‌کند نتایج آزمایشگاهی با مدل سینتیکی مذکور تطابق خوبی دارد. مقادیر ثابت جذب لانگمیر و ثابت سرعت سینتیکی واکنش فتوکاتالیستی BR46 توسط مدل L-H به ترتیب برابر با $k_f=1/135$ (mg/L min) و $k_e=0/0124$ (L/mg) می‌آید. ثابت سرعت مشاهده شده برای مدل سینتیکی مذکور توسط ساختار نانوکاتالیزوری ZrO_2-C در این مطالعه از نتایج گزارش شده توسط Khataee ($k_f=0/273$ mg/Lmin) که پساب BR46 را توسط نانو ذرات TiO_2 حذف کرده، بیشتر است [۱۵].



شکل ۴- مقایسه داده‌های تجربی و محاسبه شده سرعت حذف فتوکاتالیستی BR46 توسط مدل سینتیکی شبه درجه اول.

۳-۲- اثر غلظت کاتالیزور بر حذف فتوکاتالیستی رنگ BR46

پس از تعیین غلظت اولیه پساب بهینه، میزان حذف آلاینده BR46 در غلظت‌های مختلف نانوکاتالیزور ۰/۰۳ الی ۰/۱۸ گرم بر لیتر در $\text{pH}=5$ ، غلظت اولیه پساب (mg/L) ۱۵ تحت تابش لامپ ۱۵ وات انجام می‌گردد. با توجه به شکل ۵ مشخص است که با افزایش غلظت نانوکاتالیزور زیرکونیا غنی شده با کربن فعال بازدهی حذف پساب افزایش می‌یابد. علت این امر نیز افزایش تعداد جایگاه‌های فعال سطحی بر روی نانو ذرات است. همانطور که مشاهده می‌شود درصد حذف BR46 در مقادیر ۰/۰۳، ۰/۰۶، ۰/۰۹، ۰/۱۲، ۰/۱۵ و ۰/۱۸ گرم بر لیتر از نانوکاتالیزور $\text{ZrO}_2\text{-C}$ استفاده شده در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه از زمان واکنش فتوکاتالیستی بترتیب ۰/۷۷، ۰/۷۹، ۰/۸۵، ۰/۸۸، ۰/۸۹ و ۰/۷۹ درصد می‌باشد. بنابراین غلظت ۰/۱۵ گرم بر لیتر از کاتالیزور به عنوان مقدار بهینه جهت انجام آزمایش‌های بعدی در نظر گرفته می‌شود.

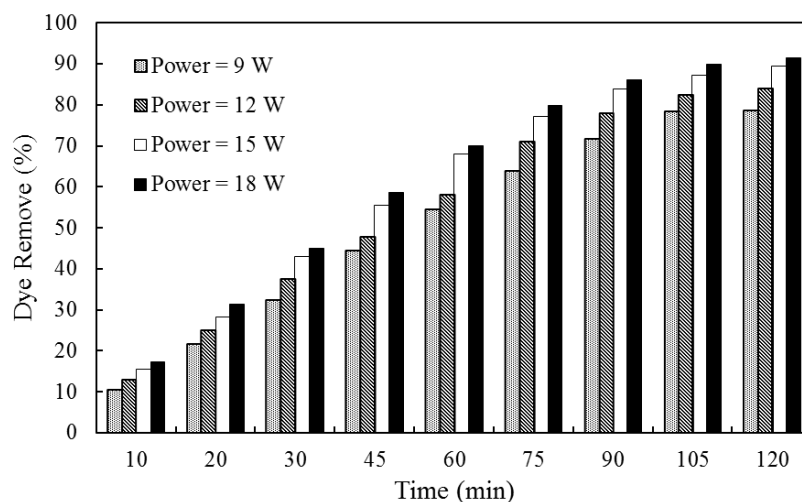


شکل ۵- تاثیر غلظت نانوکاتالیزور $\text{ZrO}_2\text{-C}$ (۰/۰۳، ۰/۰۶، ۰/۰۹، ۰/۱۲، ۰/۱۵ و ۰/۱۸ گرم بر لیتر) بر حذف BR46 در شرایط ثابت ($\text{pH}=5$)، غلظت اولیه رنگ ۱۵ میلی گرم بر لیتر و توان لامپ ۱۵ وات).

آزمایش‌های صورت گرفته با مقادیر مختلف نانو ذرات نشان داد که اثر فتوکاتالیستی با افزایش مقدار کاتالیزور افزایش می‌یابد. افزایش مقدار کاتالیزور باعث افزایش تعداد مکان‌های فعال روی سطح فتوکاتالیست در محلول می‌شود که به نوبه‌ی خود سبب افزایش تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید می‌شود. اما هنگامیکه غلظت کاتالیزور از حد بهینه بیشتر می‌شود سرعت تجزیه در نتیجه‌ی ممانعت از نفوذ نور به وسیله سوسپانسیون کاهش می‌یابد. همانگونه که کاتالیزور اضافی از نفوذ نور جلوگیری می‌کند متعاقباً رادیکال OH ، اکسیدکننده‌ی اصلی در سیستم فتوکاتالیستی کاهش یافته و در نتیجه بازده تخریب نیز کاهش می‌یابد. علاوه بر این افزایش غلظت کاتالیست فراتر از مقدار بهینه منتج به توده شدن ذرات کاتالیزور می‌شود بنابراین بخشی از سطح کاتالیزور برای جذب فوتون غیر قابل دسترس می‌شود و سرعت تجزیه کاهش می‌یابد [۱۷-۱۶]. نتایج مشابهی توسط سایر محققین بدست آمده است [۱]. همچنین بالارفتن نرخ تخریب پساب با افزایش مقدار کاتالیزور زیرکونیا-تنگستن غنی شده با روتینیم را Alalm و همکاران در سال ۲۰۱۶ بدست آوردند. نتایج تحقیق آنها نیز بیانگر این است که افزایش کاتالیزور تا غلظت مشخصی می‌توانست اثر افزایشی داشته باشد [۴].

۳-۳- اثر توان مصرفی لامپ UV در حذف فتوکاتالیستی رنگ BR46

پس از تعیین غلظت اولیه پساب و میزان نانو کاتالیزور بهینه، جهت بهبود کارایی فرایند اکسیداسیون پیشرفته از لامپ‌های UV با توان مصرفی مختلف استفاده شد. طیف انتشار لامپ بایستی با حداکثر طیف جذب واکنشگر مطابقت داشته باشد. بنابراین میزان تاثیر توان مصرفی لامپ UV در فرآیند UV/ZrO₂-C بر درصد حذف BR46 تعیین می‌گردد. این آزمایش‌ها در ۴ توان لامپ ۹، ۱۲، ۱۵ و ۱۸ وات در زمان ۱۲۰ دقیقه و در شرایط ثابت pH برابر ۵، غلظت اولیه پساب (mg/L) ۱۵ و میزان نانو کاتالیزور بارگذاری شده (g/L) ۰/۱۵ انجام می‌شوند. نتایج حاصل از این آنالیز در شکل ۶ نمایش داده شده و همانطور که مشخص است با افزایش توان لامپ به ۱۸ وات میزان حذف پساب BR46 تا ۹۱/۴۱ درصد افزایش می‌یابد.

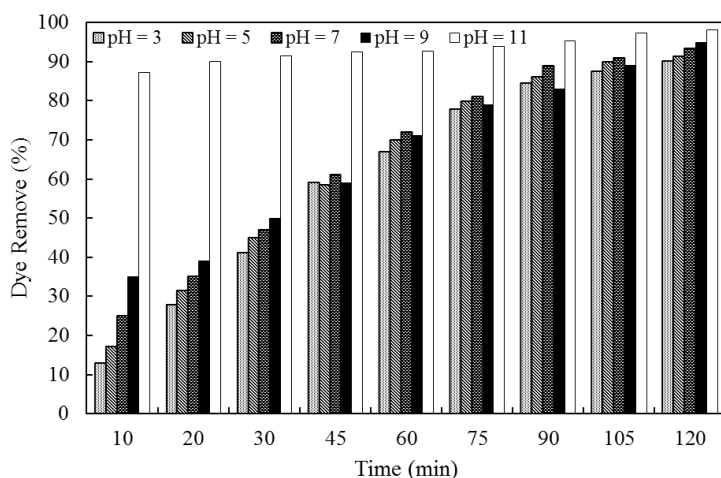


شکل ۶- تاثیر توان مصرفی لامپ UV (۹، ۱۲، ۱۵ و ۱۸ وات) بر حذف BR46 در شرایط ثابت (pH=۵، غلظت اولیه رنگ ۱۵ میلی گرم بر لیتر و غلظت نانو کاتالیزور ۰/۱۵ گرم بر لیتر).

افزایش توان لامپ UV انرژی بیشتری برای نانو ذرات زیرکونیا-کربن به منظور تولید زوج حفره - الکترون فراهم می کند و به این دلیل، در توان های بالا از لامپ UV میزان حذف افزایش می یابد. باند گاف انرژی زیرکونیا بالا بوده و به همین دلیل برای تحریک الکترون و حفره نیاز به توان بالای از UV است. افزایش توان مصرفی لامپ از ۹ به ۱۸ وات، بواسطه کاهش فاصله بین سطح محلول و منبع تولید نور فرابنفش، موجب افزایش درصد تجزیه BR46 از ۷۸/۵۲ به ۹۱/۴۱ درصد می شود. شدت تابش نور UV مقدار فوتون های جذب شده بوسیله کاتالیزور را مشخص می کند. با افزایش شدت توان UV، ZrO_2 نیز با افزایش تولید جفت حفره های الکترونی روی سطح کاتالیزور، بیشتر فوتون ها را جذب می کند. این افزایش غلظت رادیکال هیدروکسیل متعاقباً منجر به افزایش درصد تخریب BR46 می شود. نتایج تاثیر مثبت افزایش توان لامپ فرابنفش روی تخریب آلاینده را بسیاری از محققان گزارش نموده اند [۱۸-۱۹].

۳-۴- اثر pH بر حذف فتوکاتالیستی رنگ BR46

یکی از پارامترهای مهم در واکنش های فتوکاتالیستی pH محلول می باشد زیرا pH محیط خصوصیات بار سطحی فتوکاتالیست را تحت تاثیر قرار می دهد. بنابراین با تعیین غلظت اولیه پساب، میزان نانوکاتالیزور و توان مصرفی لامپ بهینه، تاثیر pH بر روی کارایی حذف رنگ به وسیله فرآیند فتوکاتالیستی UV/ ZrO_2 -C با تغییر در محدودی ۳ الی ۱۱ بررسی می شود که در شکل ۷ نشان داده شده است. با استفاده از محلول هایی با pH مختلف از ۳ تا ۱۱ در شرایط ثابت میزان نانوکاتالیزور بارگذاری شده (g/L) ۰/۱۵، غلظت اولیه رنگ (mg/L) ۱۵ و تحت شدت تابش لامپ ۱۸ وات انجام می گیرد که در pH=۱۱ بیشترین میزان حذف رنگ به دست می آید. نتایج نشان می دهد که در همان ۱۰ دقیقه ابتدایی از انجام واکنش میزان ۸۷/۱۸ درصد از پساب BR46 حذف می گردد. همانطور که مشاهده می شود درصد حذف BR46 در pH های ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه از زمان واکنش فتوکاتالیستی بترتیب ۹۰/۱۷، ۹۱/۴۱، ۹۳/۳۴، ۹۴/۹۶ و ۹۸/۱۷ درصد می باشد.



شکل ۷- تاثیر pH (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) بر حذف BR46 در شرایط ثابت (غلظت اولیه رنگ ۱۵ میلی گرم بر لیتر، غلظت نانوکاتالیزور ۰/۱۵ گرم بر لیتر و توان لامپ ۱۸ وات).

بررسی تأثیر pH بر روی فرآیندهای فتوکاتالیستی به دلیل نقش متعدد آن در واکنش‌های الکترواستاتیکی بین سطوح ذرات نیمه رسانا، مولکول‌های حلال و ماده حل شده و رادیکال‌های تولید شده باردار در طول انجام واکنش بسیار مشکل است. پس نمی‌توان اثر pH را به صورت کلی بیان نمود و این عامل را برای هر نوع آلاینده در آزمایشگاه بایستی آزمایش نمود و یا از مراجع موجود با توجه به شرایط عملیاتی مورد نظر pH بهینه را یافت [۲۰]. فاضلاب حاوی آلاینده BR46 دارای مقادیر بسیار گسترده‌ای از pH است. تغییر pH محلول، منجر به شارژ مثبت یا منفی نانو ذرات اکسید زیرکونیم-کربن شده که در نتیجه بر عملکرد تجزیه‌ای نانو ذرات تأثیرگذار است. بنابراین در این تحقیق با بررسی محدوده مختلف pH (شکل ۷) مشخص است که با افزایش pH به ۱۱، راندمان حذف فتوکاتالیستی آلاینده BR46 به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. همانطور که در روابط زیر مشاهده می‌شود در مقادیر pH بازی، رفتار نانو ذرات زیرکونیا متفاوت از مقادیر اسیدی pH است. هنگامی که نانو ذرات زیرکونیا در معرض فوتون‌های با انرژی حفره خالی قرار می‌گیرند، جفت‌های الکترونی بوجود می‌آید. در pH خنثی و قلیایی، الکترون‌های آزاد شده توانایی واکنش با اتم اکسیژن (به عنوان گیرنده الکترون) را داشته که در نتیجه اتم اکسیژن از فرم O_2 به فرم O_2^- تبدیل می‌گردد. حفره الکترونی بوجود آمده از مولکول‌های ماده آلی یک الکترون جدا نموده و آن را به فرم R^+ تبدیل می‌نماید و یا با مولکول H_2O یا OH^- موجود واکنش داده و تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل (OH^\bullet) می‌نماید که در نتیجه منجر به تجزیه ماده آلی می‌گردد (روابط ۸-۳). در مقادیر pH اسیدی (رابطه ۹)، نانو ذرات زیرکونیا به دلیل از دست دادن اکسیژن خود (در واکنش با یون H^+)، در آب محلول شده و در نهایت خاصیت فتوکاتالیستی خود را از دست می‌دهد.



با توجه به نتایج نشان داده شده که در شکل ۷ میزان تجزیه فتوکاتالیستی BR46 در pH بازی به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد. پیش از این نیز Khataee در سال ۲۰۰۹ به نتیجه مشابهی دست یافت. وی بیشترین راندمان برای فرآیند حذف فتوکاتالیستی رنگزای آزوی RB19 را با استفاده از TiO_2 در $pH=11/14$ مشاهده کرد [۱۵]. همچنین Khaksar و همکاران در سال ۲۰۱۵ بیشترین درصد تخریب رنگ کاتیونی متیلن بلو با استفاده از نانوذرات زیرکونیای غنی شده با منگنز را در $pH=9$ بدست آوردند [۲۱].

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش تخریب مواد رنگزای آزو BR46 با فرآیند فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید زیرکونیا-کربن فعال بررسی می‌گردد. مشخصات فیزیکی نانو ذرات ZrO_2-C با استفاده از SEM و XRD تعیین می‌شوند. تصویر SEM نشان می‌دهد که نانو ذرات دارای تخلخل مطلوب بوده و دارای ابعاد کمتر از ۴۰ نانومتر می‌باشد. الگوی XRD بیانگر خالص بودن نانو ذرات مذکور بوده و اندازه نانوذرات کریستالی آن توسط فرمول شرر در حدود ۱۳ نانومتر محاسبه گردید. اثر غلظت اولیه آلاینده در تجزیه فتوکاتالیستی نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه BR46 از ۵ تا ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، میزان تجزیه فتوکاتالیستی کاهش می‌یابد. این موضوع به علت جذب بیشتر نور UV در غلظت‌های خیلی زیاد می‌باشد و در نتیجه محلول مانند یک فیلتر داخلی موثر عمل کرده که تحت این شرایط بخش کوچک تری از فوتون‌ها به نیمه رسانا رسیده و متعاقباً راندمان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و سرعت تخریب کاهش می‌یابد [۱۶]. همچنین قابلیت اجرای معادله L-H برای رنگزایی BR46 در غلظت‌های زیاد تا محدوده ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر نشان داده شده و مقدار $k_f = 1/135$ (mg/L min) و $k_e = 0.124$ (L/mg) بدست می‌آید. مشخص شده است که با بالا رفتن غلظت نانوکاتالیزور بارگذاری شده در محلول رنگزا میزان تخریب پساب افزایش می‌یابد ولی به سبب تجمع ذرات نانو اکسید زیرکونیا-کربن در غلظت‌های بالای ۱۵ mg/L، کاهش تخریب فتوکاتالیستی رخ می‌دهد. با توجه به نتایج بدست آمده مشخص شده که درصد تخریب پساب با توان مصرفی لامپ UV نسبت خطی دارد. افزایش توان لامپ UV انرژی بیشتری برای نانو ذرات به منظور تولید زوج حفره - الکترون فراهم کرده و به این دلیل، در توان‌های بالا از لامپ UV میزان حذف افزایش می‌یابد. بعلاوه نتایج نشان داده که pH نقش مهمی در میزان حذف آلاینده BR46 دارد، بطوریکه تخریب فتوکاتالیستی این آلاینده کاتیونی در pH بازی راندمان بمراتب بالاتری نسبت به pH خنثی و اسیدی دارا است. به طور کلی نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که نانو ذرات ZrO_2-C کارایی بالایی در تخریب رنگزای کاتیونی BR46 داشته و می‌توان از آن به عنوان یک گزینه کارآمد برای تصفیه پساب‌های رنگی و تخریب آلاینده‌های زیست محیطی استفاده کرد.

۵- منابع

- [1] H. Sudrajat, S. Babel, H. Sakai, S. Takizawa, *J. Environ. Manage.* **165** (2016) 224.
- [2] J. W. Lee, S. P. Choi, R. Thiruvengatachari, W.G. Shim, H. Moon, *Dyes Pigm.* **69** (2006) 196.
- [3] B.Gözmen, M.Turabik, A.Hesenov, *J. Hazard. Mater.* **164** (2009) 1487,.
- [4] M. G. Alalm, S.Ookawara, D.Fukushi, A.Sato, A.Tawfik, *J. Hazard. Mater.* **302** (2016) 225.
- [5] J. A. Navio, M. C. Hidalgo, G. Colon, S. G. Botta, M. I. Litter, *Langmuir.* **17** (2001) 202.
- [6] S. G. Botta, J. A. Navio, M. C. Hidalgo, G. M. Restrepo,; M. I. Litter, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **129** (1999) 89.
- [7] T. Sreethawong, S. Ngamsinlapasathian, S. Yoshikawa, *Chem. Eng. J.* **228** (2013) 256.

- [8] A. B. Nawale, N. S. Kanhe, S. V. Bhoraskar, V. L. Mathe, A. K. Das, *Mater. Res. Bulletin*. **47** (2012) 3432.
- [9] J. Zhao, X. Wang, L. Zhang, X. Hou, Y. Li, C. Tang, *J. Hazard. Mater.* **188** (2011) 231.
- [10] W. Jiang, J. He, J. Zhong, J. Lu, S. Yuan, B. Liang, *Appl. Surf. Sci.* **307** (2014) 407.
- [11] Z. Shu, X. Jiao, D. Chen, *Cryst. Eng. Comm.* **15** (2013) 4288.
- [12] S. Chakrabarti and B. K. Dutta, *J. Hazard. Mater.* **112** (2004) 269.
- [13] N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, N. S. Tabrizi, *J. Colloid Interface Sci.* **295** (2006) 159.
- [14] F. Shahrezaei, Y. Mansouri, A. A. Lorestani Zinatizadeh, A. Akhbari, *Powder Technol.* **221** (2012) 203.
- [15] A. R. Khataee, *Environ. Technol.* **30** (2009) 1155.
- [16] N. Daneshvar, D. Salari, A. R. Khataee, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **157** (2003) 111.
- [۱۷] فیروزی، مهزاد؛ نوری، آریتا؛ نوزادگلی کند، احمد، *مجله شیمی کاربردی*، شماره ۴۲ (۱۳۹۶) ص ۲۳.
- [۱۸] امانی قدیم، علیرضا؛ سیددراجی، میر سعید؛ لطفی حیاتی، خلیل، *مجله شیمی کاربردی*، شماره ۴۴ (۱۳۹۶) ص ۵۵.
- [19] A. R. Khataee and H. R. Khataee, *J. Environ. Sci. Health B.* **43** (2008) 562.
- [20] M. H. Habibi and H. Vosooghian, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **174** (2005) 45.
- [21] M. Khaksar, M. Amini, D. M. Boghaei, K. H. Chae, S. Gautam, *Catal. Commun.* **72** (2015) 1.

