

بررسی عملکرد فرآیند سونوالکتروشیمی در تخریب رنگ بازیک زرد ۲۸ در حضور

نانوذرات تیتانیوم دی اکسید

علی اعتمادی فر^{۱*}، محمد دهقانی^۲، سعید جعفری^۳، نوید نصیری زاده^{۱،۲*}

^۱دانشکده مهندسی نساجی و پلیمر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یزد، یزد، ایران.

^۲باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یزد، یزد، ایران.

^۳انجمن علمی نانوتکنولوژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد یزد، یزد، ایران.

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۹/۰۸

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۸/۲۵

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۷/۲۷

چکیده

در این تحقیق، حذف رنگزای بازیک زرد ۲۸ با استفاده از روش اکسایش پیشرفته سونوالکتروشیمی در حضور نانوذرات تیتانیوم دی اکسید مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بهینه‌سازی شرایط تخریب رنگ از روش سطح پاسخ استفاده شده است. تاثیر عوامل مختلف نظیر مقدار ولتاژ اعمال شده، مقدار نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، زمان فرآیند و pH محلول به صورت همزمان بر میزان تخریب رنگ مورد ارزیابی قرار گرفته‌اند. با کمک این روش یک مدل ریاضی به منظور پیش‌بینی مقدار حذف رنگ با توجه به متغیرهای مستقل یاده شده، ارایه گردید. نتایج حاصل نشان داد که متغیر زمان بیشترین تاثیر را بر راندمان رنگبری داشته است. pH ولتاژ اعمال شده و مقدار نانوذرات تیتانیوم دی اکسید به ترتیب از جمله عوامل تاثیرگذار بعدی می‌باشد. در شرایط بهینه که شامل $pH=8$ ، زمان ۱۱۹ دقیقه، مقدار ولتاژ اعمال شده $1/1 V$ و $0/96 g/L$ نانوذرات تیتانیوم دی اکسید می‌باشد. نتایج حاصل نشان داد که روش سونوالکتروشیمی در حضور نانوذرات تیتانیوم دی اکسید کارایی بهتری در حذف رنگ نسبت به روش‌های دیگر نظیر سونوالکتروشیمی، سونوشیمی در حضور هیدروژن پروکسید، سونوشیمی در حضور هیدروژن پروکسید و نانوذرات تیتانیوم دی اکسید و الکتروشیمی در حضور نانوذرات تیتانیوم دی اکسید دارا می‌باشد.

واژگان کلیدی: تخریب رنگ، سونوالکتروشیمی، اکسایش پیشرفته، نانوذرات تیتانیوم دی اکسید.

۱- مقدمه

رنگ‌های نساجی از منابع مهم آلودگی محیط زیست معرفی شده‌اند. بیش از ۵۰ درصد رنگ مصرفی در فرآیندهای مختلف رنگرزی وارد فاضلاب می‌شوند؛ که علاوه بر تغییر رنگ آب، باعث جلوگیری از نفوذ نور به درون آب، اختلال در عمل فتوسنتز و همچنین به تخریب اکوسیستم آبی و برخی گونه‌های آبیان منجر می‌شوند [۱]. در سال‌های اخیر با تولید و استفاده روز افزون رنگ‌های سنتزی که نسبت به رنگ‌های طبیعی ساختار پیچیده‌تری دارند و از نظر شیمیایی بسیار پایدارترند، توجه بیشتری به آلودگی زیست محیطی آن‌ها معطوف شده است [۲].

* نویسنده مسئول: مربی دانشکده مهندس نساجی و پلیمر واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی

nasirizadeh@iauyazd.ac.ir

* نویسنده مسئول: استادیار دانشکده مهندس نساجی و پلیمر واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی

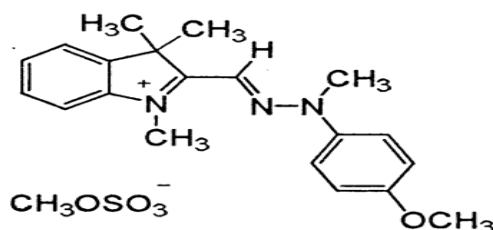
در میان رنگ‌های موجود در پساب نساجی، رنگ‌های آزو حدود ۷۰-۵۰٪ رنگ‌های مورد استفاده را تشکیل می‌دهند و جزء مواد آلی سخت تجزیه‌پذیر و پایدار محسوب می‌شوند. آزاد شدن این مواد در طبیعت، بزرگ‌ترین منبع آلودگی برای اکوسیستم‌های طبیعی است [۳]. بنابراین فاضلاب حاوی رنگ‌های سنتزی با ساختار آزو تهدیدی جدی برای محیط زیست به شمار می‌رود و از این‌رو حذف این دسته از آلاینده‌ها در بسیاری از تحقیقات مورد توجه قرار گرفته است [۴]. تاکنون از فرآیندهای متعددی مانند ترسیب، انعقاد شیمیایی، تبادل یونی، جذب سطحی، فرآیندهای غشایی، اکسایش شیمیایی و فرآیند تجزیه بیولوژیکی برای حذف رنگ از پساب استفاده شده است [۵-۸]. گرچه این روش‌ها مؤثر به نظر می‌رسند اما اغلب ناکافی و پرهزینه هستند. در دهه اخیر کاربرد فرآیندهای اکسایش پیشرفته به عنوان فناوری قابل قبول با کارایی مناسب همواره مورد توجه پژوهشگران و بهره‌برداران تصفیه‌خانه‌های آب و فاضلاب قرار گرفته است [۹]. روش‌هایی مانند فتوکاتالیست [۱۰]، الکترو انعقاد [۱۱]، فنتون [۱۲]، ازن‌زنی [۱۳]، فراصوت [۱۴] و الکتروشیمی [۱۵] از مشهورترین روش‌های اکسایش پیشرفته می‌باشند. اساس این فرآیندها تولید گونه‌های بسیار واکنش‌پذیر مانند رادیکال هیدروکسیل بوده که طیف گسترده‌ای از آلاینده‌های آلی را به سرعت و به شکل غیر انتخابی تجزیه می‌کنند [۱۶]. در برخی موارد به منظور افزایش کارایی فرآیندهای اکسایش پیشرفته می‌توان این گونه فرآیندها را با ترکیب کردن با یکدیگر و نیز افزودن مواد شیمیایی مانند ذرات نانو مقیاس انجام داد و کارایی فرآیند را بهبود بخشید. به عنوان مثال در فرآیند فراصوت (سونوشیمی) حضور ذرات سیلیکا، کربن فعال، آلومینای فعال، اکسید مس، روی و تیتانیوم باعث افزایش اثر کاویتاسیون (حفره‌زایی) و در نتیجه کارایی روش می‌شود [۱۶ و ۱۷]. حضور ذرات جامد در طول فرایند کاویتاسیون سرعت تجزیه مولکول‌های آلی را بهبود می‌بخشد. این ذرات، هسته‌های اضافی را برای کاویتاسیون فراهم می‌کند؛ که دلیل افزایش تعداد برخوردها در کاویتاسیون به شمار می‌رود. نانو ذرات با اندازه کوچک‌تر از حباب‌های کاویتاسیون، می‌توانند به راحتی وارد منطقه بین حباب‌ها و آب شوند و به عنوان یک حامل و انتقال‌دهنده، آلاینده را با حباب‌ها تماس دهند، به خصوص برای آلاینده‌های آبدوست و غیر فرار این کار مناسب‌تر می‌باشد [۱۸ و ۱۹].

استفاده از نانوکاتالیست‌های ناهمگن نظیر TiO_2 در فرآیندهای اکسایش پیشرفته بسیار مورد توجه هستند [۲۰]. مهم‌ترین مزیت نانوذرات TiO_2 این است که در شرایط عادی دارای قدرت تخریب‌کنندگی بالایی است و باعث تبدیل مواد آلی به گاز CO_2 می‌گردد. این کاتالیست، قابل دسترس بوده، سمی نمی‌باشد و پایداری شیمیایی بالایی دارد [۲۱]. در این پژوهش شرایط تخریب رنگ بازیک زرد ۲۸ (BY28) با استفاده از سیستم ترکیبی سونوالکتروشیمی در حضور نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور تعیین شرایط بهینه، اثر عوامل مختلف نظیر مقدار نانوکاتالیست، pH اولیه، زمان و ولتاژ اعمالی با کمک روش سطح پاسخ مطالعه شده‌اند.

۲- روش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاهها

نانوذرات (P25) TiO_2 با قطر تقریبی ۵۰ nm از شرکت US Research Nanomaterial خریداری شد. سدیم هیدروکسید و فسفریک اسید محصول شرکت مرک آلمان می باشد. رنگ بازیگ زرد ۲۸ (BY28) از شرکت Dyestuffs تهیه شده که ساختار مولکولی این رنگ در شکل ۱ آورده شده است.



شکل ۱- ساختار شیمیایی BY28

برای تعیین جذب نمونه‌ها از اسپکتروفتومتر Varian مدل Carry 100، به منظور تنظیم pH محلول از pH متر دیجیتالی ساخت شرکت متروهم سوئیس مدل ۸۲۷ استفاده شد. حمام فراصوت E Euronda S.P.A مدل 4D از شرکت Vicenza به منظور انجام آزمایش سونوشیمی استفاده گردید. همچنین به منظور انجام آزمایش‌های تخریب الکتروشیمیایی از دستگاه تخریب الکترودی Electro Analyzer System مدل Sama۵۰۰ ساخت مرکز تحقیقات سما (sama) مدل ۲/۰۱ ساخت ایران به همراه یک سل سه‌الکترودی شامل الکترود کار ذغال کربن (جهت کولومتری با پتانسیل ثابت)، یک الکترود کمکی پلاتین صفحه‌ای cm^2 و یک الکترود کالومل اشباع شده به عنوان الکترود مرجع استفاده گردید. این الکترودها از شرکت آذرالکترو ارومیه تهیه شده‌اند.

۲-۲- روش انجام کار

در این پژوهش، به منظور بهینه‌سازی و بررسی تاثیر متغیرهای مستقل شامل زمان (۱۲۰ min - ۵)، pH محلول (۱۱-۲)، ولتاژ اعمال شده (۱/۱ V - ۰/۲) و میزان نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید (۱ g/L - ۰/۰۱) بر میزان رنگبری (%) از محلول‌های رنگی حاوی BY28 به عنوان متغیر وابسته از نرم‌افزار طراحی آزمون (Design-Expert version 8)، روش سطح پاسخ استفاده گردید. به منظور طراحی آزمون، متغیرهای یاد شده به نرم‌افزار معرفی شده و نرم افزار بر اساس روش طراحی مرکب مرکزی، ۳۰ آزمون طراحی شده پیشنهاد نمود. آزمون‌ها در جدول ۱ به همراه پاسخ نشان داده شده است.

جدول ۱- شرایط تخریب رنگ بازیگ زرد ۲۸ براساس طراحی مرکب مرکزی و نتایج آن

| تخریب رنگ (%) | ولتاژ اعمال شده (V) | زمان (min) | مقدار تیتانیوم دی اکسید (g/L) | pH محلول رنگی | ترتیب آزمون |
|---------------|---------------------|------------|-------------------------------|---------------|-------------|
| ۳۲/۵ | ۰/۸۷۵ | ۳۳/۷۵ | ۰/۳۲۵ | ۸ | ۱ |
| ۳۷ | ۰/۶۵۰ | ۶۲/۵ | ۰/۵۵۰ | ۶ | ۲ |
| ۹۰ | ۰/۶۵۰ | ۶۲/۵ | ۰/۵۵۰ | ۱۰ | ۳ |
| ۵۵ | ۰/۶۵۰ | ۶۲/۵ | ۰/۰۱ | ۶ | ۴ |
| ۵ | ۰/۶۵۰ | ۵ | ۰/۵۵۰ | ۶ | ۵ |
| ۲۴ | ۰/۲۰۰ | ۶۲/۵ | ۰/۵۵۰ | ۶ | ۶ |
| ۳۷ | ۰/۶۵۰ | ۶۲/۵ | ۰/۵۵۰ | ۶ | ۷ |
| ۷۱ | ۰/۴۲۵ | ۹۱/۲۵ | ۰/۷۷۵ | ۸ | ۸ |
| ۱۷ | ۰/۴۲۵ | ۳۳/۷۵ | ۰/۷۷۵ | ۸ | ۹ |
| ۳۲ | ۰/۶۵۰ | ۶۲/۵ | ۰/۵۵۰ | ۶ | ۱۰ |
| ۳۳ | ۰/۶۵۰ | ۶۲/۵ | ۰/۵۵۰ | ۶ | ۱۱ |
| ۳۴ | ۰/۸۷۵ | ۳۳/۷۵ | ۰/۷۷۵ | ۴ | ۱۲ |
| ۴۲ | ۰/۸۷۵ | ۹۱/۲۵ | ۰/۷۷۵ | ۸ | ۱۳ |
| ۲۴ | ۰/۴۲۵ | ۳۳/۷۵ | ۰/۳۲۵ | ۸ | ۱۴ |
| ۷۸ | ۰/۶۵۰ | ۶۲/۵ | ۰/۵۵۰ | ۲ | ۱۵ |
| ۶۱ | ۰/۸۷۵ | ۹۱/۲۵ | ۰/۳۲۵ | ۸ | ۱۶ |
| ۴۹ | ۰/۴۲۵ | ۹۱/۲۵ | ۰/۷۷۵ | ۴ | ۱۷ |
| ۲۲ | ۰/۴۲۵ | ۳۳/۷۵ | ۰/۳۲۵ | ۴ | ۱۸ |
| ۳۷ | ۰/۶۵۰ | ۹۱/۲۵ | ۰/۵۵۰ | ۶ | ۱۹ |
| ۴۲ | ۰/۸۷۵ | ۹۱/۲۵ | ۰/۳۲۵ | ۴ | ۲۰ |
| ۳۱ | ۰/۶۵۰ | ۹۱/۲۵ | ۰/۵۵۰ | ۶ | ۲۱ |
| ۵۳ | ۰/۴۲۵ | ۹۱/۲۵ | ۰/۳۲۵ | ۴ | ۲۲ |
| ۲۱ | ۰/۶۵۰ | ۱۲۰ | ۰/۵۵۰ | ۶ | ۲۳ |
| ۳۳ | ۰/۸۷۵ | ۳۳/۷۵ | ۰/۳۲۵ | ۴ | ۲۴ |
| ۴۹ | ۰/۶۵۰ | ۶۲/۵ | ۱ | ۶ | ۲۵ |
| ۴۵ | ۰/۸۷۵ | ۹۱/۲۵ | ۰/۷۷۵ | ۴ | ۲۶ |
| ۳۲ | ۰/۸۷۵ | ۳۳/۷۵ | ۰/۷۷۵ | ۸ | ۲۷ |
| ۲۵ | ۰/۴۲۵ | ۳۳/۷۵ | ۰/۷۷۵ | ۴ | ۲۸ |
| ۳۵ | ۱/۱ | ۶۲/۵ | ۰/۵۵۰ | ۶ | ۲۹ |
| ۵۶ | ۰/۴۲۵ | ۹۱/۲۵ | ۰/۳۲۵ | ۸ | ۳۰ |

در شرایط بهینه روند آزمایش به این صورت انجام شد که در ابتدا به یک بالن ژوژه‌ی ۵۰ mL، ۷/۰ mL از محلول BY28 با غلظت ۱/۰ g/L و سپس ۵/۰ mL محلول بافر فسفات ۰/۱ M با pH=۸/۰ اضافه گردید، سپس با آب مقطر به حجم رسانده شد. محلول رنگی مورد بررسی به درون سل الکتروشیمیایی منتقل و پس از اضافه کردن ۰/۰۴۸ g نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید در داخل حمام فراصوت قرار گرفته، سپس اختلاف پتانسیل ۱/۱ V به الکتروود کار اعمال شد و این فرآیند به مدت ۱۱۹ min ادامه یافت. پس از پایان فرآیند به منظور جداسازی نانوذرات از محلول، بخشی از محلول با دستگاه سانتریفیوژ با سرعت چرخش

RPM ۴۰۰۰ به مدت ۲۰ دقیقه منتقل گردید و پس از جداسازی نانوذرات، جذب محلول رنگی در طوج موج $\lambda_{\max} = 410 \text{ nm}$ مربوط به (BY28) قرائت گردید. درصد رنگبری براساس اختلاف میزان جذب محلول رنگی اولیه و محلول رنگی که در فرآیند رنگبری شرکت نموده، طبق معادله‌ی (۱) محاسبه گردید:

$$100 \cdot \% \text{ رنگبری} = (1 - A/A_0) \quad (1)$$

در این معادله A_0 بیانگر جذب اولیه‌ی محلول رنگی بدون اعمال فرآیند و A نشان‌دهنده‌ی جذب محلول رنگی بعد از فرآیند رنگبری با روش سونوالکتروشیمی می‌باشد.

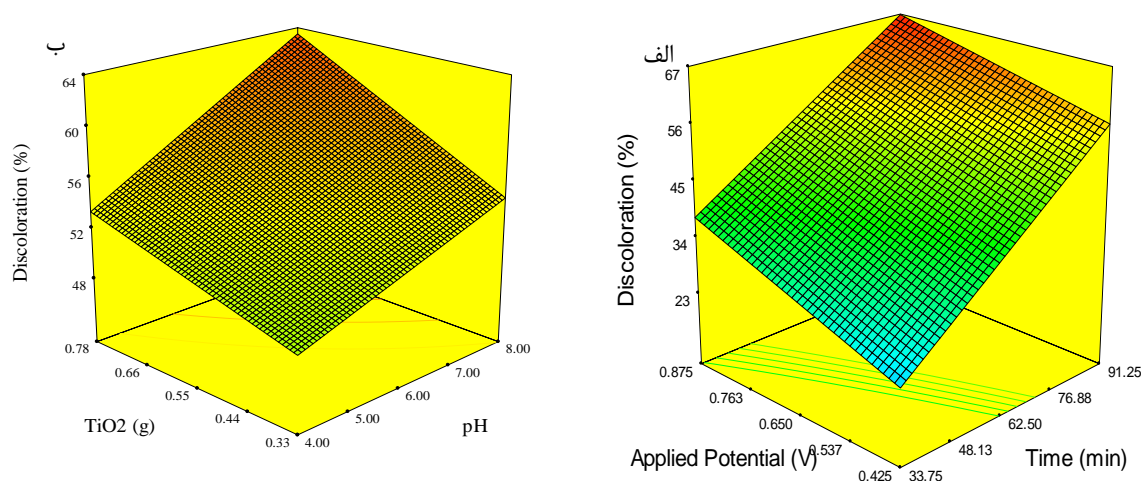
۳- بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- تاثیر همزمان عوامل مورد مطالعه بر میزان رنگبری BY28 به روش طراحی مرکب مرکزی

به منظور بررسی تاثیر عوامل مختلف بر رنگبری از محلول‌های رنگی حاوی (BY28) با روش سونوالکتروشیمی و در حضور نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید به واسطه‌ی اعمال متغیرهای مستقل، نمودارهای سطح پاسخ رسم شده‌اند؛ که در شکل ۲ نمایش داده شده است. این شکل‌ها تأثیر برهم‌کنش‌های میان دو عامل از چهار عامل مورد بررسی بر راندمان رنگبری (BY28) را درحالی که دو متغیر دیگر ثابت در نظر گرفته شده باشند، را نشان می‌دهند.

شکل (۲ - الف) درصد رنگبری را به‌عنوان تابعی از pH (۸/۰ - ۴/۰) و مقدار نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید (۰/۷۵ g/L) - (۰/۳۳) در شرایط استفاده از مقدار ثابت ولتاژ اعمال شده ۰/۸۸ V و زمان ۸۵ min نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود هر دو عامل pH و مقدار نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید تاثیر معناداری بر میزان رنگبری از محلول رنگی داشته‌اند. در این نمودار با افزایش pH از ۴/۰ تا ۸/۰، میزان رنگبری بیشتر شده است. اما درشرایطی که از مقادیر بالای نانوکاتالیست استفاده شده، میزان رنگبری بیشتر می‌باشد. در سوی دیگر نمودار تاثیر افزودن مقدار نانوذرات مشاهده می‌گردد؛ همانطور که دیده می‌شود، در تمامی بازه‌های pH همراه با افزایش میزان نانوذرات، درصد رنگبری با شیب ثابتی افزایش می‌یابد. اما در شرایط قلیایی ملایم (pH = ۸/۰) میزان حذف رنگ همراه با افزایش میزان نانوذرات با شیب بیشتری افزایش می‌یابد. می‌توان این‌گونه بیان نمود که در شرایط قلیایی و با افزایش pH محلول، رفته‌رفته بر غلظت آنیون هیدروکسیل (OH^-) در محیط افزوده خواهد شد، این گروه‌های آنیونی به رادیکال هیدروکسیل OH^\bullet تبدیل شده و به ساختار رنگ حمله می‌کنند [۱۶]. از سوی دیگر نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید نیز در اثر اعمال ولتاژ فعال شده و به ساختار مولکولی آب حمله کرده و باعث ایجاد رادیکال هیدروکسیل خواهند شد، بدیهی است هر چه میزان نانوذرات بیشتر باشد، راندمان این عمل بیشتر خواهد بود [۲۲ و ۲۳]. در شکل (۲ - ب) تاثیر تغییرات همزمان ولتاژ (۰/۸۷۵ V - ۰/۴۲۵) و زمان (۹۱/۲۵ min - ۳۳/۷۵) بر درصد رنگبری در شرایط ثابت بودن مقدار نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید (۰/۷۷ g/L) و pH محلول برابر ۸/۰ نشان داده شده است. در

این شکل می‌توان دید که با افزایش مقدار ولتاژ اعمالی به محلول حاوی رنگ بازیگ میزان حذف رنگ نیز بیشتر می‌شود. همچنین ملاحظه می‌گردد که با افزایش زمان فرآیند سونوالکتروشیمی و تماس با نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید روند رنگبری از محلول رو به افزایش است. با بررسی گزارش‌های مرتبط در این زمینه می‌توان این‌گونه بیان کرد که هر چه قدر زمان تماس با نانوذرات و فرآیند سونوالکتروشیمی افزایش یابد، تعداد مولکول‌های رنگ بیشتری در معرض عمل سونوالکتروشیمی و رادیکال‌های آزاد حاصل از این روش قرار می‌گیرند و در نتیجه، میزان تخریب مولکول‌های رنگ در بازه‌ی زمانی اعمال شده افزایش می‌یابد [۱۳، ۱۶ و ۱۷].



شکل ۲- نمودار سه بعدی تأثیر عوامل مختلف بر میزان رنگبری از پساب حاوی (BY28).

۲-۳- تجزیه و تحلیل آماری

آنالیز واریانس نتایج حاصل از آزمون‌های طراحی شده براساس روش سطح پاسخ به صورت درصد رنگبری از محلول‌های رنگی حاوی BY28 در جدول ۲ آورده شده است. مقدار F Value محاسبه شده (۹۳/۶۲) نشان می‌دهد که مدل ارزیابی شده برای پیش‌بینی و محاسبه رفتار رنگبری از پساب‌های حاوی رنگینه بازیگ با $p > F$ کوچکتر از 0.0001 معنادار می‌باشد. همچنین نتایج این جدول نشان می‌دهد که تمامی عوامل مورد بررسی یعنی pH (A)، زمان (B)، مقدار نانوذرات TiO_2 (C) و ولتاژ اعمال شده (D)، و نیز برهمکنش میان عوامل مختلف نظیر AB، AC، AD، BC، BD، CD از نظر آماری و در بازه‌های معرفی شده تأثیر معناداری بر میزان رنگبری از محلول‌های رنگی دارند. در میان عوامل یاد شده متغیر زمان بیشترین تأثیر را بر راندمان رنگبری داشته است. pH، ولتاژ اعمال شده و مقدار نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید به ترتیب از جمله عوامل تأثیرگذار در رده‌های بعدی می‌باشد. هرچه مقدار F-Value مربوط به متغیرها (ستون پنجم) بزرگتر باشد، به معنای تأثیرگذاری بیشتر خواهد بود [۲۴ و ۲۵]. براساس نتایج آزمون مشخص گردید که، مدل F با مقدار $F > 0.0001$ گواهی می‌دهد مدل ارزیابی شده قابل قبول می‌باشد. سازگاری مدل به‌وسیله ضریب همبستگی $R^2 = 0.9801$ تعیین شده است، به این اشاره دارد که تغییرات راندمان رنگبری به عنوان متغیر وابسته بیش از 98.01% به متغیرهای مستقل نسبت داده شده

بستگی داشته و تنها ۱/۰۹٪ از مجموع تغییرات به وسیله مدل نمی‌تواند توضیح داده شود. ضریب تعیین پیش‌بینی شده (Pred R²= ۰/۹۴۰۳) نشان‌دهنده موافقت با ضریب تعیین سازگار شده (Adj R²= ۰/۹۶۹۶) است، که ضریب آماری برای تایید سازگاری مدل می‌باشد. مقدار کم ضریب تغییرات (CV=۶/۳۳٪) نشان می‌دهد که رفتار آزمایش‌ها صحیح و قابل اعتماد است. مقدار "Adeq Precision" نسبت سیگنال به نویز (خطا) را اندازه می‌گیرد. نسبت ۳۸/۴۱ سیگنال مناسبی را نشان می‌دهد، این موضوع دلالت بر این دارد که مدل می‌تواند برای هدایت فضای طرح استفاده شود.

جدول ۲- آنالیز واریانس نتایج حاصل از بررسی تاثیر متغیرهای مستقل بر میزان رنگبری از محلول (BY28)

| منبع | مجموع مربعات | درجه آزادی | میانگین مربعات | F VALUE | P-VALUE PROB > F |
|------------------------------------|--------------|------------|----------------|---------|------------------|
| مدل | ۶۲۱۲/۶۶ | ۱۰ | ۶۲۱/۲۷ | ۹۳/۶۲ | ۰/۰۰۰۱< |
| A - pH محلول | ۲۸۹/۹۱ | ۱ | ۲۸۹/۹۱ | ۴۵/۰۴ | ۰/۰۰۰۱< |
| B- مقدار نانوذرات TiO ₂ | ۱۶/۹۳ | ۱ | ۱۶/۹۳ | ۲/۵۵ | ۰/۱۲۶ |
| C- زمان | ۵۳۸۶/۵۴ | ۱ | ۵۳۸۶/۵۴ | ۸۱۱/۶۷ | ۰/۰۰۰۱< |
| D- ولتاژ اعمال شده | ۳۴۲/۳۷ | ۱ | ۳۴۲/۳۷ | ۵۱/۵۹ | ۰/۰۰۰۱< |
| AB | ۱۸/۱۴ | ۱ | ۱۸/۱۴ | ۲/۷۳ | ۰/۱۱۴ |
| AC | ۲۴/۸۱ | ۱ | ۲۴/۸۱ | ۳/۷۴ | ۰/۰۶۸ |
| AD | ۳۱/۲۸ | ۱ | ۳۱/۲۸ | ۴/۷۱ | ۰/۰۴۲ |
| BC | ۴۹/۵۵ | ۱ | ۴۹/۵۵ | ۷/۴۷ | ۰/۰۱۳ |
| BD | ۲۵/۴۹ | ۱ | ۲۵/۴۹ | ۳/۸۴ | ۰/۰۶ |
| CD | ۱۸/۶۵ | ۱ | ۱۸/۶۵ | ۲/۸۱ | ۰/۱۱ |
| Residual | ۱۲۶/۰۹ | ۱۹ | ۶/۶۴ | | |
| Lack of Fit | ۱۰۴/۶۱ | ۱۴ | ۷/۴۷ | ۱/۷۴ | ۰/۲۸۱۴ |
| Pure Error | ۲۱/۴۸ | ۵ | ۴/۳۰ | | |
| Cor Total | ۶۳۳۸/۷۵ | ۲۹ | | | |

داده‌های تجربی برای طراحی مدل چند جمله‌ای درجه دو جهت پیش‌بینی مقدار رنگبری بیشتر با استفاده از عامل‌های

مؤثر بر رنگبری به کار گرفته شده‌اند؛ در معادله (۲) این مدل چند جمله‌ای آورده شده است.

$$D = +7.87 - (0.20 \times pH) - (43.67 \times TiO_2) + (0.60 \times Time) - (5.13 \times Applied Potential) + (2.36 \times pH \times TiO_2) - (0.02 \times pH \times Time) + (3.10 \times pH \times Applied Potential) + (0.27 \times TiO_2 \times Time) + (24.93 \times TiO_2 \times Applied Potential) - (0.16 \times Time \times Applied Potential)$$

معادله ۲

براساس مدل ارایه شده و شرایط بهینه تعیین شده توسط نرم افزار پیش بینی شد که حداکثر راندمان حذف رنگ ۹۸٪ در

شرایط pH=۸، زمان ۱۱۹ دقیقه، مقدار ولتاژ اعمال شده ۱/۱ V و ۰/۹۶ g/L نانوذرات تیتانیوم دی اکسید می‌تواند به دست

آید. آزمایشی براساس شرایط بهینه ترتیب داده شد تا صحت مدل بررسی و تایید شود، سه مرتبه این آزمایش تکرار گردید و

راندمان حذف رنگ ۹۴، ۹۵ و ۹۷٪ حاصل شد. مقدار میانگین آن برابر ۹۵٪ است که اختلاف چندانی با مقدار پیش بینی شده مدل یعنی ۹۸٪ نداشته و از دیدگاه آماری مدل ارایه شده مورد تایید قرار گرفت.

۳-۳- مقایسه عملکرد روش‌های سونوشیمی، الکتروشیمی و سونوالکتروشیمی در تخریب رنگ بازیک زرد ۲۸

به منظور مقایسه عملکرد روش‌های مختلف جهت رنگبری رنگ BY28، آزمایش‌هایی برای رنگبری از محلول‌های حاوی ۰/۰۷ g/L رنگ BY28 با روش‌های مختلف شامل سونوالکتروشیمی در حضور نانوذرات TiO_2 ، سونوالکتروشیمی (بدون استفاده از نانوذرات TiO_2)، الکتروشیمی در حضور نانوذرات TiO_2 ، سونوشیمی در حضور نانوذرات TiO_2 ، سونوشیمی در حضور هیدروژن پروکسید (با غلظت ۳/۵ M) و سونوشیمی به همراه هیدروژن پروکسید و نانوذرات TiO_2 در طی زمان ثابت ۱۲۰ دقیقه و غلظت محلول رنگی یکسان (۰/۰۵ g/L) برای تمامی آزمایش‌ها طراحی و صورت گرفت. شرایط آزمایش‌ها در جدول ۳ آورده شده و نتایج این مقایسه نیز در شکل ۳ نشان داده شده است. بیشترین میزان رنگبری در شرایط استفاده از سونوالکتروشیمی در حضور نانوذرات TiO_2 (۹۵٪) حاصل شده است و کمترین میزان رنگبری نیز مربوط به روش الکتروشیمی در حضور نانوذرات TiO_2 (۱۲٪) می‌باشد. تفاوت فاحش در این دو روش به دلیل استفاده از فرآیند سونوشیمی است. فرآیند سونوشیمی نقش چشم‌گیری در افزایش راندمان رنگبری نسبت به روش الکتروشیمی داشته است. براساس گزارش‌های موجود، امواج فراصوت در محیط آبی با فرآیند حفره‌زایی منجر به تولید H_2O_2 می‌شوند [۱۶]. در اثر حضور نانوذرات TiO_2 پیوند پراکسی -O-O- راحت‌تر شکسته می‌شود. به عبارت دیگر، نانوذرات TiO_2 شکست پیوند پراکسی را تسریع می‌نمایند، در نتیجه رادیکال‌های OH به عنوان مهمترین عامل تخریب رنگ با راندمان بیشتری در محیط عمل ایجاد شده؛ بازده فرآیند افزایش می‌یابد. از طرفی در تعدادی از مقالات اشاره شده که در پیرامون نانوذرات TiO_2 تشکیل حباب‌های فرآیند سونوشیمی تقویت شده و در نتیجه تشکیل حباب‌ها افزایش می‌یابد [۲۶ و ۲۷].

از طرفی یکی از عوامل کاهش کارایی فرآیندهای الکتروشیمیایی آلودگی سطح الکترودها با گذشت زمان می‌باشد. در حقیقت تشکیل و تثبیت گونه‌های آلاینده در سطح الکترودها از بازدهی روش می‌کاهد. حضور امواج فراصوت در طی فرآیندهای الکتروشیمیایی به واسطه تمیز نمودن دائمی سطح الکترودها از تشکیل گونه‌های آلاینده جلوگیری نموده و به عبارتی سطح الکترودها را تازه و تمیز می‌نماید [۱۶]. از سوی دیگر حضور امواج فراصوت با ایجاد تلاطم در سیستم به انتقال سریع مولکول‌ها و یون‌ها کمک نموده، باعث افزایش کارایی و تخریب مولکول‌های رنگ می‌گردد [۱۹].

راندمان رنگبری ۵۴٪ با گذشت مدت زمان ۱۲۰ دقیقه با روش سونوالکتروشیمی بدون استفاده از نانوذرات TiO_2 حاصل شده، این در حالی است که در اثر حضور نانوذرات مذکور راندمان سیستم تا حدود ۹۵٪ افزایش یافته است. این دو آزمایش تفاوت حضور نانو ذرات تیتانیوم دی‌اکسید را در فرآیند تخریب رنگ نشان می‌دهد. در حقیقت افزودن نانوذرات موجب افزایش راندمان به میزان تقریباً ۴۰٪ شده است. براساس گزارش‌های منتشر شده تیتانیوم دی‌اکسید به عنوان یک کاتالیست و ایجاد

کننده رادیکال در محیط شناخته شده است. در واقع نانوذرات تیتانیوم دی اکسید در طی فرآیند سونوشیمی موجب تخریب هیدروژن پروکسید ایجاد شده در اثر فراصوت و ایجاد رادیکال هیدروکسیل می شود [۲۸ و ۲۹].

جدول ۳- شرایط رنگبری BY28 براساس روش های مختلف الکتروشیمی، سونوشیمی و سونوالکتروشیمی

| غلظت هیدروژن پروکسید (M) | ولتاژ اعمالی (V) | مقدار نانوذرات تیتانیوم دی اکسید (g/L) | pH محلول | زمان (min) | غلظت رنگ (g/L) | روش رنگبری |
|--------------------------|------------------|--|----------|------------|----------------|---|
| - | ۱/۱ | ۰/۹۶ | ۸ | ۱۲۰ | ۰/۰۵ | سونو الکتروشیمی در حضور نانوذرات تیتانیوم دی اکسید |
| - | ۱/۱ | - | ۸ | ۱۲۰ | ۰/۰۵ | سونوالکتروشیمی |
| - | ۱/۱ | ۰/۹۶ | ۸ | ۱۲۰ | ۰/۰۵ | الکتروشیمی در حضور نانوذرات تیتانیوم دی اکسید |
| - | - | ۰/۹۶ | ۸ | ۱۲۰ | ۰/۰۵ | سونوشیمی در حضور نانوذرات تیتانیوم دی اکسید |
| ۳/۵ | - | ۰/۹۶ | ۸ | ۱۲۰ | ۰/۰۵ | سونوشیمی در حضور هیدروژن پروکسید |
| ۳/۵ | - | ۰/۹۶ | ۸ | ۱۲۰ | ۰/۰۵ | سونوشیمی در حضور هیدروژن پروکسید و نانوذرات تیتانیوم دی اکسید |

سونوشیمی اساساً مبتنی بر حفره سازی صوتی است که شامل شکل گیری، رشد و فروپاشی حباب ها در مایع می باشد. در هنگام تابش امواج فراصوت بر آب مقادیر ناچیزی از رادیکال های H^{\bullet} و OH^{\bullet} در حباب به وجود آمده که درگیر واکنش های متنوع دیگری از جمله تولید H_2O_2 می شوند. گونه شدیداً اکسندهی OH^{\bullet} یا با گونه های ملایم دیگر در حباب وارد واکنش شده و یا بداخل محلول می روند که در آن جا تنها به صورت حد واسط یافت می شوند [۱۶ و ۲۶]. هر جز شیمیایی حل شده در آب می تواند با هیدروژن پروکسید حاصل از این روش وارد واکنش شود. روند تجزیه ی آب و شرکت کردن مولکول های ایجاد شده در ادامه آمده است.

یکی از مواردی که تشکیل حباب ها را تسریع و تقویت می نماید، حضور نانوذراتی نظیر TiO_2 می باشد [۲۲]. از طرفی TiO_2 می تواند پیوند O-O هیدروژن پروکسید موجود در محیط را شکسته و آن را به رادیکال هیدروکسیل تبدیل نماید. علاوه بر این حضور امواج فراصوت از تجمع نانوذرات جلوگیری نموده، اندازه آن ها را در محلول آبی حفظ می نماید. در حقیقت چنین فرآیندی باعث افزایش سطح ویژه نانوذرات بهبود عملکرد نقش نانوذرات در فرآیند تخریب رنگ می گردد [۲۲، ۲۶ و ۲۸].

در روش سونوشیمی در حضور نانوذرات راندمان ۶۰٪ تخریب رنگ پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه مشاهده می شود. با مقایسه این روش با روش سونوالکتروشیمی در حضور نانوذرات، تاثیر روش الکتروشیمی در هر دو روش مشاهده می شود. می توان به وضوح دید که حضور یا عدم حضور فرآیند الکتروشیمی حدود ۳۵٪ در راندمان تخریب رنگ نقش داشته است. این نقش فرآیند الکتروشیمیایی را می توان علاوه بر اکسایش ترکیب رنگی در سطح الکتروود به اکسایش آب در سطح الکتروود و تولید

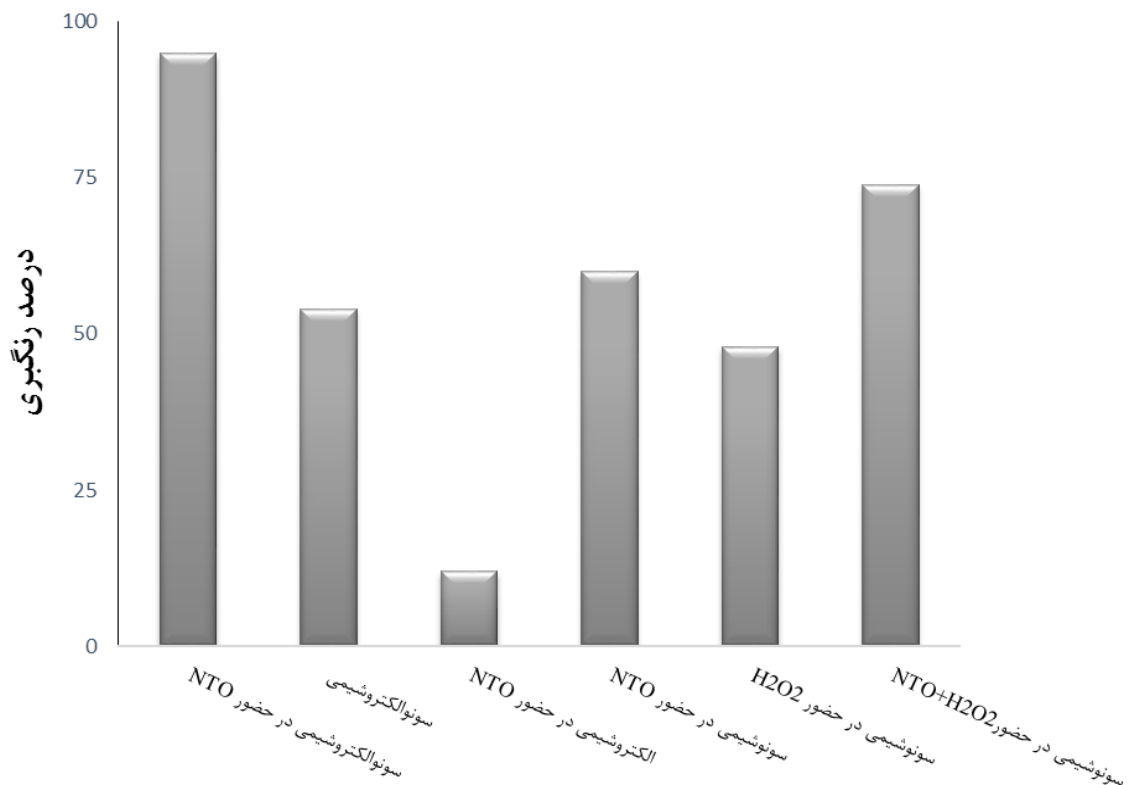
هیدروژن پروکسید نسبت داد [۲۹ و ۳۰]. در حقیقت اعمال پتانسیل V ۱/۱ منجر به افزایش تشکیل هیدروژن پروکسید، رادیکال‌ها و راندمان تخریب رنگ می‌گردد.

با بررسی دو روش الکتروشیمی و سونوشیمی می‌توان گفت که فرآیندهای الکتروشیمی یا سونوشیمی در حضور نانوذرات توانایی تخریب رنگ را تا حدود ۵۰٪ دارند، و تاثیر ترکیب این دو فرآیند با یکدیگر در حذف رنگ به عنوان روش سونوالکتروشیمی در حضور نانوذرات کارآمدتر می‌باشد.

روش سونوشیمی در حضور هیدروژن پروکسید یک روش معمول برای حذف رنگ از پساب می‌باشد [۳۱]. حداکثر راندمان ۷۷٪ رنگیری در زمان ۱۲۰ دقیقه به کمک هیدروژن پروکسید حاصل شده است. در روش سونوشیمی با هیدروژن پروکسید، H_2O_2 به محیط عمل اضافه می‌گردد، این در حالی است که در طی فرآیند الکتروشیمیایی، H_2O_2 در محیط عمل تولید شده و سریع به مصرف می‌رسد. حضور H_2O_2 چه به صورت اضافه شده به محیط یا تولید شده در سطح الکتروود، هر دو تخریب مولکول رنگ را تسریع نموده، باعث افزایش راندمان عمل می‌شوند. این در حالی است که در روش سونوشیمی H_2O_2 به مقدار قالب توجهی به محیط عمل اضافه شده و به طور حتم، این روش پیشنهادی به دلیل باقی ماندن H_2O_2 اضافی در محیط عمل، دوستدار محیط زیست نبوده؛ چراکه H_2O_2 اضافی یک عامل اکسنده قوی است و جز موارد مخرب محیط زیست محسوب می‌گردد. این در حالی است که با روش الکتروشیمیایی، H_2O_2 تولیدی به رادیکال OH^\bullet تبدیل شده و در جهت تخریب رنگ مصرف می‌گردد [۱۶ و ۳۲].

در روش سونوشیمی، هیدروژن پروکسید به رادیکال‌های هیدروکسیل شکسته شده و این رادیکال‌های آزاد به گروه‌های رنگساز هجوم آورده و موجب شکسته شدن این گروه‌ها می‌شوند. در روش سونوشیمی در حضور نانوذرات، این نانوذرات هستند که به دلیل امواج فراصوت، حفره‌سازی و انفجار حباب‌ها فعال شده به گونه‌ای که به هیدروژن پروکسید موجود در محلول برهم‌کنش داشته و آن‌ها را به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌نماید [۱۶، ۲۸ و ۲۹].

علاوه بر این، روش سونوالکتروشیمی در حضور نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید ۸۰٪ رنگیری در مدت زمان ۳۰ دقیقه به دست آمده است، حال آن‌که با روش سونوشیمی در حضور هیدروژن پروکسید ظرف مدت زمان ۱۰۰ دقیقه ۷۰٪ رنگیری حاصل شده است. می‌توان این‌گونه نتیجه گرفت که فرآیند سونوالکتروشیمی در تخریب BY28 به زمان کمتری نسبت به سایر روش‌ها برای رنگیری نیاز دارد. ضمن آن‌که مقادیر قابل توجهی هیدروژن پروکسید در محلول، خود می‌تواند به عنوان عامل آلوده‌کننده و زیان‌آور در فرآیندهای بعدی یا دفع پساب به محیط آسیب وارد نماید.



شکل ۳- مقایسه عملکرد روش‌های مورد مطالعه در حذف رنگ BY28 از محلول رنگی مطابق با شرایط بهینه $\text{pH}=8$ ، زمان ۱۱۹ دقیقه، مقدار ولتاژ اعمال شده $1/1 \text{ V}$ و $0/96 \text{ g/L}$ نانوذرات تیتانیوم دی اکسید (غلظت هیدروژن پروکسید در محلول $3/5 \text{ M}$ می‌باشد).

۴- نتیجه گیری

رنگ‌های از نوع آزو کاربرد وسیعی در صنعت نساجی دارند. این نوع رنگ‌ها به راحتی از پساب کارخانه‌های نساجی حذف نمی‌شود و ورود آن به محیط زیست می‌تواند عواقب جبران ناپذیری را به همراه داشته باشد. در این تحقیق مشخص گردید که ترکیب روش سونوشیمی- الکتروشیمی روشی مناسب برای رنگبری از محلول‌های حاوی رنگ بازیک زرد ۲۸ می‌باشد. نتایج بررسی‌ها نشان داد که عواملی نظیر pH محلول، زمان، مقدار نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید و ولتاژ اعمالی براساس مدل ریاضی ارایه شده تأثیری معنادار بر میزان رنگبری دارند. در شرایط بهینه شامل $\text{pH}=8/0$ ، زمان ۱۱۹ دقیقه، ولتاژ اعمالی $1/1 \text{ V}$ و $0/96 \text{ g/L}$ نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، مقدار 95% رنگبری به دست آمد، که از نظر آماری با مقدار رنگبری پیش‌بینی شده توسط مدل (98%) مورد تایید می‌باشد. راندمان رنگبری با روش سونوالکتروشیمی در حضور نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید در مقایسه با روش‌های دیگر، به دلیل اثرهم‌افزایی امواج فراصوت، اعمال اختلاف پتانسیل و حضور نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید در تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتر می‌باشد.

۵- تقدیر و تشکر

تحقیق فوق برگرفته از طرح پژوهشی "بهینه‌سازی شرایط رنگبری از پساب صنایع نساجی حاوی رنگینه‌های بازیگ با استفاده از روش پیشرفته سونوالکتروشیمی" بوده که با حمایت مالی دانشگاه آزاد اسلامی واحد یزد به اجرا در آمده است. بدینوسیله از آن واحد دانشگاهی تقدیر و تشکر به عمل می‌آید.

۶- مراجع

- [۱]. سیدی، سیده رضوانه؛ دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۲۱ (۱۳۹۰) ص ۶۱.
- [2]. R. Darvishi Cheshmeh Soltani, S. Jorfi, H. Ramezani, S. Purfadakari, *Ultrasonics Sonochemistry*, **28** (2016) 69.
- [3]. M. Roushani, M. Mavaei, H. R. Rajabi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **409** (2015) 102.
- [4]. R. L. Singh, P. K. Singh, R. P. Singh, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **104** (2015) 21.
- [5]. M. Rohani Moghadam, N. Nasirizadeh, Z. Dashti, E. Babanezhad, *International Journal of Industrial Chemistry*, **4** (2013) 19.
- [۶]. منصف خوشحساب، زهرا؛ گنبدی، کتابیون؛ دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۰ (۱۳۹۳) ص ۳۱.
- [۷]. نجاتی، کاملیا؛ رضوانی، ذوالفقار؛ جارالمسجد، نعیمه؛ ساعتی، مرضیه؛ دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۱ (۱۳۹۳) ص ۸۷.
- [۸]. عبدی، سارا؛ نصیری، مسعود؛ حسن خانی، محمد؛ دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۳ (۱۳۹۳) ص ۶۵.
- [۹]. رسولی فرد، محمد حسین؛ شاهقلی، مریم؛ قلم چی، لیلیا؛ دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۲ (۱۳۹۳) ص ۴۷.
- [۱۰]. شریفیات، سهام؛ ذوالقرنین، حسین؛ حمیدی فلاحی، عبدالقادر؛ دانشگاه سمنان، مجله علمی پژوهشی شیمی کاربردی، شماره ۳۳ (۱۳۹۳) ص ۱۰۳.
- [11]. A.R. Amani-Ghadim, S. Aber, A. Olad, H. Ashassi-Sorkhabi, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **64** (2013) 68.
- [12]. L.C. Almeida, B.F. Silva, M.V.B. Zanoni, *Chemosphere*, **136** (2015) 63.
- [13]. K. Zakaria, P. A. Christensen, *Electrochimica Acta*, **135** (2014) 11.
- [14]. S. Merouani, O. Hamdaoui, Z. Boutamine, Y. Rezgui, M. Guemini, *Ultrasonics Sonochemistry*, **28** (2016) 382.

- [15]. M. M. Aghayizadeh, N. Nasirizadeh, S. M. Bidoki, M. E. Yazdanshenas, *International Journal of Electrochemical Science*, **8** (2013) 8848.
- [16]. M. A. Radi, N. Nasirizadeh, M. Rohani-Moghadam, M. Dehghani, *Ultrasonics Sonochemistry*, **27** (2015) 609.
- [17]. B. Thokchom, K. Kim, J. Park, J. Khim, *Ultrasonics Sonochemistry*, **22** (2015) 429.
- [18]. N. Wang, P. Wang, *Chemical Engineering Journal*, **283** (2016) 193.
- [19]. B. Thokchom, A.B. Pandit, P. Qiu, B. Park, J. Choi, J. Khim, *Ultrasonics Sonochemistry*, **27** (2015) 210.
- [20]. A. Nazari; M. Mirjalili, N. Nasirizadeh, S. Torabian, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **21** (2015) 1068.
- [21]. A. Nazari, M. Montazer, N. Nasirizadeh, B. Namiranian, *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, **8** (2013) 114.
- [22]. X. Guo, D. Li, J. Wan, X. Yu, *Electrochimica Acta*, **180** (2015) 957.
- [23]. Y. Zhang, J. Lu, X. Wang, Q. Xin, Y. Cong, Q. Wang, C. Li, *Journal of Colloid and Interface Science*, **409** (2013) 104.
- [24]. A. Eatemadifar, H. Dehghanizadeh, N. Nasirizadeh, M. Rohani Moghadam, *Fibers and Polymers*, **15** (2013) 254.
- [25]. N. Nasirizadeh, H. Dehghanizadeh, M. E. Yazdanshenas, M. Rohani-Moghadam, A. Karimi, *Industrial Crops and Products*, **40** (2012) 361.
- [26]. B. Bethi, S.H. Sonawane, G.S. Rohit, C.R. Holkar, D.V. Pinjari, B.A. Bhanvase, A.B. Pandit, *Ultrasonics Sonochemistry*, **28** (2016) 150.
- [27]. P. Sathishkumar, R. V. Mangalaraja, O. Rozas, H. D. Mansilla, M.A. Gracia-Pinilla, S. Anandan, *Ultrasonics Sonochemistry*, **21** (2014) 1675.
- [28]. B. Yang, J. Zuo, X. Tang, F. Liu, X. Yu, X. Tang, H. Jiang, L. Gan, *Ultrasonics Sonochemistry*, **21** (2014) 1310.
- [29] M. D. Esclapez, I. Tudela, M. I. Diez-Garcia, V. Saez, P. Bonete, *Applied Catalyst B-Environmental*, **166** (2015) 66.
- [30]. S. Rasalingam, R. Peng, R. Koodali, *Journal of Nanomaterial*, **16** (2014) 1.
- [31]. H. Zhou, Y. Shen, P. Lv, J. Wang, P. Li, *Journal of Hazardous Materials*, **284** (2015) 241.
- [32]. N. Makela, T. Sontag-Strohm, N. H. Maina, *Carbohydrate Polymers*, **123** (2015) 390.

