

بهینه‌سازی تخریب نوری رنگ‌زای اسید بلو ۱۱۳ بر روی نانو کاتالیزور آنا تاز TiO_2 با استفاده از روش سطح پاسخ

سجاد طالبی، ناز چائی بخش لنگرودی^{*}، زینب مرادی شوئیلی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۵/۷/۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۱/۱۲

چکیده

زمینه و هدف: در دهه‌های گذشته، با توسعه روش‌های تصفیه مناسب برای از بین بردن آلاینده‌های مختلف، تلاش‌های بسیاری به‌منظور بهبود تصفیه پساب‌ها صورت گرفته است. بیشترین مطالعات در این زمینه بر روی فوتوکاتالیزورهای ناهمگن متمرکز شده است که اغلب از اکسیدهای نیمه‌هادی، مانند دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) استفاده می‌کنند. این روش مفید بر اساس تجزیه آلاینده طی یک واکنش شیمیایی بر روی سطح یک فوتوکاتالیزور است که با نوری با طول‌موج معین فعال شده است. کارآمدی در از بین بردن آلاینده‌های آلی پایدار مانند رنگ‌های آزو، پایداری نوری و بی‌اثری نسبت به محیط شیمیایی، از TiO_2 یک ماده مهم فوتوکاتالیزور ساخته است. در این مطالعه، تخریب نوری رنگ نساجی صنعتی اسید بلو ۱۱۳ (AB113)، با استفاده از نانو ذرات آنا تاز TiO_2 و تابش اشعه ماوراءبنفش (UV-A)، در یک محیط ناهمگن آبی انجام شده است.

مواد و روش‌ها: فرایند فوتوکاتالیزوری به‌وسیله طیف‌سنجی UV-visible و مقادیر مختلف کاتالیزور (mg/L ۶۰/۰ - ۱۰/۰)، شرایط pH (۳-۸) و زمان تماس (۳۰-۲ دقیقه) برای غلظت ۲۵ mg/L از رنگ موردنظر دنبال شد. روش سطح پاسخ بر اساس طراحی سه متغیر سه سطح Box-Behnken برای مطالعه و بهینه‌سازی فرایند فوتوکاتالیزوری استفاده شد. اثرات متقابل سه پارامتر عملیاتی از جمله زمان تابش، pH و مقدار کاتالیزور در تخریب رنگ موردبررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: بهره‌وری حذف رنگ به‌دقت به‌وسیله یک معادله درجه دوم با R^2 برابر ۰/۹۶۶۹ مدل‌سازی شد. شرایط بهینه برای حذف رنگ در زمان ۲۹/۷۸ دقیقه، pH برابر ۶/۵۶ و مقدار کاتالیزور ۴۲/۰۰ میلی‌گرم در ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول به دست آمد. در این شرایط، ۹۵/۳٪ از رنگ حذف شد.

نتیجه‌گیری: نتایج نشان داد که نانو ذرات آنا تاز TiO_2 فعالیت کاتالیزوری خوبی را در تخریب رنگ AB113 تحت تابش UV نشان می‌دهند. بنابراین، تخریب نوری رنگ با استفاده از نانو ذرات آنا تاز TiO_2 در شرایط بهینه، می‌تواند به‌طور مؤثری برای تصفیه پساب‌های صنعتی رنگی استفاده شود.

کلمات کلیدی: فوتوکاتالیزور، تخریب رنگ، نانو ذرات آنا تاز TiO_2 ، اسید بلو ۱۱۳، طراحی Box-Behnken

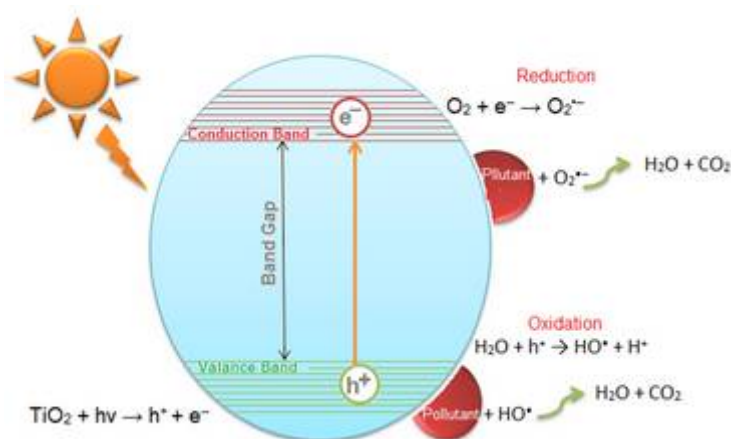
* نویسنده مسئول: گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران
ایمیل: nchaibakhsh@guilan.ac.ir - شماره تماس: ۰۱۳-۳۳۳۶۷۲۶۲

مقدمه

در سال‌های اخیر، نگرانی‌های زیست‌محیطی در مورد آلودگی و کاهش منابع آب، از عمده‌ترین چالش‌های بشر محسوب می‌شوند. رنگ‌ها یکی از بزرگ‌ترین گروه‌های آلاینده پساب‌های نساجی و سایر فرایندهای صنعتی هستند. با توجه به اثرات سوء رنگ‌های آلی بر سلامت انسان، فن‌آوری‌های متعددی برای تصفیه پساب رنگی به کار گرفته شده است که از آن جمله می‌توان انعقاد و لخته‌سازی، تصفیه زیستی، تصفیه الکتروشیمیایی، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی، جذب، اکسیداسیون شیمیایی و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) را نام برد.^۱ اکسیداسیون فوتوکاتالیزوری یکی از تکنیک‌های مؤثر و شناخته‌شده برای کاهش اثرات منفی آلاینده‌های محیط‌زیست محسوب می‌شود.^۲

فرایند فوتوکاتالیزوری شامل تسریع یک واکنش شیمیایی در حضور موادی به نام فوتوکاتالیزور است، که می‌توانند نور کوانتایی با طول‌موج مناسب را، با توجه به ساختار نواری اوربیتال‌های خود، جذب نمایند. معمولاً نیمه‌هادی‌هایی مانند TiO₂، به علت شکاف نواری نازک و ساختار الکترونی متمایز (نوار هدایت اشغال نشده و نوار ظرفیت اشغال شده) به‌عنوان فوتوکاتالیزور انتخاب می‌شوند.^۳ در فوتوکاتالیزورهای

نیمه‌هادی، الکترون‌ها از نوار ظرفیت نیمه‌هادی به کمک نوری با بالاترین تطابق انرژی با شکاف نوار، به نوار هدایت برانگیخته می‌شوند که منجر به ایجاد جفت حفره مثبت (h⁺) و الکترون (e⁻) می‌شود (شمای ۱). الکترون‌های نوار هدایت عوامل کاهنده خوب (۰/۵+ تا ۱/۵ V □) هستند درحالی‌که حفره‌ها در نوار ظرفیت (h⁺) عوامل اکسند قوی (۱/۰+ تا V ۳/۵+) می‌باشند. الکترون‌ها در نوار هدایت می‌توانند O₂ را به رادیکال‌های سوپر اکسید (O₂⁻) کاهش دهند (۴). برهم‌کنش O₂⁻ با حفره‌ها در نوار ظرفیت اکسیژن یکتایی (O₂¹) را تولید می‌کند. واکنش بعدی حفره‌های نوار ظرفیت با گروه‌های H₂O یا OH⁻ جذب شده بر روی سطح، منجر به تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل (OH[•])، پراکسید هیدروژن (H₂O₂) و رادیکال پروتونه شده سوپر اکسید (HOO[•]) می‌شود. در طی فرایند فوتوکاتالیزوری، جفت‌های الکترون/حفره آزاد و گونه‌های اکسند واکنش‌پذیر مانند HO[•]، HO₂[•] و O₂⁻ با آلاینده‌های جذب شده روی سطح مانند ترکیبات معدنی و آلی واکنش می‌دهند که سرانجام منجر به تخریب آن‌ها می‌شود.^۵ فرایند فوتوکاتالیزوری اغلب در دمای اتاق انجام می‌شود و آلودگی آلی به‌طور عمده به آب (H₂O) و کربن دی‌اکسید (CO₂) تبدیل می‌شود.^۶



شکل ۱: مکانیسم تخریب فوتوکاتالیزوری به‌وسیله TiO₂.

فتوکاتالیزوری TiO_2 ایفا می‌کند.^{۱۲}

در مطالعه حاضر، برای اولین بار، نانو ذرات TiO_2 آنا تاز بدون هیچ تغییری و با استفاده از تابش فرابنفش در رنگ‌بری پساب حاوی ماده رنگ‌زای اسید بلو ۱۱۳ (AB113) به کار گرفته شد. افزون بر این، برای نخستین بار، روش سطح پاسخ (RSM) با طراحی Box-Behnken برای بهینه‌سازی و افزایش راندمان حذف رنگ از فتوکاتالیزور، استفاده شد. روش RSM یک روش آماری کارامل و مقرون‌به‌صرفه در بررسی اثر پارامترهای مختلف بر روی نتایج تصفیه می‌باشد. بهینه‌سازی به روش RSM دارای چندین مزیت عمده نسبت به روش بهینه‌سازی متعارف یک متغیر در یک زمان (OVAT) می‌باشد، مانند نیاز به زمان و آزمایش‌های کمتر، و توجه به اثر متقابل پارامترهای مستقل.^{۱۳} افزون بر این، اثر پارامترهای عملیاتی مؤثر بر روی رنگ‌زدایی کارامل رنگ‌زای کاتیونی AB113، نظیر مقدار کاتالیزگر (۶۰/۰ - ۱۰/۰ mg)، شرایط pH (۳-۸) و زمان تماس (۲-۳۰ دقیقه) برای غلظت ۲۵ mg/L از رنگ موردنظر با استفاده از روش بهینه‌سازی سطح پاسخ مطالعه شده و شرایط بهینه به دست آمد.

مواد و روش‌ها

آزمایش‌های فتوکاتالیزوری

فتوکاتالیزور مورد استفاده در این مطالعه پودر تجاری TiO_2 در ابعاد نانو و در شکل کریستالی آنا تاز با درجه خلوص بیش از ۹۹٪ بوده که از شرکت سیگما آلدریچ خریداری شد. راکتور فتوشیمیایی شامل یک بشر حاوی TiO_2 معلق در محلول و رنگ AB113 بوده که در محفظه‌ای که به‌طور مداوم تهویه می‌شود، قرار می‌گیرد. مخلوط حاصل به وسیله همزن مغناطیسی در طول تابش هم‌رده شد. تابش مصنوعی توسط یک لامپ Kr UV ۴۰۰ وات (اسرام) فراهم شد. حدود ۹۰٪ از قدرت تابش در ناحیه UV-A (۳۱۵-۴۰۰ نانومتر) و حدود ۱۰ درصد در

دستاورد برجسته فوجیشیما و هوندا در سال ۱۹۷۲ در واکنش فوتوالکتروشیمیایی شکستن مولکول آب به H_2 و O_2 ، منجر به کاربردهای گسترده نانو موادی نظیر TiO_2 به‌عنوان نانوفتوکاتالیزورهای نیمه‌هادی در تصفیه محیط‌زیست و ذخیره و تبدیل انرژی شد.^۷ تیتانیوم دی‌اکسید (TiO_2) یکی از نیمه‌هادی‌هایی است که به علت ویژگی‌های منحصربه‌فردی مانند قیمت پایین، ایمنی، پایداری بالا، عدم سمیت و توانایی اکسایش دسته وسیعی از آلاینده‌ها در دمای محیط، به‌عنوان فوتوکاتالیزور مورد توجه قرار گرفته است.^۸ آنا تاز (چهاروجهی)، روتیل (چهار وجهی) و بروکیت (اورتورومبیک) سه چندشکلی شناخته شده TiO_2 هستند. آنا تاز و بروکیت، فازهای پایدار متا (شبه پایدار) هستند، و روتیل از نظر ترمودینامیکی پایدار است. فازهای آنا تاز و بروکیت TiO_2 در دمای بیش از $600^\circ C$ به صورت برگشت‌ناپذیر و گرمازا به روتیل تبدیل می‌شوند.^۹ شکل آنا تاز با توجه به تحرک بالاتر جفت الکترون/حفره، و تراکم بیشتر هیدروکسیل سطح، فعال‌ترین چندشکلی TiO_2 در فرایند فتوکاتالیزوری می‌باشد. در مقابل، عملکرد فوتوکاتالیستی نانو ذرات TiO_2 روتیل قابل توجه نیست، و فعالیت فاز بروکیت به‌طور کامل بررسی نشده است. تعدادی از عوامل، مانند سطح، اندازه ذرات، نسبت چندشکلی، نوع ناخالصی، غلظت نقص، روش سنتز و خلوص فاز، به شدت فعالیت فوتوکاتالیزوری نانو ذرات TiO_2 را تحت تأثیر قرار می‌دهد.^{۱۰}

فعالیت کاتالیزوری TiO_2 بر اساس جذب فوتون با انرژی مناسب و ایجاد انتقال‌دهنده بار (حفره، h^+ و الکترون، e^-) است، بنابراین با توجه به شکاف نواری ۳/۲ eV برای ساختار آنا تاز، در ناحیه نور فرابنفش طیف الکترومغناطیس (nm $387/5 \leq \lambda$) فعال می‌باشد.^{۱۱} ویژگی‌های TiO_2 شامل جذب نور، انتقال بار و جذب سطحی به میزان زیادی به نقص‌های ساختاری آن مربوط می‌شود که نقش مهمی را در عملکرد

ناحیه UV-B (۲۸۰-۳۱۵ نانومتر) بود. فاصله بین لامپ و راکتور ۳۰ سانتی‌متر بوده و قبل از تابش، نمونه به مدت ۵ دقیقه برای ایجاد تعادل جذب و دفع بین سطح کاتالیست و مولکول‌های رنگ هم زده شد.^{۱۴}

روش حذف رنگ

رنگ AB113 به عنوان یک مدل برای رنگ نساجی تجاری، از شرکت مرک آلمان خریداری شد. یک محلول رنگ از انحلال ۲۵ mg/L از رنگزای AB113 در آب مقطر آماده شد. pH محلول در محدوده ۳-۸ با افزودن HCl و NaOH رقیق و با استفاده از دستگاه pH متر تنظیم شد (pH متر مدل Windaus WinLab®Data Line). در محلول pH انتخاب شده، AB113 آبی‌رنگ بوده و حداکثر جذب را در طول موج ۵۶۵ نانومتر دارد (۱۵). دویست میلی‌لیتر از این محلول اولیه در بشر ۲۵۰ میلی‌لیتر ریخته شد، و مقادیر مختلف کاتالیزور با توجه به طراحی سطح پاسخ تعیین شده که در جدول ۱ آمده است، اضافه گردید. پس از تابش در دمای اتاق برای یک دوره معینی از زمان، حذف ذرات فتوکاتالیزور به وسیله سانتریفوژ انجام شد. سپس، کاهش جذب محلول به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر (مدل UV 2100، شیموتزو، ژاپن) در طول موج ماکزیمم AB113 (۵۶۵ nm) اندازه‌گیری شد. درصد حذف رنگ به کمک معادله (۱) محاسبه شد:

$$\text{درصد حذف رنگ} = \frac{A_{000}}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

در این معادله A_0 جذب نمونه قبل از انجام آزمایش و A جذب نمونه بعد از انجام آزمایش می‌باشد.

مدل‌سازی و بهینه‌سازی حذف رنگ

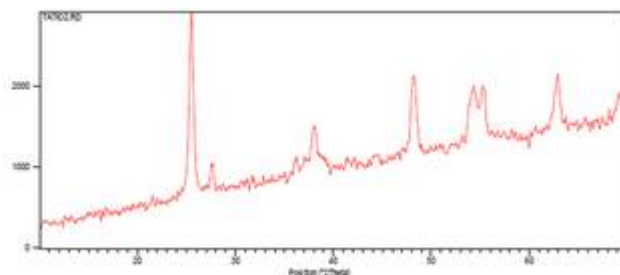
برای مدل‌سازی و بهینه‌سازی حذف رنگ از روش سطح پاسخ با طراحی Box-Behnken دارای سه متغیر و سه سطح استفاده شد. متغیرهای مستقل در این مطالعه شامل مقدار کاتالیزور، شرایط pH و زمان تماس بودند که در سه سطح در محدوده ۱۰ تا ۶۰ میلی‌گرم برای کاتالیزور، ۳ تا ۸ برای pH و ۲ تا ۳۰ دقیقه برای زمان آزمایش شدند. مجموع کل آزمایش‌های در روش طراحی Box-Behnken، ۱۷ آزمایش می‌باشد که در جدول ۱ نشان داده شده است. از داده‌های روش طراحی Box-Behnken جهت تعیین تناسب معادلات رگرسیون چندجمله‌ای درجه دوم به صورت زیر استفاده شد:

$$A = A_0 + \sum_{i=1}^3 A_{0i} x_i + \sum_{i=1}^3 A_{0i}^2 x_i^2 + \sum_{i=1}^3 A_{0i} x_i^3 + \sum_{i=1}^3 A_{0i} x_i^4 + \sum_{i=1}^3 A_{0i} x_i^5 + \sum_{i=1}^3 A_{0i} x_i^6 + \sum_{i=1}^3 A_{0i} x_i^7 + \sum_{i=1}^3 A_{0i} x_i^8 + \sum_{i=1}^3 A_{0i} x_i^9 + \sum_{i=1}^3 A_{0i} x_i^{10} + \sum_{i=1}^3 A_{0i} x_i^{11} + \sum_{i=1}^3 A_{0i} x_i^{12} + \sum_{i=1}^3 A_{0i} x_i^{13} + \sum_{i=1}^3 A_{0i} x_i^{14} + \sum_{i=1}^3 A_{0i} x_i^{15} + \sum_{i=1}^3 A_{0i} x_i^{16} + \sum_{i=1}^3 A_{0i} x_i^{17} \quad (2)$$

که در آن y پاسخ (حذف رنگ)، x متغیرهای مستقل، و β ضرایب مدل می‌باشند.

یافته‌ها

فوتوکاتالیزور مورد استفاده در این مطالعه، ابتدا به وسیله تکنیک‌های مختلف طیف‌سنجی مورد شناسایی و بررسی قرار گرفت. پیک‌های شاخص در طیف پراش اشعه ایکس (XRD) در زوایای ۲θ برابر ۲۵/۴، ۳۶/۲، ۳۸/۰، ۴۸/۳، ۵۴/۷، ۵۵/۸ و ۶۳/۰ درجه به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۱۰۳)، (۰۰۴)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱) و (۲۰۴) هستند (شکل ۱) که تأییدکننده فاز خالص آنا تاز نانو ذرات TiO_2 می‌باشد.^{۱۷}

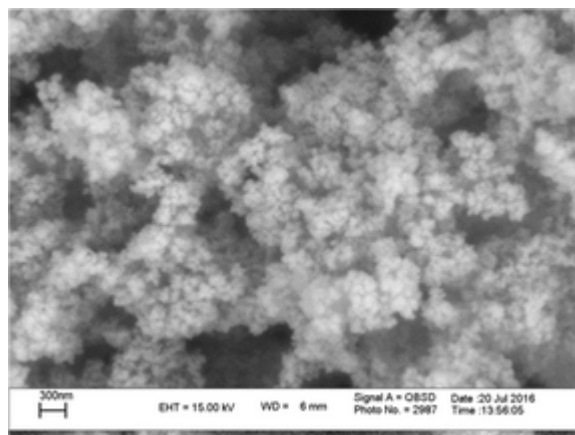


شکل ۱: طیف پراش اشعه ایکس (XRD) نانو کاتالیزور TiO_2

بازده فعالیت فوتوکاتالیزوری می باشد.

طیف سنجی FT-IR نانو ذرات TiO_2 در شکل ۳ نشان داده شده است.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، نانو ذرات کره ای شکل در اندازه های ۱۴-۲۷ nm را نشان داد (شکل ۲). بر طبق تصاویر به دست آمده، نانو ذرات TiO_2 مورد استفاده در این مطالعه تجمع یافته نیستند که این امر مزیتی برای افزایش

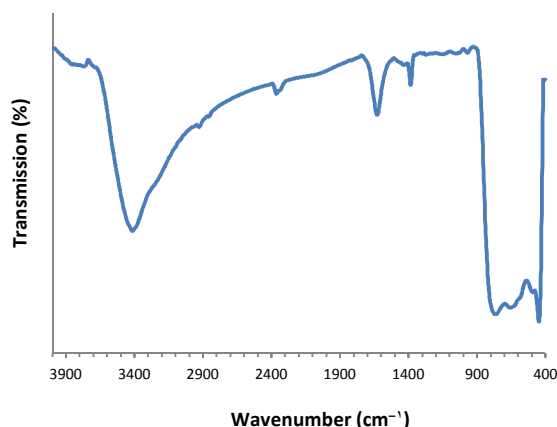


شکل ۲: تصویر SEM نانو کاتالیزور TiO_2

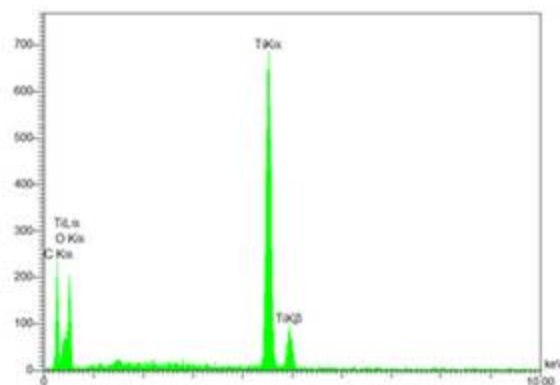
مولکول های آب جذب شده بر روی سطح هستند.

افزون بر این، پیک های ظاهر شده در طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS یا EDX) مربوط به اتم های O و Ti بوده و خلوص فوتوکاتالیزور را نشان می دهد (شکل ۴).

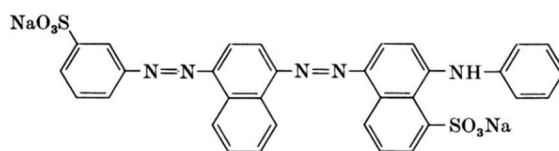
نوار پهن در ناحیه $500-600\text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش کششی پیوند Ti-O می باشد (۱۸). نوار ظاهر شده در 1400 cm^{-1} مربوط به ارتعاش $Ti-O-Ti$ می باشد. نوارهای مشخص در 1642 و 3451 cm^{-1} مربوط به گروه های OH



شکل ۳: طیف FT-IR نانو ذرات TiO_2



شکل ۴: طیف EDX فوتوکاتالیزور TiO_2



شکل ۵: ساختار شیمیایی رنگزای AB113

مدل سازی و آنالیز آماری

ماتریس طراحی متغیرها و درصد حذف رنگزا به دست آمده در جدول ۱ نشان داده شده است. تطبیق داده‌های تجربی به دست آمده با مدل‌های مختلف و آنالیز واریانس آن‌ها نشان می‌دهد که بهترین مدل برای توصیف حذف رنگ مدل درجه دوم با معادله زیر می‌باشد:

$$\text{حذف رنگ} = 10.26 + 72.56 A + 6.53 B + 9.73 C + 5.86 A^2 + 4.24 B^2 + 0.16 AB + 5.43 AC + 2.69 BC$$

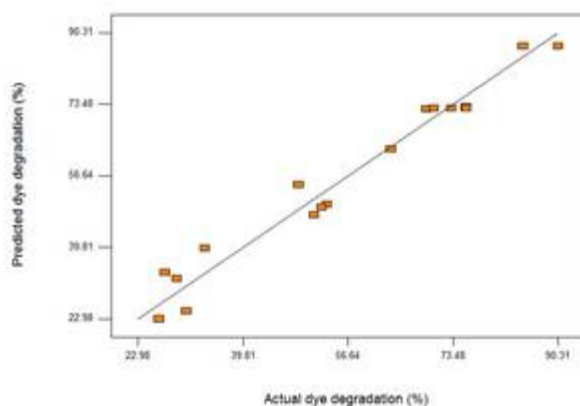
شکل ۵ شمای ساختاری رنگزای AB113 را نشان می‌دهد. AB113 یک رنگ آزو تجاری و متداول است که به طور گسترده‌ای در رنگرزی چرم، پشم، پلی آمید و ابریشم مورد استفاده قرار می‌گیرد. آفزون بر این، در سال‌های اخیر، به میزان وسیعی به عنوان هدف تخریب برای اندازه‌گیری فعالیت فوتوکاتالیزورها مورد توجه قرار گرفته است.^{۲۱-۲۳}

ارائه شده است نشان می دهد که هر سه متغیر انتخاب شده دارای اثر معنی دار بر حذف رنگ می باشند. تطابق داده های حذف رنگ تجربی و پیشگویی شده توسط مدل در شکل ۶ نشان داده شده است.

(۳) که در آن A، B و C به ترتیب مقدار کاتالیزگر، pH و زمان می باشند. ضریب تعیین (R^2) مدل به دست آمده ۰/۹۶۴۹ بوده و مدل در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی دار می باشد (p-value= 0.0002). نتایج حاصل از آنالیز واریانس که در جدول ۲

جدول ۱: نتایج ماتریکس طراحی آزمایش های انجام شده برای حذف رنگ زای AB113

| شماره آزمایش | مقدار نانو کاتالیزگر (میلی گرم) | pH | زمان (دقیقه) | درصد حذف رنگ |
|--------------|---------------------------------|------|--------------|--------------|
| ۱ | ۳۵/۰۰ | ۵/۵۰ | ۱۶/۰۰ | ۷۵/۶۵ |
| ۲ | ۴۹/۸۷ | ۶/۹۹ | ۷/۶۸ | ۵۳/۲۶ |
| ۳ | ۴۹/۸۷ | ۴/۰۱ | ۷/۶۸ | ۳۰/۷۳ |
| ۴ | ۲۰/۱۳ | ۴/۰۱ | ۲۴/۳۲ | ۵۲/۴۱ |
| ۵ | ۴۹/۸۷ | ۴/۰۱ | ۲۴/۳۲ | ۷۵/۵۶ |
| ۶ | ۳۵/۰۰ | ۳/۰۰ | ۱۶/۰۰ | ۳۳/۷۲ |
| ۷ | ۳۵/۰۰ | ۵/۵۰ | ۳۰/۰۰ | ۸۴/۶۸ |
| ۸ | ۲۰/۱۳ | ۶/۹۹ | ۲۴/۳۲ | ۶۳/۵۳ |
| ۹ | ۱۰/۰۰ | ۵/۵۰ | ۱۶/۰۰ | ۲۹/۲۴ |
| ۱۰ | ۲۰/۱۳ | ۴/۰۱ | ۷/۶۸ | ۲۶/۳۴ |
| ۱۱ | ۳۵/۰۰ | ۸/۰۰ | ۱۶/۰۰ | ۶۹/۷۰ |
| ۱۲ | ۲۰/۱۳ | ۶/۹۹ | ۷/۶۸ | ۵۱/۲۰ |
| ۱۳ | ۳۵/۰۰ | ۵/۵۰ | ۱۶/۰۰ | ۷۳/۲۰ |
| ۱۴ | ۶۰/۰۰ | ۵/۵۰ | ۱۶/۰۰ | ۴۸/۷۳ |
| ۱۵ | ۳۵/۰۰ | ۵/۵۰ | ۲/۰۰ | ۲۷/۳۳ |
| ۱۶ | ۴۹/۸۷ | ۶/۹۹ | ۲۴/۳۲ | ۹۰/۳۱ |
| ۱۷ | ۳۵/۰۰ | ۵/۵۰ | ۱۶/۰۰ | ۷۰/۴۰ |



شکل ۶: تطابق داده های حذف رنگ تجربی و پیشگویی شده توسط مدل

جدول ۲: نتایج آنالیز واریانس مدل درجه دوم به دست آمده

| منبع | مجذور مربعات | درجه آزادی | متوسط مربعات | F value | P value |
|----------------------|--------------|------------|--------------|---------|---------|
| مدل | ۶۸۹۸/۸۹ | ۹ | ۷۶۶/۵۴ | ۲۱/۳۶ | ۰/۰۰۰۳ |
| A, (مقدار کاتالیزور) | ۵۸۲/۰۶ | ۱ | ۵۸۲/۰۶ | ۱۶/۲۲ | ۰/۰۰۵۰ |
| B, (pH) | ۱۲۹۲/۹۰ | ۱ | ۱۲۹۲/۹۰ | ۳۶/۰۲ | ۰/۰۰۰۵ |
| C, (زمان) | ۳۴۳۹/۴۶ | ۱ | ۳۴۳۹/۴۶ | ۹۵/۸۳ | ۰/۰۰۰۱ |
| A^2 | ۱۱۸۷/۲۳ | ۱ | ۱۱۸۷/۲۳ | ۳۳/۰۸ | ۰/۰۰۰۷ |
| B^2 | ۳۸۶/۷۲ | ۱ | ۳۸۶/۷۲ | ۱۰/۷۷ | ۰/۰۱۳۴ |
| C^2 | ۲۰۳/۱۲ | ۱ | ۲۰۳/۱۲ | ۵/۶۶ | ۰/۰۴۹۰ |
| AB | ۰/۲۱ | ۱ | ۰/۲۱ | ۰/۰۰۵۸ | ۰/۹۴۱۰ |
| AC | ۲۳۶/۳۱ | ۱ | ۲۳۶/۳۱ | ۶/۵۸ | ۰/۰۳۷۲ |
| BC | ۵۷/۸۹ | ۱ | ۵۷/۸۹ | ۱/۶۱ | ۰/۲۴۴۷ |
| باقیمانده | ۲۵۱/۲۴ | ۷ | ۳۵/۸۹ | | |
| عدم تطابق | ۲۳۷/۴۳ | ۵ | ۴۷/۴۹ | ۶/۸۸ | ۰/۱۳۱۷ |
| خطای خالص | ۱۳/۸۰ | ۲ | ۶/۹۰ | | |
| تصحیح کل | ۷۱۵۰/۱۲ | ۱۶ | | | |

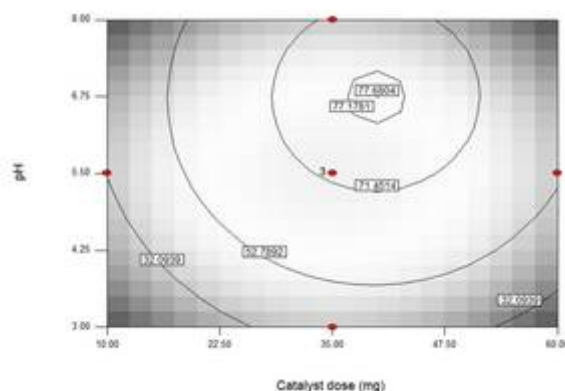
بحث

تأثیر پارامترهای واکنش بر حذف رنگ

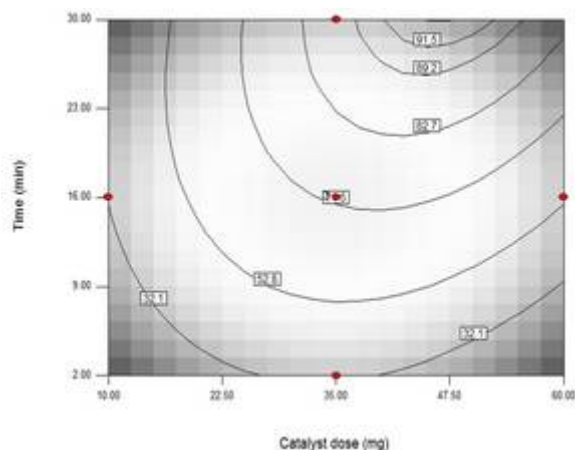
اثر pH و مقدار کاتالیزگر بر میزان حذف رنگ

مقدار pH محلول واکنش معمولاً یکی از پارامترهای مهم بر حذف اکسایشی آلودگی‌های آلی محسوب می‌شود. برای اندازه‌گیری اثر مقدار نانو کاتالیزگر بر میزان حذف رنگ، یک سری آزمایش‌های بر روی محلول رنگی با غلظت اولیه ثابت

۵۰ mg/L و $\text{pH}=3$ و دمای 25°C انجام شد. همان‌طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود بر اساس نتایج حاصل در این مطالعه، با افزایش مقدار کاتالیزگر به دلیل افزایش سایت‌های فعال برای تولید رادیکال‌های آزاد و انجام واکنش تخریب مولکول‌های رنگ، میزان راندمان حذف رنگ افزایش می‌یابد. بنابراین بیشترین مقدار حذف رنگ در بیشترین مقدار کاتالیزگر قابل مشاهده است.



شکل ۷: تأثیر مقدار pH و مقدار کاتالیزگر بر کارایی حذف رنگ (در شرایط ثابت: غلظت محلول رنگی ۵۰ mg/L، دمای 25°C ، مقدار کاتالیزگر ۲۷/۵۰ mg، $\text{pH}=3$ و زمان ۲۰ دقیقه)



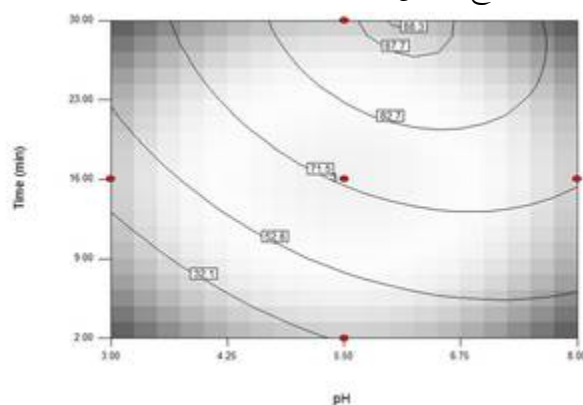
شکل ۸: تأثیر زمان تماس و مقدار کاتالیزگر بر کارایی حذف رنگ (در شرایط ثابت: غلظت محلول رنگی ۵۰ mg/L، دمای ۲۵ °C، مقدار کاتالیزگر pH=۳، ۲۷/۵۰ mg و زمان ۲۰ دقیقه)

pH بر میزان حذف رنگ AB113 در شکل ۹ به صورت نمودار کنتور اثر دو متغیر زمان و pH نمایش داده شده است. بیشترین میزان حذف رنگ در بیشترین زمان و pH برابر ۶/۵ مشاهده می شود.

بازده فوتوکاتالیزوری نانو ذرات آنا تاز TiO_2 برای واکنش رنگ بری محلول ۲۵ mg/L از رنگزای AB113 در طی زمان دنبال شد. با استفاده از روش سطح پاسخ، شرایط بهینه برای حصول بالاترین راندمان حذف رنگ پیشگویی شد.

اثر زمان بر میزان حذف رنگ

نتایج حاصل از تأثیر زمان تماس بر میزان حذف رنگ AB113 در شکل ۸ به صورت نمودار کنتور اثر دو متغیر زمان و مقدار کاتالیزگر نمایش داده شده است. زمان تماس یکی از مهم ترین فاکتورهای تأثیرگذار بر فرآیندهای اکسیداسیون فتون است. در این نمودار مشاهده می شود که بیشترین درصد حذف رنگ AB113 مربوط به زمان ۳۰ دقیقه است که به دلیل داشتن فرصت کافی برای تولید بیشتر رادیکال های آزاد و تماس آن ها با مولکول های رنگ قابل توصیف است.^{۱۴} نتایج حاصل از تأثیر



شکل ۹: تأثیر زمان تماس و مقدار پی اچ بر کارایی حذف رنگ (در شرایط ثابت: غلظت محلول رنگی ۲۵ mg/L، دمای ۲۵ °C، مقدار کاتالیزور ۲۷/۵۰ mg و زمان ۲۰ دقیقه)

مناسب برای حذف رنگ‌های آزو در محلول‌های آبی است. راندمان حذف رنگ به عوامل زیادی از جمله مقدار کاتالیزگر، شرایط pH و مدت‌زمان انجام فرایند بستگی دارد. در این مطالعه با استفاده از مدل درجه دوم حاصل از روش سطح پاسخ، بیشترین مقدار حذف رنگ AB113 در شرایط بهینه مقدار کاتالیزگر ۴۲/۰۰ میلی‌گرم، pH برابر ۶/۵۶ و زمان ۲۹/۸۷ دقیقه حاصل شد. راندمان حذف رنگ در این شرایط برابر ۹۵/۳٪ به دست آمد. با توجه به نتایج حاصل، این روش می‌تواند به‌عنوان یک روش کارآمد برای تصفیه پساب‌های حاوی رنگ بکار رود.

سپاسگزاری

نویسندگان مراتب تقدیر و تشکر خود را از دانشگاه گیلان و گروه شیمی برای حمایت از این پروژه تحقیقاتی، ابراز می‌دارند.

این شرایط شامل زمان ۲۹/۸۷ دقیقه، مقدار کاتالیزگر ۴۲/۰۰ میلی‌گرم و pH برابر ۶/۵۶ می‌باشد و راندمان حذف رنگ پیشگویی شده توسط مدل ۹۳/۰۸ درصد است. راندمان واقعی حذف رنگ در این شرایط ۹۵/۳۰ درصد می‌باشد که انحراف کمی از مقدار پیشگویی شده دارد. آزمایش‌های کنترلی نشان داد که در غیاب کاتالیزور حذف قابل‌ملاحظه‌ای مشاهده نمی‌شود و در طی ۱۲۰ دقیقه، تنها ۲۰٪ حذف رنگ مشاهده شد. درحالی‌که در حضور نانو کاتالیزور آناتاز TiO_2 در کمتر از ۳۰ دقیقه حذف رنگ به بیش از ۹۵٪ رسید. این مشاهده تأیید می‌کند که حذف رنگ بر اساس جذب مستقیم بر روی سطح کاتالیزور نیست.

نتیجه‌گیری

نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که فرآیند اکسیداسیون فوتوکاتالیزوری به‌وسیله نانو ذرات آناتاز TiO_2 یک روش

منابع

- Hanifehpour I. Y, Soltani B, Amani-Ghadim AR, Hedayati B, Khomami B, Joo SW. Synthesis and characterization of samarium-doped ZnS nanoparticles: A novel visible light responsive photocatalyst. *Mater Res Bul* 2016; 76: 411-421.
- Bai W, Cai L, Wu C, Xiao X, Fan X, Chen K, Lin J. Alcohothermal synthesis of flower-like ZnS nano-microstructures with high visible light photocatalytic activity. *Mater Lett* 2014; 124: 177-180.
- Ng M, Kho ET, Liu S, Lim M, Amal R. Highly adsorptive and regenerative magnetic TiO_2 for natural organic matter (NOM) removal in water. *Chem Eng J* 2014; 246: 196-203.
- Lin YH, Hsueh HT, Chang CW, Chu H. The visible light-driven photodegradation of dimethyl sulfide on S-doped TiO_2 : Characterization, kinetics, and reaction pathways. *Appl Catal B Environ* 2016; 199: 1-10.
- Etacheri V, Valentin CD, Schneider J, Bahnemann D, Pillai SC. Visible-Light Activation of TiO_2 Photocatalysts: Advances in Theory and Experiments. *J Photochem Photobiol C Photochem* 2015; 25: 1-29.
- Nath RK, Zain MFM, Jamil M. An environment-friendly solution for indoor air purification by using renewable photocatalysts in concrete: A review. *Renew Sustain En Rev* 2016; 62: 1184-1194.
- Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*. 1972; 238: 37-38.
- Chen Q, Wu S, Xin Y. Synthesis of Au-CuS- TiO_2 nanobelts photocatalyst for efficient photocatalytic degradation of antibiotic oxytetracycline. *Chem Eng J* 2016; 302: 377-387.
- Kandiel TA, Robben L, Alkaimad A, Bahnemann D. Brookite versus anatase TiO_2 photocatalysts: phase transformations and photocatalytic activities. *Photochem Photobiol Sci* 2013; 12: 602-609.
- Zhang J, Zhou P, Liu J, Yu J. New understanding of the difference of photocatalytic activity among anatase, rutile and brookite TiO_2 . *Phys Chem Chem Phys* 2014; 16: 20382-20386.
- Hanaor DAH, Sorrell CC. Review of the anatase to rutile

- phase transformation. *J Mater Sci* 2011; 46: 855–874.
12. Šuligoj A, Štangar UL, Ristić A, Mazaj M, Verhovšek D, Tušar NN. TiO₂-SiO₂ films from organic-free colloidal TiO₂ anatase nanoparticles as photocatalyst for removal of volatile organic compounds from indoor air. *Appl Catal B Environ* 2016; 184: 119–131.
 13. Wani TA, Ahmad A, Zargar S, Khalil NY, Darwish IA. Use of response surface methodology for development of new microwell-based spectrophotometric method for determination of atorvastatin calcium in tablets. *Chem Centr J* 2012; 6: 134–143.
 14. Chaibakhsh N, Ahmadi N, Zanjanchi MA. Optimization of photocatalytic degradation of neutral red dye using TiO₂ nanocatalyst via Box-Behnken design. *Desal Water Treat* 2016; 57: 9296–9306.
 15. Pandiyarajan T, Mangalaraja RV, Karthikeyan B, Sathishkumar P, Mansilla HD, Contreras D, Ruiz J. UV-A light-induced photodegradation of Acid Blue 113 in the presence of Sm-doped ZnO nanostructures. *Appl Phys A Mater Sci Proces* 2015; 119 (2): 487–495
 16. Lin XH, Wu Y, Xiang J, He D, Li SF. Elucidation of mesopore-organic molecules interactions in mesoporous TiO₂ photocatalysts to improve photocatalytic activity. *Appl Catal B Environ* 2016; 199: 64–74.
 17. Borges ME, Sierra M, Cuevas E, García RD, Esparza P. Photocatalysis with solar energy: Sunlight-responsive photocatalyst based on TiO₂ loaded on a natural material for wastewater treatment. *Solar En* 2016; 135:527-35.
 18. Beranek R, Kisch H. Tuning the optical and photoelectrochemical properties of surface-modified TiO₂. *Photochem Photobiol Sci* 2008; 7(1):40-48.
 19. Šuligoj A, Štangar UL, Ristić A, Mazaj M, Verhovšek D, Tušar NN. TiO₂-SiO₂ films from organic-free colloidal TiO₂ anatase nanoparticles as photocatalyst for removal of volatile organic compounds from indoor air. *Appl Catal B Environ* 2016; 184:119-31.
 20. Moura DC, Quiroz MA, Silva DR, Salazar R, Martínez-Huitle CA. Electrochemical degradation of Acid Blue 113 dye using TiO₂-nanotubes decorated with PbO₂ as anode. *Environ Nanotechn Monit Manag* 2016; 5: 13–20.
 21. Shokohi R, Jafari SJ, Siboni M, Gamar N, Saidi S. Removal of Acid Blue 113 (AB113) dye from aqueous solution by adsorption onto activated red mud: a kinetic and equilibrium study. *Sci J Kurdistan U Med Sci* 2011; 16: 55-65.
 22. Zazouli MA, Cherati JY, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Investigating the Removal Rate of Acid Blue 113 from Aqueous Solution by Canola (*Brassica Napus*). *J Mazandaran U Med Sci* 2013; 22: 71– 78.
 23. Zayani G, Bousselmi L, Pichat P, Mhenni F, Ghrabi A. Photocatalytic degradation of the Acid Blue 113 textile azo dye in aqueous suspensions of four commercialized TiO₂ samples. *J Environ Sci Health A Toxic/Hazard Sub Environ Eng* 2008;43 (2): 202-209.

Optimization of Photodegradation of Acid Blue 113 Dye on Anatase TiO_2 Nanocatalyst Using Response Surface Methodology

Sajad Talebi, Naz Chaibakhsh Langroudi*, Zeinab Moradi-Shoeili

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, University of Guilan, Rasht, Iran

*E-mail: nchaibakhsh@guilan.ac.ir

Received: 28 Sep 2016 ; Accepted: 31 Jan 2017

ABSTRACT

Background: Over the last decades, many efforts have been made to improve the wastewater purification by developing suitable treatment methods for various pollutants removal. Most studies in this field have focused on heterogeneous photocatalysis which use semiconductor oxides, such as titanium dioxide (TiO_2). This useful technique is based on the pollutant decomposition by means of a chemical reaction occurring on a photocatalytic surface activated by light with a specific wavelength. The efficiency for removing of persistent organic pollutants such as azo dyes, photostability and inertness to chemical environment has made TiO_2 an important photocatalytic material. In this study, the photodegradation of an industrial textile dye Acid blue 113 (AB113), using anatase TiO_2 nanoparticles and ultraviolet (UV-A) radiation, has been performed in an aqueous heterogeneous medium.

Methods: The photocatalytic process was monitored by the UV-visible spectrometry, and different dosages of catalyst (10.00-60.00 mg), pH conditions (3-8), contact time (2-30 min), at the dye concentration of 25 mg/L were used. In addition, response surface methodology based on a three-variable three-level Box-Behnken design was employed to study and optimize the photocatalytic process. The interactive effects of three operational parameters including irradiation time, pH, and the catalyst amount on the dye degradation were analyzed.

Results: The dye degradation efficiency was accurately modeled by a quadratic equation with an R^2 of 0.9649. The optimum conditions for the dye removal were found at 29.78 min, pH 6.56 and catalyst dose of 42 mg in 100 mL of the solution. At this condition, 95.3% of the dye was removed.

Conclusion: The results show that anatase TiO_2 nanoparticles present excellent photocatalytic activity on the degradation of AB113 under UV irradiation. Therefore, the photodegradation of dyes using anatase TiO_2 nanoparticles can be efficiently used under optimum conditions for treatment of dye-containing industrial effluents.

Keywords: Photocatalyst; Dye degradation, Anatase TiO_2 nanoparticles, Acid blue 113, Box-Behnken design