بهینهسازی تخریب نوری رنگزای اسید بلو ۱۱۳ بر روی نانو کاتالیزور آنا تاز ۲iO₂ 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

چکیدہ

زمینه و هدف : در دهههای گذشته، با توسعه روش های تصفیه مناسب برای از بین بردن آلایندههای مختلف، تلاش های بسیاری به منظور بهبود تصفیه پساب ها صورت گرفته است . بیشترین مطالعات در این زمینه بر روی فوتوکاتالیزورهای ناهمگن متمرکز شده است که اغلب از اکسیدهای نیمه هادی، مانند دی اکسید تیتانیوم (TiO) استفاده میکنند. این روش مفید بر اساس تجزیه آلاینده طی یک واکنش شیمیایی بر روی سطح یک فوتوکاتالیزور است که با نوری با طول موج معین فعال شده است. کارآمدی در از بین بردن آلاینده های آلی پایدار مانند رنگ های آزو، پایداری نوری و بی اثری نسبت به محیط شیمیایی، از TiO یک ماده مهم فوتوکاتالیزور ساخته است. در این مطالعه، تخریب نوری رنگ نساجی صنعتی اسید بلو ۱۱۳ (ABI13)، با استفاده از نانو ذرات آنا تاز 20 و تابش اشهما هم است. در این (UV-A)، در یک محیط ناهمگن آبی انجام شده است.

مواد و روش ها: فرایند فوتوکات الیزوری بهوسیله طیفسنجی UV-visible و مقادیر مختلف کات الیزور (۳۸) ۲۰/۰ (۱۰/۰ میرایط PH (۸–۳) و زمان تماس (۳۰–۲ دقیقه) برای غلظت ۲۰ 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 ازجمله زمان تابش، PH و مقدار کات الیزور در تخریب رنگ موردبررسی قرار گرفت.

یافتهها: بهرهوری حذف رنگ بهدقت بهوسیله یک معادله درجه دوم با ^R2 برابر ۰/۹۲٤۹ مدلسازی شد. شـرایط بهینـه برای حذف رنگ در زمان ۲۹/۷۸ دقیقه، pH برابر ۲/٥٦ و مقدار کاتالیزگر ۲/۰۰ میلیگرم در ۱۰۰ میلیلیتـر از محلـول به دست آمد. در این شرایط، ۹۵/۳٪ از رنگ حذف شد.

نتیجهگیری: نتایج نشان داد که نانو ذرات آنا تاز TiO₂ فعالیت کاتالیزوری خوبی را در تخریب رنگ AB113 تحت تابش UV نشان میدهند. بنابراین، تخریب نوری رنگ با استفاده از نانو ذرات آنا تاز TiO₂ در شرایط بهینه، میتواند بهطور مؤثری برای تصفیه پسابهای صنعتی رنگی استفاده شود.

كلمات كليدى: فوتوكاتاليزور، تخريب رنگ، نانو ذرات آنا تاز TiO₂، اسيد بلو ١١٣، طراحي Box-Behnken

* نویسنده مسئول: گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه گیلان، رشت، ایران ایمیل: nchaibakhsh@guilan.ac.ir - شماره تماس: ۳۳۲۷۷۲۲ –۰۱

مقدمه

در سالهای اخیر، نگرانیهای زیستمحیطی در مورد آلودگی و کاهش منابع آب، از عمده ترین چالشهای بشر محسوب می شوند. رنگها یکی از بزرگ ترین گروههای آلاینده پسابهای نساجی و سایر فرایندهای صنعتی هستند. با توجه به اثرات سوء رنگهای آلی بر سلامت انسان، فن آوری های متعددی برای تصفیه پساب رنگی به کار گرفته شده است که از آن جمله می توان انعقاد و لخته سازی، تصفیه زیستی، تصفیه الکتروشیمیایی، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی، جذب، اکسیداسیون شیمیایی و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) را نام برد.^۱ اکسیداسیون فوتو کاتالیزوری یکی از تکنیکهای مؤثر و شناخته شده برای کاهش اثرات منفی آلایندههای محیطزیست محسوب می شود.^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 2017، به علت شکاف نواری نازک و ساختار الکترونی متمایز (نوار هدایت اشغال نشده و نوار ظرفیت اشغالشده) بهعنوان فوتوکاتالیزور انتخاب میشوند .^۳ در فوتوکاتالیزورهای

نيمه هادي، الكترون ها از نوار ظرفيت نيمه هادي به كمك نـوري با بالاترین تطابق انرژی با شکاف نوار، به نوار هدایت برانگیخته می شوند که منجر به ایجاد جفت حفره مثبت (h⁺) و الکترون (e□) می شود (شمای ۱). الکترون های نوار هدایت عوامل كاهنده خوب (۰/۰+ تـا V ۱/۵ □) هستند در حالي كـه حفرهها در نوار ظرفیت (h⁺) عوامل اکسنده قـوی (۱/۰+ تـا V ۰/۳+) میباشند. الکترونها در نوار هدایت می توانند O₂ را به رادیکالهای سوپر اکسید (02°) کاهش دهند (٤). برهمکنش ا حفرهها در نوار ظرفیت اکسیژن یکتایی (O_2^1) را تولید O_2^{-1} میکند. واکنش بعدی حفرههای نوار ظرفیت با گروههای H₂O یا [©]OH جذبشده بر روی سطح، منجر به تشکیل رادیکالهای هیدروکسیل (H2O₂)، پراکسید هیدروژن (H₂O₂) و رادیکال پروتونه شده سوپر اکسید (•HOO) میشود. در طی فرایند فوتوکاتالیزوری، جفت های الکترون/حفره آزاد و گونه های اکسنده واکنش یذیر مانند •HO، ،HO و O₂⁰ با آلاینـدههای جذب شده روی سطح مانند ترکیبات معدنی و آلی واکنش می-دهند که سرانجام منجر به تخریب آنها میشود. فرایند فوتوكاتاليزوري اغلب در دماي اتاق انجام مي شود و آلودگي آلی به طور عمده به آب (H₂O) و کربن دی اکسید (CO₂) تبدیل مى شود.



شکل **۱:** مکانیسم تخریب فوتوکاتالیزوری بهوسیله TiO₂.

در مطالعه حاضر، برای اولین بار، نانو ذرات آنا تاز TiO₂ بدون هیچ تغییری و با استفاده از تابش فرابنفش در رنگبری پساب حاوی مادہ رنگزای اسید بلو ۱۱۳ (AB113) بے 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 بهینه سازی متعارف یک متغیر در یک زمان (OVAT) می باشد. مانند نیاز به زمان و آزمایش های کمتر، و توجه به اثـر متقابـل يارامترهاي مستقل.^{۳۲} افزون بر اين، اثر يارامترهاي عملياتي مؤثر بر روی رنگزدایی کارامل رنگزای کاتیونی AB113 ، نظیر مقدار کاتالیزگر (۳۲ - ۲۰/۰ mg)، شرایط pH (۸–۳) و زمان تماس (۳۰–۲ دقیقه) برای غلظت ۲۵ mg/L از رنگ موردنظر با استفاده از روش بهینهسازی سطح پاسخ مطالعه شـده و شـرایط بهينه به دست آمد.

فوتوكاتاليزوري TiO₂ ايفا ميكند.^{١٢}

مواد و روشها آزمایشهای فوتو کاتالیزو*ر*ی

triO₂ فتوکاتالیزور مورداستفاده در این مطالعه پودر تجاری TiO₂ 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 TiO₂ معلق در محلول و رنگ AB113 بوده که در محفظهای که بهطور مداوم تهویه میشود، قرار می گیرد. مخلوط حاصل به وسیله همزن مغناطیسی در طول تابش همرده شد. تابش مصنوعی توسط یک لامپ Kr در طول تابش اسرام) فراهم شد. حدود ۹۰٪ از قدرت تابش در ناحیه ۸-UV (۰۰۰–۳۱۵ نانومتر) و حدود ۱۰ درصد در

دستاورد برجسته فوجیشیما و هوندا در سال ۱۹۷۲ در واكنش فوتوالكتروشيميايي شكستن مولكول آب به H₂ و O₂، منجر به کاربردهای گسترده نانو موادی نظیر TiO₂ بهعنوان نانوفوتوكاتالیزورهای نیمههادی در تصفیه محیطزیست و ذخیره و تبدیل انرژی شد. ^۷ تیتانیوم دی کسید (TiO₂) یکی از نیمه هادی هایی است که به علت ویژگی های منحصربه فردی مانند قیمت پایین، ایمنی، پایداری بالا، عدم سمیت و توانایی اکسایش دسته وسیعی از آلایندهها در دمای محیط، بـ معنـوان فوتوكاتاليزور موردتوجه قرارگرفته است. ^ آنا تاز (چهاروجهي)، روتیل (چهار وجهی) و بروکیت (اورتورومبیک) سه چندشکلی شناخته شده TiO₂ هستند. آنا تاز و بروکیت، فازهای پایدار متـا (شبه پایدار) هستند، و روتیل ازنظر ترمودینامیکی پایدار است. فازهای آنا تاز و بروکیت TiO₂ در دمای بیش از C° ۲۰۰ به صورت برگشت ناپذیر و گرمازا به روتیل تبدیل می شوند. * شكل أنا تازبا توجه به تحرك بالاتر جفت الكترون/حفره، و تراكم بیشتر هیدروكسیل سطح ، فعالترین چندشكلی TiO₂ در فرایند فوتوکاتالیزوری میاشد. در مقابل، عملکرد فوتوكاتاليستي نـانو ذرات TiO₂ روتيـل قابـل توجـه نيسـت، و فعالیت فاز بروکیت به طور کامل بررسی نشده است. تعدادی از عوامل، مانند سطح، اندازه ذرات، نسبت چندشکلی، نوع ناخالصی، غلظت نقص، روش سنتز و خلوص فاز، بـه شـدت فعالیت فوتوکاتالیزوری نانو ذرات TiO₂ را تحت تأثیر قرار مىدھد. ``

فعالیت کاتالیزوری TiO₂ بر اساس جذب فوتون باانرژی مناسب و ایجاد انتقال دهنده 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 آنا تاز، در ناحیه نور فرابنفش طیف الکترومغناطیس (im در مراحیه نور فرابنفش می الکترومغناطیس (نور، انتقال بار و جذب سطحی به میزان زیادی به نقص های ساختاری آن مربوط می شود که نقش مهمی را در عملکرد

ناحیه UV-B (۳۱۵–۲۸۰ نانومتر) بود. فاصله بین لامپ و راکتور ۳۰ سانتیمتر بوده و قبل از تابش، نمونه به مدت ٥ دقیقه برای ایجاد تعادل جذب و دفع بین سطح کاتالیست و مولکولهای رنگ هم زده شد.^{۱۲}

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 ۸–۳ با افزودن HCl و NaOH رقیـق و با استفاده از دستگاه pH متر تنظیم شد (pH متر مدل WinLab®Data؛ WinLab®Data). در محــــدوده Line انتخاب شده، AB113 آبی رنگ بوده و حداکثر جـذب را در طول موج ٥٦٥ نـانومتر دارد (١٥). دویست میلی لیتر از ایـن محلول اولیه در بشر ۲۵۰ میلی لیتر 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 بهوسيله سانتريفوژ انجام شـد. سـپس، كـاهش جـذب محلـول بهوسيله دسـتگاه اسـپكتروفتومتر (مـدل UV 2100، شـيموتزو، ژاپن) در طول موج ماکزیمم AB113 (۵۳۵ nm) اندازه گیری شد. درصد حذف رنگ به کمک معادله (۱) محاسبه شد: درصد حذف رنگ $\frac{A_AAA}{A_A} = 100$ (1)

در این معادله _۵۵ جذب نمونه قبل از انجـام آزمـایش 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 کاتالیزگر، شرایط PH و زمان تماس بودند که در سه سطح در محدوده ۲۰ تا ۲۰ میلیگرم برای کاتالیزور، ۳ تا ۸ برای PH و ۲ تا ۳۰ دقیقه برای زمان آزمایش شدند. مجموع کل آزمایشهای درروش طراحی Box-Behnken، ۱۷ آزمایش میباشد که در Box- جدول ۱ نشان داده شده است. از داده های روش طراحی Boxsehnken جهت تعیین تناسب معادلات رگرسیون چند جملهای درجه دوم به صورت زیر استفاده شد:

يافتهها

فوتوکاتالیزور مورداستفاده در این مطالعه، ابتدا به وسیله تکنیک های مختلف طیف سنجی مورد شناسایی و بررسی قرار گرفت. پیک های شاخص در طیف پراش اشعه ایکس (XRD) در زوایای ۲۵ برابر ۲۵/۲، ۲۰/۳، ۲۸/۰، ۲۸/۵، ۵۵/۰ و ۲۳/۰ درجه به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۱۰۳)، (۱۰۶)، (۲۰۰)، (۱۰۵)، (۲۱۱) و (۲۰۶) هستند (شکل ۱) که تأییدکننده فاز خالص آنا تاز نانو ذرات ۲IO2 می باشد.

سجاد طالبی و همکاران



شکل **۱:** طیف پراش اشعه ایکس (XRD) نانو کاتالیزور TiO₂

دادەشدە است.

بازده فعالیت فوتوکاتالیزوری میباشد.

طيف سنجي FT□IR نـانو ذرات TiO₂ در شـكل ۳ نشـان

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، نانو ذرات کرهای شکل در اندازه های ۲۷ mm ۱۷–۱۶ را نشان داد (شکل ۲). بر طبق تصاویر بهدست آمده، نانو ذرات TiO₂ مورداستفاده در این مطالعه تجمع یافته نیستند که این امر مزیتی برای افزایش



شکل ۲: تصویر SEM نانو کاتالیزور TiO₂

مولکولهای آب جذبشده بر روی سطح هستند. افزون بر این، پیکهای ظاهرشده در طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS یا EDX) مربوط به اتم های Ti و O بوده و خلوص فوتوکاتالیزور را نشان میدهد (شکل ٤).

نوار پهن در ناحیه ^{۱۰} ۲۰۰ Cm مربوط به ارتعاش کششی پیوند O–Ti میباشد (۱۸). نوار ظاهرشده در ^{۱۱} Cm ۱۶۰۰ مربوط به ارتعاش TI_O Ti میباشد.^{۱۹} نوارهای مشخص در ۱۹٤۲ و ^{۱۱} ۳٤۵۱ Cm مربوط به گروه های OH







شکل ۵: ساختار شیمیایی رنگزای AB113

مدلسازی و آنالیز آما*ر*ی

ماتریس طراحی متغیرها و درصد حذف رنگزا
بور بهدست آمده در جدول ۱ نشان داده شده است. تطبیق داده های
م تجربی به دست آمده با مدل های مختلف و آنالیز واریانس آن ها
م نشان می دهد که بهترین مدل برای توصیف حذف رنگ مدل
ری درجه دوم با معادله زیر می باشد:
۲2.54 + 72.55 + 72.55 + = (٪) حذف رنگ

A2 $\Box 5.86 B^2 \Box 4.24 C^2 + 0.16 AB + 5.43 AC \Box 2.69 BC$

شکل ۵ شسمای ساختاری رنگزای AB113 را نشان میدهد. AB113 یکرنگ آزو تجاری و متداول است که بهطور گستردهای در رنگرزی چرم، پشم، پلی آمید و ابریشم مورداستفاده قرار می گیرد. ^۲افزون بر این، در سال های اخیر، به میزان وسیعی بهعنوان هدف تخریب برای اندازه گیری فعالیت فوتوکاتالیزورها موردتوجه قرار گرفته است. ارائه شده است نشان میدهد 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 7 نشان داده شده است.

که در آن A، B و C به ترتیب مقدار کاتالیزگر، pH و زمان میباشند. ضریب تعیین (R²) مدل به دست آمده ۹۸٬۹۹۱۹ بوده و مدل در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی دار میباشد =p-value) (0.0002. نتایج حاصل از آنالیز واریانس که در جدول ۲

| درصد حذف رنگ | زمان (دقيقه) | рН | مقدار نانو کاتالیزگر(میلیگرم) | شماره آزمایش |
|------------------------------|--------------|--------|-------------------------------|--------------|
| V0/70 | 17/** | 0/0• | ٣٥/٠٠ | ١ |
| 03/17 | ٧/٦٨ | ٦/٩٩ | ٤٩/٨٧ | ٢ |
| r./Vr | ٧/٦٨ | ٤/• ١ | ٤٩/٨٧ | ٣ |
| 07/21 | 25/22 | ٤/• ١ | ۲ • / ۱۳ | ٤ |
| V0/07 | 25/22 | ٤/• ١ | ٤٩/٨٧ | ٥ |
| $\gamma\gamma\gamma/V\gamma$ | 17/** | ٣/•• | *o /•• | ٦ |
| $\Lambda E/J\Lambda$ | ٣•/•• | 0/0 • | *o /•• | ٧ |
| 73/08 | 25/22 | ७/११ | ۲ • / ۱۳ | ٨ |
| 29/25 | 17/** | 0/0 • | \ • / • • | ٩ |
| 27/28 | ٧/٦٨ | ٤/٠١ | ۲ • / ۱۳ | ١. |
| 1 9/V• | 17/** | ٨/ • • | ٣٥/٠٠ | 11 |
| 01/7. | ٧/٦٨ | ٦/٩٩ | ۲ • / ۱۳ | ١٢ |
| VT/7 • | 17/** | 0/0 • | ٣٥/٠٠ | ١٣ |
| ٤٨/٧٣ | 17/** | 0/0 • | ٦•/•• | ١٤ |
| ۲٧/۳۳ | ۲/۰۰ | 0/0 • | *o /•• | 10 |
| ٩ • /٣١ | 25/22 | ٦/٩٩ | ٤٩/٨V | ١٦ |
| ۷۰/٤۰ | 17/•• | 0/0 • | ۳٥/۰۰ | ١٧ |

جدول 1: نتایج ماتریکس طراحی آزمایش های انجامشده برای حذف رنگزای AB113



مجله مهندسی بهداشت محیط ، سال چهارم، شماره ۲، زمستان ۱۳۹۵ 🔹 ۱۵۵

| | | | | 0 | |
|----------|-------------------------|---------------------------------------|------------|--------------|----------------------|
| P value | F value | متوسط مربعات | درجه آزادی | مجذور مربعات | منبع |
| •/•••٣ | ۲١/٣٦ | ٧٦٦/٥٤ | ٩ | 7/14//19 | مدل |
| •/••0• | 17/77 | ٥٨٢/٠٦ | ١ | ٥٨٢/•٦ | A، (مقدار كاتاليزور) |
| •/•••0 | ۳٦/٠٢ | 1292/9. | ١ | 1797/9. | (pH) . B |
| •/•••1 | ٩٥/٨٣ | 2529/27 | ١ | 2529/27 | C، (زمان) |
| •/•••V | ۲۳۶/۰۸ | 11/1/22 | ١ | 1111/17 | A^2 |
| •/•182 | ۱ • /VV | * ^7/VY | ١ | 377/VY | B^2 |
| •/• ٤٩• | ٥/٦٦ | 2 • 37/ 1 2 | ١ | ۲ • ۳/۱۲ | C^2 |
| •/9٤١• | •/••0٨ | •/71 | ١ | •/٢١ | AB |
| •/•٣٧٢ | ٦/٥٨ | T T T T T T T T T T | ١ | 777/771 | AC |
| •/7227 | 1/71 | ٥٧/٨٩ | ١ | ٥٧/٨٩ | BC |
| | | 30/24 | V | 201/25 | باقيمانده |
| • / ١٣١٧ | $\gamma/\Lambda\Lambda$ | ٤٧/٤٩ | ٥ | 23°V/23° | عدم تطابق |
| | | ٦/٩٠ | ٢ | ١٣/٨٠ | خطای خالص |
| | | | ١٦ | V10•/17 | تصحيح کل |

جدول ۲: نتایج آنالیز واریانس مدل درجه دوم بهدست آمده

بحث

تأثیر پارامترهای واکنش بر حذف رنگ اثر pH و مقدار کاتالیز گر 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

pH=۳ «۵۰ mg/L و دمای C° ۲۵ انجام شد. همان طور که در شکل ۷ مشاهده می شود 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 می یابد.^{۱۰} بنابراین بیشترین مقدار حذف رنگ در بیشترین مقدار کاتالیزگر قابل مشاهده است.



Catalyst dose (mg)

شکل ¥: تأثیر مقدار BH و مقدار کاتالیزگر بر کارایی حذف رنگ (در شرایط ثابت: غلظت محلول رنگی PK ۵۰ mg/L، دمای C° ۲۵، مقدار کاتالیزگر ۲۷/۵۰ mg و زمان۲۰ دقیقه)

۱۵۶ 🔶 مجله مهندسی بهداشت محیط ٬ سال چهارم ٬ شماره ۲ ، زمستان ۱۳۹۵



شکل ۸: تأثیر زمان تماس و مقدار کاتالیزگر بر کارایی حذف رنگ (در شرایط ثابت: غلظت محلول رنگی ۵۰ mg/L، دمای ℃ ۲۵، مقدار کاتالیزگر و زمان۲۰ دقیقه)

اثر زمانبر میزان حذف *ر*نگ

نتایج حاصل از تأثیر زمان تماس بر میزان حذف رنگ AB113 در شکل ۸ بهصورت نمودار کنتور اثر دو متغیر زمان و مقدار کاتالیزگر نمایش داده شده است. زمان تماس یکی از مهمترین فاکتورهای تأثیرگذار بر فرآیندهای اکسیداسیون فنتون 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 رادیکالهای آزاد و تماس آنها با مولکولهای رنگ قابل توصیف است.^{۱۲} نتایج حاصل از تأثیر



بازده فوتوکاتالیزوری نانو ذرات آنا تاز TiO₂ برای واکنش رنگبری 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.



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

مجله مهندسی بهداشت محیط ، سال چهارم ، شماره ۲ ، زمستان ۱۳۹۵ 🔹 ۱۵۷

این شرایط شامل زمان ۲۹/۸۷ دقیقه، مقدار کاتالیزگر ۲۰/۰۶ میلیگرم و PH برابر ۲۰۵۲ میباشد و راندمان حذف رنگ پیشگویی شده توسط مدل ۹۳/۰۸ درصد است. راندمان واقعی حذف رنگ در این شرایط ۹۳/۰۸ درصد میباشد که انحراف کمی از مقدار پیشگویی شده دارد. آزمایشهای کنترلی نشان داد که در غیاب کاتالیزور حذف قابل ملاحظهای مشاهده نمی شود و در طی ۱۲۰ دقیقه، تنها ۲۰٪ حذف رنگ مشاهده شد. درحالی که در حضور نانو کاتالیزور آنا تاز 20 در کمتر از ۳۰ دقیقه حذف رنگ به بیش از ۹۰٪ رسید. این مشاهده تأیید می کند که حذف رنگبر اساس جذب مستقیم بر روی سطح کاتالیزور نیست.

نتيجهگيرى

نتایج این مطالعه نشان میدهد که فرآیند اکسیداسیون فوتوکاتالیزوری بهوسیله نانو ذرات آنا تاز TiO₂ یک روش

منابع

- 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-TiO₂ 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 TiO₂ 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 TiO₂. Phys Chem Chem Phys 2014; 16: 20382-20386.
- 11. Hanaor DAH, Sorrell CC. Review of the anatase to rutile

۱۵۸ 🔶 مجله مهندسی بهداشت محیط ٬ سال چهارم، شماره ۲، زمستان ۱۳۹۵

مناسب برای حذف رنگهای آزو در محلولهای آبی است. راندمان حذف رنگ به عوامل زیادی ازجمله 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 ۲۰/۰۰ میلیگرم، PH برابر ۲۰/۳ و زمان ۲۹/۸۷ دقیقه حاصل شد. راندمان حذف رنگ در این شرایط برابر می تواند به عنوان یک روش کارامل برای تصفیه پسابهای حاوی رنگ بکار رود.

سپاسگزا*ر*ی

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

1. Hanifehpour1. Y, Soltani B, Amani-Ghadim AR, Hedayati

2. Bai W, Cai L, Wu C, Xiao X, Fan X, Chen K, Lin J.

3. Ng M, Kho ET, Liu S, Lim M, Amal R. Highly adsorptive

4. Lin YH, Hsueh HT, Chang CW, Chu H. The visible light-

5. Etacheri V, Valentin CD, Schneider J, Bahnemann D,

driven photodegradation of dimethyl sulfide on S-doped

TiO₂: Characterization, kinetics, and reaction pathways.

Pillai SC. Visible-Light Activation of TiO₂ Photocatalysts:

Advances in Theory and Experiments. J Photochem

activity. Mater Lett 2014; 124: 177-180.

Appl Catal B Environ 2016; 199: 1-10.

Photobiol C Photochem 2015; 25: 1-29.

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-

Alcohothermal synthesis of flower-like ZnS nano-

microstructures with high visible light photocatalytic

and regenerative magnetic TiO_2 for natural organic matter (NOM) removal in water. Chem Eng J 2014; 246: 196–

421.

203

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 nanoparticlesas photocatalyst for removal of volatile organic compounds fromindoor air. Appl Catal B Environ 2016; 184: 119–131.
- 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.
- 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.

- 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 TiO₂ 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 (TiO₂). 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 TiO₂ an important photocatalytic material. In this study, the photodegradation of an industrial textile dye Acid blue 113 (AB113), using anatase TiO₂ 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 TiO₂ nanoparticles, Acid blue 113, Box-Behnken design