



رنگبری پساب رنگی حاوی رنگزای آزوی اسیدی با فرآیند فوتوفنتون: عوامل عملیاتی و بررسی مقایسه‌ای

نیازمحمد محمودی^{۱*}، کاوه حسن رعیت طاری^{۲،۱}، شهین برهانی^۲، مختار آرامی^۲، فرحناز نورمحمدیان^۱
۱- گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه صنایع رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵
۲- دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵
۳- دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۴
تاریخ دریافت: ۱۳۸۶/۱۰/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۷/۲/۲۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۷/۳/۲۸

چکیده

در این تحقیق، رنگبری پساب رنگی نساجی با استفاده از فرآیند فوتوفنتون مورد مطالعه قرار گرفت. رنگزای اسید آبی ۹۲ به عنوان رنگزای آزوی اسیدی استفاده شد. عوامل مؤثر بر رنگبری در فرآیند فوتوفنتون مانند غلظت یون فرو، غلظت رنگزا و نمک‌های سدیم (استات، کربنات، نیترات و بیکربنات) بررسی شدند. حداکثر غلظت آهن استفاده شده برابر با مقدار مجاز آهن در پساب در نظر گرفته شد. افزایش غلظت رنگزا و وجود آنیون‌های استات، کربنات، نیترات و بیکربنات سرعت رنگبری را کاهش دادند. همچنین برای بررسی مقایسه‌ای، رنگبری با فرآیند فوتوکاتالیز در حضور ذرات تیتانیای تثبیت شده و فرآیند ترکیبی فوتوفنتون - فوتوکاتالیز صورت گرفت. فرآیند فوتوفنتون نسبت به فرآیند فوتوکاتالیز و فرآیند ترکیبی فوتوفنتون - فوتوکاتالیز بزرگترین سرعت رنگبری را دارد. نتایج آزمایشات نشان دادند که فرآیند فوتوفنتون قابلیت رنگبری پساب رنگی نساجی در غلظت‌های مختلف رنگزا و در حضور نمک‌های سدیم را دارد.

واژه‌های کلیدی: رنگبری، فوتوفنتون، پساب رنگی، رنگزای آزوی اسیدی، بررسی مقایسه‌ای.

Decolorization of Colored Wastewater Containing Azo Acid Dye Using Photo-Fenton Process: Operational Parameters and a Comparative Study

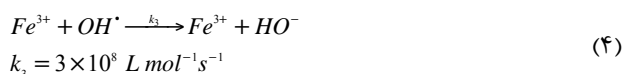
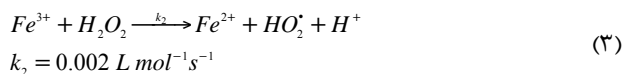
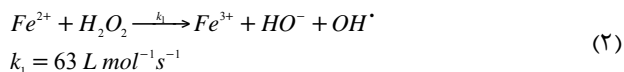
N. M. Mahmoodi*, K. H. Rayat-Tari, S. Borhany, M. Arami, F. Nourmohammadian

Abstract

In this paper, the decolorization of colored textile wastewater was investigated using Photo-Fenton process. Acid Blue 92 (AB92) was used as an azo acid dye model. The effect of decolorization parameters such as ferrous ion concentration, dye concentration and sodium salts (acetate, nitrate, carbonate and bicarbonate) were investigated. The maximum iron (II) concentration was set to maximum allowable discharge level to environment. The rate of decolorization reaction decreased by increasing dye concentration and in the presence of sodium salts. For a comparative study, decolorization of AB92 was also performed by photocatalysis using immobilized titania and combined Photo-Fenton - photocatalysis processes. The Photo-Fenton process had the greatest decolorization rate in comparison to photocatalysis and combined Photo-Fenton - photocatalysis processes. The results showed that the Photo-Fenton process had the decolorization capability of colored wastewater at different dye concentrations and in the presence of sodium salts. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 31-40. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

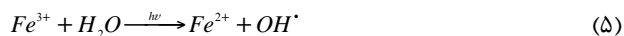
Keyword: Decolorization, Photo-Fenton, Colored wastewater, Azo acid dye, Comparative study.

۱- مقدمه



با توجه به واکنش‌ها و ثوابت سرعت ارائه شده، به جز واکنش کند بازتولید یون فرو (معادله ۴)، واکنش فنتون (معادله ۲) کوچک‌ترین ثابت سرعت را دارد. بنابراین، در صورت وجود یون فرو در محلول حاوی ماده آلاینده، این واکنش به عنوان شروع کننده عمل می‌کند و به محض تولید رادیکال هیدروکسیل، واکنش‌های بالا همراه با واکنش تخریب آلاینده به صورت موازی فعال می‌شوند.

فرآیند فوتوفنتون شامل استفاده از آب اکسیژنه و نمک حاوی آهن (II) همراه با تابش فرابنفش است که با تولید رادیکال هیدروکسیل سبب تجزیه آلاینده‌ها می‌شود. سرعت واکنش فنتون با تابش فرابنفش یا مرئی زیاد می‌شود. در صورت عدم وجود منبع نور، در ضمن واکنش، یون‌های فریک (Fe^{3+}) در محلول تجمع پیدا می‌کنند و با مصرف کامل یون‌های فرو (Fe^{2+})، واکنش عملاً متوقف می‌شود. در صورت وجود نور، با انجام واکنش زیر یون‌های فرو جدید تولید می‌شوند و چرخه ادامه پیدا می‌کند [۱۱].



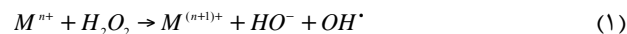
هدف از این تحقیق، بررسی جزئیات رنگبری رنگزای اسید آبی ۹۲ (AB92) در مقیاس پنج (۵ لیتر) و عوامل مؤثر در راندمان فرآیند رنگبری مانند غلظت آب اکسیژنه، مقدار pH، تابش فرابنفش، غلظت آهن، غلظت رنگزا و حضور آنیون‌ها به صورت نمک‌های سدیم می‌باشد. همچنین آزمایشات رنگبری با استفاده از فرآیند فوتوکاتالیز در حضور ذرات تیتانیای تثبیت شده و فرآیند ترکیبی فوتوفنتون - فوتوکاتالیز برای بررسی مقایسه‌ای راندمان با فرآیند فوتوفنتون، صورت گرفت. نکته تمایز اصلی در تعیین عوامل عملیاتی این تحقیق، علاوه بر مقیاس آزمایش (۵ لیتر پساب)، تمرکز بر روی کاهش غلظت آهن مورد استفاده است. به طوری که حداکثر غلظت آهن مورد استفاده، برابر با حداکثر غلظت مجاز آهن برای دفع پساب به طبیعت در نظر گرفته شده است و مقادیر کمتر از آن برای بررسی اثر آهن بر سینتیک رنگبری استفاده شدند.

صنایع نساجی مقدار زیادی آب مصرف می‌کنند و یکی از گروه‌های بزرگ آلوده کننده آب هستند. سالانه حدود هفتصد هزار تن و بیش از ده هزار نوع رنگزای سنتزی تولید می‌شود که بیش از نیمی از این رنگزاهای، آزو هستند. نزدیک به ۱۵ درصد از رنگزاهای تولید شده در جهان در فرآیندهای مختلف رنگرزی در صنایع نساجی وارد پساب می‌شوند [۴-۱].

پساب حاصل از مراحل مختلف تولید مانند سفیدگری، دما و pH بالایی دارد و شامل مقادیر زیادی مواد آلی، مواد تجزیه‌ناپذیر زیستی، صابون‌ها، شوینده‌ها، روغن، گریس و مواد بازی و قلیایی است. به علاوه وجود غلظت زیاد نمک در حوضچه‌های رنگرزی (نوعاً تا ۱۰۰ گرم در لیتر) باعث وجود مقدار زیادی نمک در پساب می‌شود که پالایش و دفع پساب را سخت‌تر می‌سازد. در نتیجه صنایع نساجی با دو معضل رنگبری و کاهش مقدار نمک پساب روبروست. به علاوه اکثر رنگزاهای در آب محلولند و تحت شرایط عادی تصفیه بیولوژیک هوازی، تجزیه‌پذیر نیستند [۹-۵].

در سال‌های اخیر، صنایع، تحت فشار شدید مسئولین و افکار عمومی اجتماع قرار دارند تا پساب‌های خود را قبل از تخلیه به محیط‌های طبیعی، به نحو مطلوبی تصفیه نمایند. از این رو یافتن روش‌های مؤثر تصفیه امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر است [۴].

یکی از مؤثرترین روش‌های تصفیه پساب‌های رنگی صنایع نساجی برای تخریب ساختار مواد آلی موجود در پساب، استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته است. در سال‌های اخیر، از میان این فرآیندها، فرآیندهای فنتون و فوتوفنتون با توجه به اکسایش کامل اکثر آلاینده‌ها توجه زیادی را به خود جلب کرده است و به عنوان یکی از روش‌های مؤثر تصفیه پساب مورد توجه قرار گرفته است [۴-۱۰]. واکنش کلی فنتون به شکل زیر است:

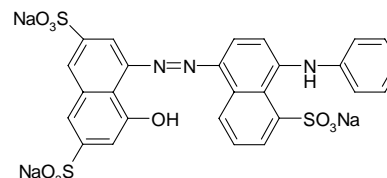


که در آن M یک فلز واسطه مثل آهن (Fe) است. مکانیزم «هابر-وایس» نشان داد که عامل مؤثر تجزیه در واکنش فنتون، رادیکال هیدروکسیل است [۱۵]. در غیاب نور و لیگاندهای کمپلکس ساز به جز آب، مکانیزم عمل برای تجزیه در محلول آبی همگن اسیدی، شامل تشکیل HO_2^{\cdot}/O_2^{\cdot} و رادیکال هیدروکسیل (OH^{\cdot}) است [۱۶]. رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^{\cdot}) به محض ورود به محلول به تمام ترکیبات آلی حمله می‌کنند. بازتولید فلز از مسیرهای مختلفی امکان‌پذیر است که در ادامه ارائه شده است [۱۱، ۱۵].

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد شیمیایی و وسایل

رنگزای اسید آبی ۹۲ (با مشخصات طول موج ماکزیمم جذب (λ_{max}) ۵۸۰ nm، فرمول شیمیایی $C_{26}H_{16}O_{10}S_3N_3Na_3$ و جرم مولکولی (۶۹۵٫۶ (g/mol) به عنوان رنگزای آزوی اسیدی با درجه خلوص تجاری از شرکت سیبا تهیه گردید. ساختار شیمیایی رنگزا در شکل ۱ ارائه شده است:



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای AB 92.

با توجه به موازنه بالا، برای تجزیه کامل محلول ۰٫۰۳۲ میلی مولار رنگزای AB92، غلظت مورد نیاز آب اکسیژنه ۲٫۲ میلی مولار است و این غلظت برای تمامی آزمایشات رنگبری مورد استفاده قرار گرفت. واکنش‌های فنتون و فوتوفنتون علاوه بر تابعیت از غلظت H_2O_2 و آهن اضافه شده، تابع pH محلول نیز هستند. در pH بزرگتر از ۳، حلالیت Fe^{3+} و تمام گونه‌های آن به شدت کم می‌شود. به همین دلیل یکی از شرایط استفاده از فرآیندهای فنتون و فوتوفنتون، انجام آزمایش در pH پایین است و در این محدوده pH فرآیندهای فنتون و فوتوفنتون بیشترین راندمان و کارایی را دارند [۲۳-۲۰]. در pHهای بالاتر یون فریک به صورت هیدروکسید رسوب می‌کند [۱۱]. برای بررسی تأثیر pH در pHهای ۵ و ۷ به محلول‌های حاوی رنگزا (۰٫۰۳۲ mM)، آب اکسیژنه (۲٫۲ mM) و آهن (۲ mg/L) اضافه گردید. محلول‌ها به دلیل عدم حل شدن آهن کدر شدند. در نتیجه برای تمامی آزمایشات با استفاده از اسید سولفوریک، pH محلول در محدوده بین ۲٫۸ تا ۳ تنظیم گردید.

آزمایش‌ها در راکتوری به شکل مکعب مستطیل و از جنس شیشه پیرکس انجام شد. سطوح داخلی و خارجی دیواره‌های راکتور توسط ورقه‌های آلومینیومی به طور کامل پوشانده شد، چون آلومینیوم توانایی بازتابش کامل پرتوهای فرابنفش را دارد.

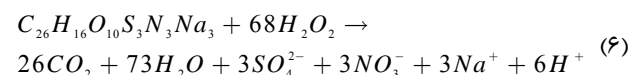
برای انجام آزمایشات رنگبری، ابتدا محلول‌های رنگی با غلظت مشخص (۰٫۰۳۲ میلی مولار) با حجم ۵ لیتر تهیه شد (بجز زمانی که تأثیر غلظت رنگزا بر رنگبری بررسی گردید). سپس با استفاده از اسید سولفوریک، pH محلول در محدوده بین ۲٫۸ تا ۳ تنظیم گردید. پس از آن سولفات آهن به محلول اضافه شد و پس از آن راکتور منتقل گردید. برای انتخاب مقدار آهن (II) مورد نیاز، با توجه به این که حداکثر مقدار مجاز آهن برای دفع پساب به طبیعت به اندازه ۲ mg/L است [۱۰]، این مقدار به عنوان حد نهایی در افزودن آهن در نظر گرفته شد. برای مشاهده تأثیر استفاده از آهن، پس از اضافه کردن آب اکسیژنه به محلول آزمایش‌ها در حالتی که لامپ‌ها خاموش بودند (فرآیند فنتون)، انجام گردید. آزمایشی هم برای تعیین اثر فرابنفش و آب اکسیژنه بدون آهن (فوتولیز) انجام شد. برای انجام آزمایشات فوتوفنتون، پس از اضافه کردن آب اکسیژنه به محلول، لامپ‌ها را روشن کرده و این لحظه به عنوان لحظه شروع واکنش لحاظ گردید (در آزمایش‌های مربوط به فرآیند فنتون، لحظه اضافه کردن آب اکسیژنه به عنوان لحظه شروع واکنش لحاظ می‌شود). در فواصل زمانی مختلف واکنش، از پساب نمونه برداری و با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر طیف جذبی نمونه‌ها گرفته شد. همچنین در شرایط بهینه تعیین شده، آزمایش‌های تعیین تأثیر تغییر غلظت رنگزا و تأثیر وجود آنیون‌های مختلف در محلول بر میزان رنگبری انجام شد. برای بررسی تأثیر غلظت رنگزا در فرآیند رنگبری، غلظت رنگزای AB92 از ۰٫۰۳۲ تا ۰٫۰۹۶ میلی مولار تغییر داده شد در حالی که متغیرهای

آب اکسیژنه (۳۰٪)، سولفات آهن (II) هفت آبه، اسید سولفوریک (۹۸٪)، نیترات سدیم، کربنات سدیم، بیکربنات سدیم، استات سدیم و سایر مواد مورد استفاده در آزمایشات با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک خریداری شدند. میزان رنگبری پساب‌های رنگی با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر، اندازه‌گیری شد. دو لامپ UV-C (فیلپس ۱۵ W) به عنوان منبع تابش فرابنفش استفاده شد.

۲-۲- روش کار

نخستین گام برای شروع آزمایش‌های رنگبری، تعیین میزان آب اکسیژنه مورد نیاز برای اکسایش کامل آلاینده است. در شرایطی که فرمول شیمیایی آلاینده نامعلوم باشد، این مقدار باید به کمک آزمایش و بهینه کردن مصرف آب اکسیژنه به دست آید. اما در حالتی که ساختار شیمیایی آلاینده مشخص باشد، با استفاده از موازنه کلی واکنش می‌توان با تقریب بسیار خوبی مقدار آب اکسیژنه مورد نیاز را به دست آورد [۱۹-۱۷].

برای انجام موازنه کلی، مواد اولیه و محصولات پایانی در نظر گرفته می‌شود. با انجام موازنه در مورد رنگزای AB 92 معادله زیر به دست می‌آید:



1- UV-Visible CECIL 2021

می‌شود (مرحله اول). چون آب اکسیژنه با آهن (II) از طریق واکنش‌های اکسایش - کاهش به شدت واکنش می‌دهد. این پدیده سبب می‌شود تا مقدار زیادی رادیکال هیدروکسیل تولید گردد (معادله ۲). تولید سریع رادیکال‌های هیدروکسیل همراه با واکنش آنها به صورت غیرگزینشی با تمام مواد قابل اکسایش موجود در محلول است. سرعت بالای واکنش علاوه بر پدیدار نمودن تعداد زیادی رادیکال فعال، باعث مصرف سریع یون‌های فرو و تبدیل آنها به یون‌های فریک می‌شود. پس از این مرحله، واکنش با بازیابی کند Fe^{2+} از Fe^{3+} از طریق معادله ۳ کنترل می‌شود (مرحله دوم) [۱۱].

سینتیک مرحله دوم واکنش‌های فنتون با سینتیک شبه مرتبه اول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان دادند که مرحله دوم واکنش‌های فنتون از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند (جدول ۱).

۳-۲- رنگبری با فرآیند فنتون در حضور تابش فرابنفش (فوتوفنتون)

در این قسمت آزمایش‌های انجام شده بخش ۳-۱، در حضور تابش فرابنفش انجام شد. نتایج آزمایشات در شکل ۳ ارائه شده است. تأثیر مثبت تابش فرابنفش بر فرآیند رنگبری، با مقایسه نتایج به دست آمده در این قسمت با شکل ۲ آشکار می‌شود. تابش فرابنفش علاوه بر باز تولید یون فرو (معادله ۵)، باعث برانگیختگی مولکول‌های رنگزا می‌شود و یا به طور مستقیم آب اکسیژنه را به رادیکال‌های هیدروکسیل تبدیل می‌کند. تولید سریع‌تر و بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل (که به نوبه خود به مولکول رنگزا حمله می‌کنند) باعث افزایش سرعت رنگبری می‌شود.

دیگر ثابت نگهداشته شدند (pH ۲,۹ و آب اکسیژنه ۲,۲ mM). آنیون‌های مورد استفاده شامل نمک‌های سدیم (استات، کربنات، نیترات و بیکرینات) بودند که همگی آنها ممکن است در پساب‌های واقعی نساجی حضور داشته باشند. مقادیر یکسانی از این آنیون‌ها (۱ mM) در شرایط pH ۲,۹، مقدار آب اکسیژنه (۲,۲ mM) و آهن (۲ mg/L) استفاده شدند.

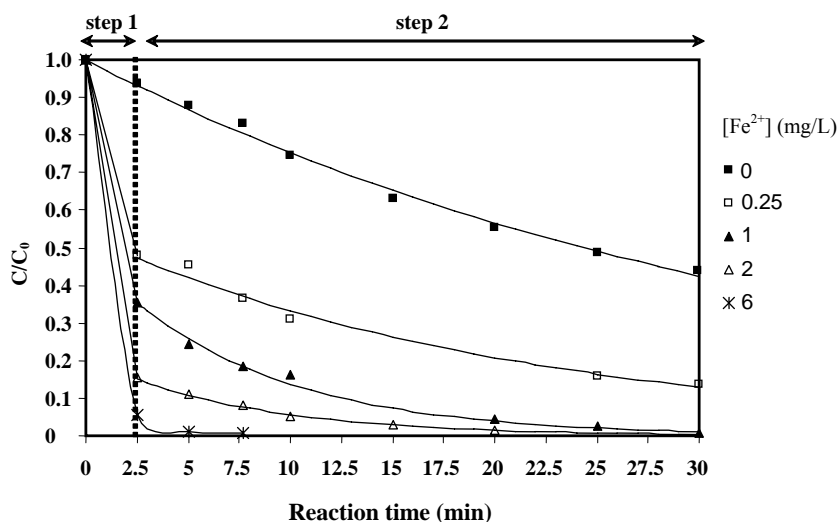
در انتها نیز برای بررسی مقایسه‌ای راندمان، رنگبری با فرآیند فوتوکاتالیز در حضور ذرات تیتانیای تثبیت شده و فرآیند ترکیبی فوتوفنتون - فوتوکاتالیز صورت گرفت. برای انجام رنگبری با فرآیند فوتوکاتالیز و فرآیند ترکیبی فوتوفنتون - فوتوکاتالیز از راکتوری استفاده شد که ذرات فوتوکاتالیست تیتانیا در جدار داخلی آن تثبیت شده‌اند [۱۹-۱۷].

۳- نتایج و بحث

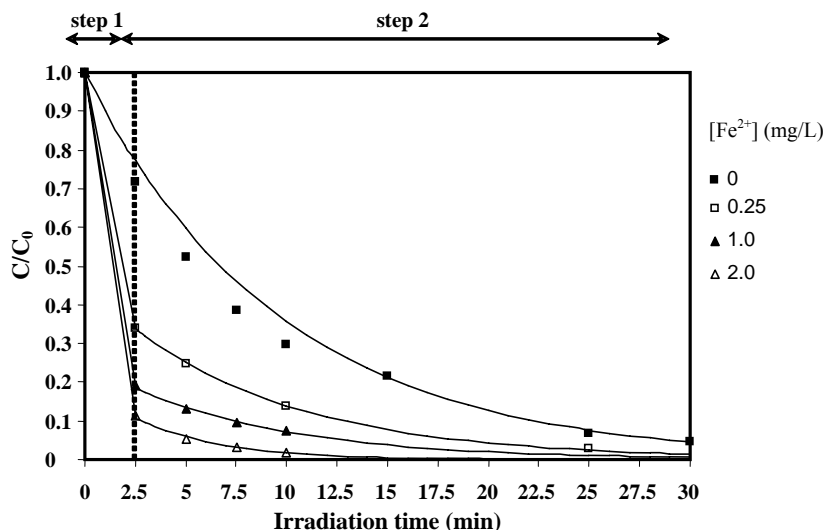
۳-۱- رنگبری با فرآیند فنتون (تأثیر غلظت آهن در غیاب تابش فرابنفش)

در این بخش تأثیر غلظت آهن در فرآیند فنتون مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات در شکل ۲ ارائه شده است.

شکل ۲ نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه یون فرو، سرعت رنگبری افزایش می‌یابد. این تأثیر به دلیل تولید سریع تعداد زیادی رادیکال هیدروکسیل است که به سرعت با مولکول‌های رنگزا واکنش داده و باعث رنگبری می‌شوند (معادله ۲). همان‌طور که در شکل ۲ مشاهده می‌شود رنگبری با فرآیند فنتون در دو مرحله انجام می‌شود. مرحله اول رنگبری سریع و مرحله دوم کند است. حضور آهن (II) در کنار آب اکسیژنه باعث کاهش سریع و ناگهانی غلظت رنگزا



شکل ۲: رنگبری رنگزای AB 92 با فرآیند فنتون در غلظت‌های مختلف آهن ($[AB92]=0.032$ mM، $[H_2O_2]=2.2$ mM و pH=2.9).



شکل ۳: رنگبری رنگزای AB 92 با فرآیند فوتوفنتون در غلظت‌های مختلف آهن ($[AB92]=0.032 \text{ mM}$ ، $[H_2O_2]=2.2 \text{ mM}$ و $pH=2.9$).

جدول ۱: رنگبری رنگزای AB 92 با فرآیند فوتون در غلظت‌های مختلف آهن ($[AB92]=0.032 \text{ mM}$ ، $[H_2O_2]=2.2 \text{ mM}$ و $pH=2.9$).

رنگبری در مرحله دوم		درصد رنگبری در مرحله اول	$[Fe^{2+}] \text{ (mg/L)}$
$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2	(۲،۵ دقیقه)	
۰،۰۲۸	۰،۹۸۷	۱۱	۰
۰،۰۴۶	۰،۹۸۹	۵۳	۰،۲۵
۰،۰۹۶	۱	۷۰	۱
۰،۲۵۶	۰،۹۹۸	۸۸	۲
---	---	۹۴	۶

زمانی مختلف با شرایط بهینه شده در شکل ۴ ارائه شده است. رنگزای AB92 در ناحیه مرئی ($\lambda_{max} 580 \text{ nm}$) به دلیل وجود کروموفور آزو جذب قوی دارد. کروموفور در ناحیه مرئی و حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار رنگزا در ناحیه فرابنفش جذب می‌دهند. پس از گذشت مدتی از زمان فرآیند تصفیه، در حضور آب اکسیژنه محلول‌های رنگی رنگزای AB92 کاملاً رنگبری می‌گردند (شکل ۴). همچنین جذب موجود در ناحیه UV نیز پس از اتمام فرآیند به طور محسوس کم می‌شود این پدیده ناشی از تخریب حلقه‌های آروماتیک رنگزا می‌باشد [۲۴،۲۵].

۳-۳- تأثیر غلظت رنگزا بر میزان رنگبری در فرآیند فوتوفنتون

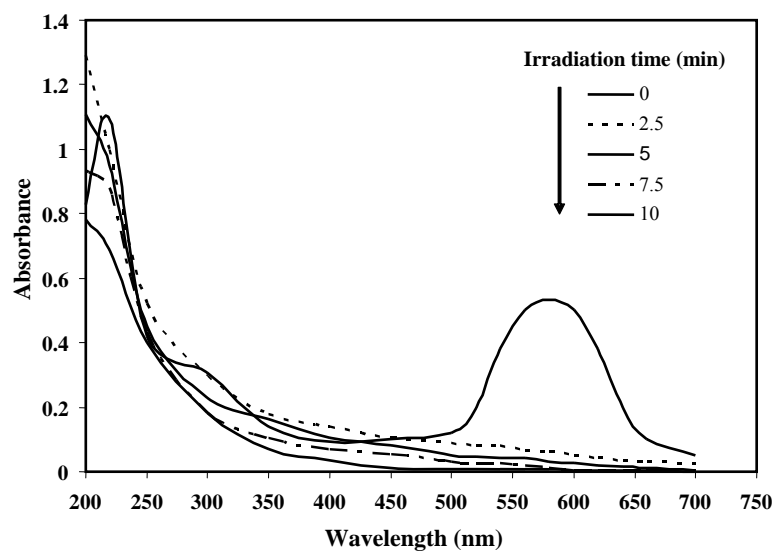
برای بررسی تاثیر غلظت رنگزا در فرآیند رنگبری، غلظت رنگزای AB92 از ۰،۰۳۲ تا ۰،۰۹۶ میلی‌مولار تغییر داده شد در حالی که متغیرهای دیگر ثابت نگهداشته شدند ($pH 2.9$ و آب اکسیژنه 2.2 mM). شکل ۵ میزان رنگبری را در غلظت‌های مختلف رنگزا نشان می‌دهد.

همان طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود رنگبری رنگزا با فرآیند فوتوفنتون نیز در دو مرحله انجام می‌شود. مرحله اول رنگبری بسیار سریع و مرحله دوم کند است. تابش فرابنفش در حضور آهن (II) و آب اکسیژنه باعث کاهش بسیار سریع و ناگهانی غلظت رنگزا می‌شود (مرحله اول). چون آب اکسیژنه با آهن (II) از طریق واکنش‌های اکسایش - کاهش به شدت واکنش می‌دهند. این پدیده سبب می‌شود تا مقدار زیادی رادیکال هیدروکسیل تولید گردد (معادله ۲). پس از این مرحله، واکنش با بازیابی کند Fe^{2+} از Fe^{3+} از طریق معادله ۳ کنترل می‌شود (مرحله دوم). سینتیک مرحله دوم واکنش‌های فوتوفنتون با سینتیک شبه مرتبه اول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان دادند که مرحله دوم واکنش‌های فوتوفنتون از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند (جدول ۲).

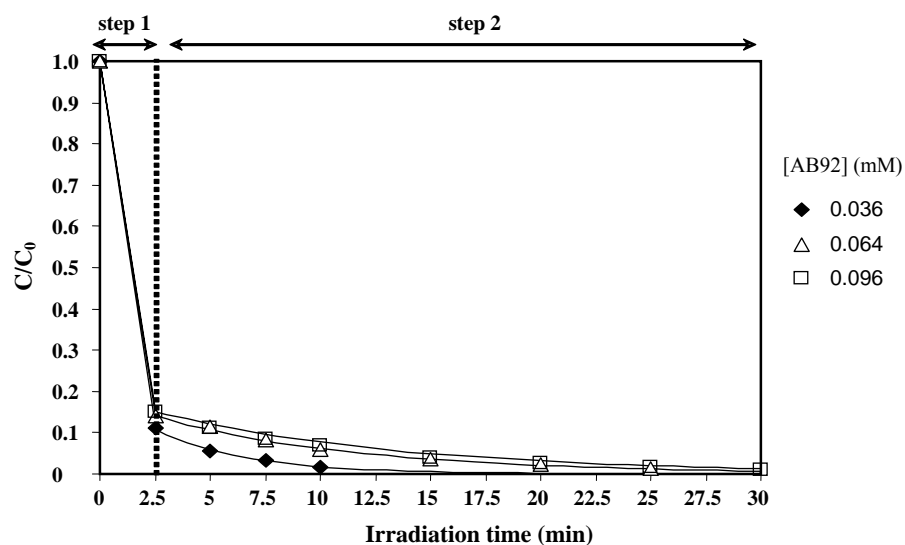
فرآیند فوتوفنتون در زمان کوتاهی رنگبری پساب رنگی حاوی AB 92 را انجام می‌دهد. برای درک بهتر سرعت و موفقیت این فرآیند، نمودارهای طیف جذبی پساب رنگزای AB92 مورد مطالعه در بازه‌های

جدول ۲: رنگبری رنگزای AB 92 با فرآیند فوتوفنتون در غلظت‌های مختلف آهن ($[AB92]=0.032 \text{ mM}$, $[H_2O_2]=2.2 \text{ mM}$ و $pH=2.9$).

رنگبری در مرحله دوم		درصد رنگبری در مرحله اول (۲,۵ دقیقه)		$[Fe^{2+}] \text{ (mg/L)}$
$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2			
۰,۱۰۳	۰,۹۹۵	۲۸		۰
۰,۱۱۸	۰,۹۹۵	۶۶		۰,۲۵
۰,۱۲۷	۰,۹۹۶	۸۱		۱
۰,۴۴۳	۰,۹۹۶	۸۹		۲



شکل ۴: نمودار تخریب رنگزای AB92 با فرآیند فوتوفنتون در بازه‌های زمانی مختلف تابش ($[Fe^{2+}]=2.0 \text{ mg/L}$, $[AB92]=0.032 \text{ mM}$, $pH=2.9$ و $[H_2O_2]=2.2 \text{ mM}$).



شکل ۵: تأثیر غلظت رنگزای AB 92 بر میزان رنگبری با فرآیند فوتوفنتون ($[Fe^{2+}]=2.0 \text{ mg/L}$, $[H_2O_2]=2.2 \text{ mM}$ و $pH=2.9$).

رنگ می‌باشد. در نتیجه پساب صنایع نساجی حاوی مقادیر قابل ملاحظه‌ای از این آنیون‌ها می‌باشد. بنابراین بررسی تأثیر آنیون‌ها در کارایی فرآیند رنگبری ضروری است [۴].

برای بررسی تأثیر آنیون‌ها در فرآیند رنگبری رنگزای AB92 نمک‌های استات سدیم، نیترات سدیم، بیکربنات سدیم و کربنات سدیم انتخاب شدند. مقادیر یکسانی از این آنیون‌ها (1 mM) و در شرایط pH ۲٫۹، مقدار آب اکسیژنه ۲٫۲ mM و $[Fe^{2+}] = 2.0 \text{ mg/L}$ استفاده شدند (شکل ۶).

شکل ۶ نشان می‌دهد از بین آنیون‌های انتخاب شده، کربنات بیشترین تأثیر بازدارندگی را در فرآیند رنگبری دارد. اثر بازدارندگی آنیون‌ها ناشی از خواص گیراندازی رادیکال‌های هیدروکسیل و حفرات مثبت ایجاد شده در سطح کاتالیست می‌باشد که این اثر برای یون‌های کربنات شدیدتر است. لازم به یادآوری است که آنیون رادیکال‌های حاصل از واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل با آنیون‌ها (واکنش گیراندازی)، واکنش پذیری کمتری نسبت به رادیکال هیدروکسیل دارند. همچنین آنیون‌ها در فرآیند رنگبری از طریق واکنش‌های گوناگون مانند واکنش اکسایش مستقیم به وسیله حفرات مثبت در سطح کاتالیست و واکنش آنیون رادیکال‌ها با خود آنیون‌ها مداخله می‌کنند [۱].

همان‌طور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت رنگزا، سرعت رنگبری کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت رنگزا، احتمال رقابت حدواسط‌های تشکیل شده در اثر تجزیه، با مولکول‌های رنگزای مادر وجود دارد و این مزاحمت در مقادیر زیاد حدواسط‌های تولید شده در غلظت‌های اولیه بالای رنگزا افزایش می‌یابد [۲۴، ۲۵]. با افزایش غلظت رنگزا و ثابت ماندن غلظت آب اکسیژنه تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده نیز ثابت باقی می‌ماند در نتیجه سرعت رنگبری کم می‌شود. رنگبری رنگزا با فرآیند فوتوفنتون در غلظت‌های مختلف رنگزا نیز در دو مرحله انجام می‌شود (شکل ۵). مرحله اول رنگبری بسیار سریع و مرحله دوم کند است.

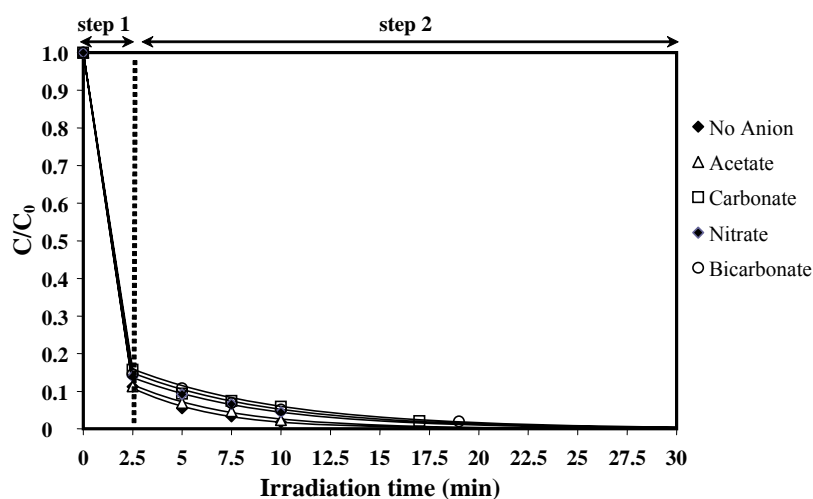
سینتیک مرحله دوم واکنش‌های فوتوفنتون با سینتیک شبه مرتبه اول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان دادند که مرحله دوم واکنش‌های فوتوفنتون از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند (جدول ۳).

۳-۴- اثر آنیون‌ها بر میزان رنگبری در فرآیند فوتوفنتون

وجود یون‌های آلی و معدنی در پساب‌های رنگی صنایع نساجی متداول است. کربنات سدیم برای تنظیم pH حمام رنگ به کار می‌رود. نقش مهم این ترکیب، تثبیت مولکول‌های رنگزا روی الیاف و بهبود ثبات

جدول ۳: تأثیر غلظت رنگزای AB 92 بر میزان رنگبری با فرآیند فوتوفنتون ($[H_2O_2] = 2.2 \text{ mM}$ ، $[Fe^{2+}] = 2.0 \text{ mg/L}$ و $pH = 2.9$).

رنگبری در مرحله دوم		درصد رنگبری در مرحله اول	
k (min^{-1})	R ²	(۲٫۵ دقیقه)	غلظت رنگزا (mM)
۰٫۲۴۳	۰٫۹۹۶	۸۹	۰٫۰۳۲
۰٫۱۱۱	۰٫۹۹۸	۸۶	۰٫۰۶۴
۰٫۰۹۷	۰٫۹۹۶	۸۵	۰٫۰۹۶



شکل ۶: تأثیر آنیون‌ها بر میزان رنگبری رنگزای AB 92 با فرآیند فوتوفنتون ($[AB92] = 0.032 \text{ mM}$ ، $[H_2O_2] = 2.2 \text{ mM}$ ، $[Fe^{2+}] = 2.0 \text{ mg/L}$ و $[anion] = 1.0 \text{ mM}$ ، $pH = 2.9$).

شده است [۳۰-۲۶]. نتایج آزمایشات مقایسه کارایی فرآیندها در شکل ۷ ارائه شده است.

در شکل ۷ مشاهده می‌شود که فرآیند فوتوکاتالیز رنگبری محلول تیتانیا در آب نامحلول است در نتیجه سطح واکنش بسیار کمتر از زمانی است که کاتالیست در آب محلول باشد. همچنین فرآیند ترکیبی فوتوفنتون - فوتوکاتالیز نیز عمل رنگبری را با سرعت کمتری نسبت به فرآیند فوتوفنتون انجام می‌دهد. به نظر می‌رسد تیتانیا با آهن کمپلکس می‌دهد و از واکنش آهن با آب اکسیژنه جلوگیری می‌کند در نتیجه تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را کند می‌کند. هرچند فرآیندهای ترکیبی مکانیزم‌های پیچیده‌ای داشته و به بررسی‌های بیشتری احتیاج دارد.

همان طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود رنگبری رنگزا با فرآیند فوتوفنتون در حضور نمک‌های سدیم نیز در دو مرحله انجام می‌شود. مرحله اول رنگبری بسیار سریع و مرحله دوم کند است.

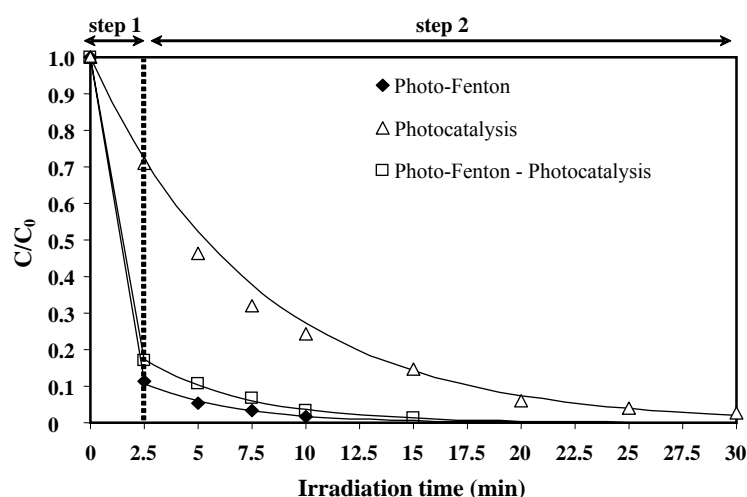
سینتیک مرحله دوم واکنش‌های فوتوفنتون با سینتیک شبه مرتبه اول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان دادند که مرحله دوم واکنش‌های فوتوفنتون از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند (جدول ۴).

۳-۵- استفاده از فرآیند فوتوکاتالیز و فرآیند ترکیبی فوتوفنتون - فوتوکاتالیز برای رنگبری

برای مقایسه کارایی فرآیند فوتوفنتون با سایر فرآیندها، رنگبری محلولهای رنگی با فرآیند فوتوکاتالیز و فرآیند ترکیبی فوتوفنتون - فوتوکاتالیز صورت گرفت. تحقیقات زیادی در زمینه فوتوکاتالیز انجام

جدول ۴: تأثیر آنیون‌ها بر میزان رنگبری رنگزای AB 92 با فرآیند فوتوفنتون ($[AB92]=0.032 \text{ mM}$, $[H_2O_2]=2.2 \text{ mM}$, $[Fe^{2+}]=2.0 \text{ mg/L}$, $[anion]=1.0 \text{ mM}$ و $pH=2.9$).

رنگبری در مرحله دوم		درصد رنگبری در مرحله اول	نوع آنیون
k (min^{-1})	R ²	(۲,۵ دقیقه)	
۰,۲۴۳	۰,۹۹۶	۸۹	بدون آنیون
۰,۲۰۵	۰,۹۸۶	۸۹	استات
۰,۱۳۹	۰,۹۸۵	۸۴	کربنات
۰,۱۵۰	۰,۹۹۸	۸۶	نیتрат
۰,۱۴۴	۰,۹۹۳	۸۵	بی کربنات



شکل ۷: رنگبری رنگزای AB 92 با استفاده از فوتوکاتالیز، فوتوفنتون و فرآیند ترکیبی فوتوفنتون - فوتوکاتالیز ($[AB92]=0.032 \text{ mM}$, $[H_2O_2]=2.2 \text{ mM}$ و $pH=2.9$).

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق با تمرکز بر روی سینتیک رنگبری به عنوان نخستین گام در تصفیه پساب، عوامل مؤثر بر رنگبری رنگزای AB92 با استفاده از فرآیند فوتوفنتون از جمله غلظت آب اکسیژنه، مقدار pH، تابش فرابنفش، غلظت آهن، غلظت رنگزا و حضور آنیون‌ها به صورت نمک‌های مختلف سدیم مورد مطالعه قرار گرفت. با افزایش غلظت آلاینده، سرعت رنگبری کاهش یافت. همچنین با افزایش نمک‌های سدیم (استات، کربنات، نیترات و بیکربنات) به پساب‌ها، رنگبری با سرعت کم انجام شد. فرآیند فوتوکاتالیز و فرآیند ترکیبی فوتوفنتون - فوتوکاتالیز نیز پساب‌های رنگزای AB92 رنگبری می‌کنند اما سرعت رنگبری آنها کمتر از فرآیند فوتوفنتون کمتر است. نتایج آزمایشات نشان دادند که فرآیند فوتوفنتون قابلیت رنگبری پساب رنگی نساجی در غلظت‌های مختلف رنگزا و در حضور نمک‌های سدیم را دارد.

همان طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود رنگبری رنگزا با فرآیند فوتوکاتالیز دو مرحله ای نیست و از آغاز واکنش از سینتیک مرتبه اول تبعیت می‌کند اما رنگبری با فرآیند فوتوفنتون و فرآیند ترکیبی فوتوفنتون - فوتوکاتالیز دو مرحله ای است. علت این پدیده این است که در فرآیند فوتوکاتالیز واکنش‌های اکسایش - کاهش با سرعت خیلی کم اتفاق می‌افتد اما در فرآیندهای بر پایه فوتوفنتون به دلیل وجود یک اکسید کننده (آب اکسیژنه) و یک احیا کننده (آهن II)، واکنش‌های اکسایش - کاهش در زمان‌های اولیه با سرعت بسیار زیاد اتفاق می‌افتد این پدیده سبب می‌شود تا مقدار زیادی رادیکال هیدروکسیل تولید شده (معادله ۲) و سرعت رنگبری افزایش می‌یابد و سپس سرعت این واکنش‌ها کم می‌شود.

سینتیک مرحله دوم فرآیند ترکیبی فوتوفنتون - فوتوکاتالیز با سینتیک شبه مرتبه اول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات نشان دادند که مرحله دوم از سینتیک شبه مرتبه اول تبعیت می‌کند (جدول ۵).

جدول ۵: رنگبری رنگزای AB 92 با استفاده از فوتوکاتالیز، فوتوفنتون و فرآیند ترکیبی فوتوفنتون - فوتوکاتالیز (AB92)=0.032 mM، [H₂O₂]=2.2 mM و pH=2.9.

رنگبری در مرحله دوم		درصد رنگبری در مرحله اول	نوع فرآیند رنگبری
k (min ⁻¹)	R ²	(۲,۵ دقیقه)	
۰,۲۴۳	۰,۹۹۶	۸۹	فوتوفنتون
۰,۱۳۴	۰,۹۹۱	۲۹	فوتوکاتالیز
۰,۲۱۱	۰,۹۹۷	۸۳	فرآیند ترکیبی فوتوفنتون - فوتوکاتالیز

۵- مراجع

- N. M. Mahmoodi, M. Arami, Bulk phase degradation of Acid Red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium (IV) oxide nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 182(2006), 60-66.
- N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, N. S. Tabrizi, Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst. *Chem. Eng. J.* 112(2005), 191-196.
- C. Rodriguez Couto, A. Dominguez, A. Sanroman, Photocatalytic degradation of dyes in aqueous solution operating in a fluidized bed reactor. *Chemosphere.* 46(2002), 83-86.
- N. M. Mahmoodi, M. Arami, K. Gharanjig, F. Nourmohammadian, Decolorization and Mineralization of Basic Dye using Nanophotocatalysis: Pilot Scale Study. *J. Color Sci. Tech.* 1(2007), 1-6. (In Persian).
- C. L. Hsueh, Y. H. Huang, C. C. Wang, C. Y. Chen, Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system. *Chemosphere.* 58(2005), 1409-1414.
- L. Nunez, J. A. Garcia-Hortal, F. Torrades, Study of kinetic parameters related to the decolorization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes. *Dyes Pigments.* 75(2007), 647-652.
- Y. Li, Y. Lu, X. Zhu, Photo-Fenton discoloration of the azo dye X-3B over pillared bentonites containing iron. *J. Hazard. Mater.* 132(2006), 196-201.
- D. Gummy, P. Fernández-Ibáñez, S. Malato, C. Pulgarin, O. Enea, J. Kiwi, Supported Fe/C and Fe/Nafion/C catalysts for the photo-Fenton degradation of Orange II under solar irradiation. *Catal. Today.* 101(2005), 375-382.
- M. M. Alnuaimi, M. A. Rauf, S. S. Ashraf, A comparative study of Neutral Red decoloration by photo-Fenton and photocatalytic processes. *Dyes Pigments.* 76(2008), 332-337.
- I. Arslan, I. Akmehtmet Balcioglu, T. Tuhkanen, Oxidative treatment of simulated dyehouse effluent by UV and near-UV light assisted Fenton's reagent. *Chemosphere.* 39(1999), 2767-2783.
- M. Rodriguez, Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment: Degradation, mineralization and biodegradability enhancement. PhD Thesis, Chemistry Faculty, Barcelona University, 2003.
- A. Burbano, Chemical degradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by Fenton reagent. PhD Thesis, Department of Civil and Environmental Engineering of the College of Engineering, University of Cincinnati, 2004.
- L. Lunar, D. Sicilia, S. Rubio, D Pérez-Bendito, U. Nickel, Degradation of photographic developers by Fenton's reagent: Condition optimization and kinetics for metol oxidation.

- Water Res.* 34(2000), 1791-1802.
14. V. Kavitha, K. Palanivelu, Degradation of nitrophenols by Fenton and photo-Fenton processes. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 170(2005), 83-95.
 15. A. V. Sychev, V. G. Isak, Iron compounds and the mechanisms of the homogeneous catalysis of the activation of O₂ and H₂O₂ and of the activation of organic substrates. *Rus. Chem. Rev.* 64(1995), 1105-1129.
 16. H. Gallard, J. De Laat, Kinetic modeling of Fe(III)/H₂O₂ oxidation reactions in dilute aqueous solution using atrazine as a model organic compound. *Water Res.* 34(2000), 3107-3116.
 17. N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, K. Gharanjig, F. Nourmohammadian, Nanophotocatalysis using immobilized titanium dioxide nanoparticle. Degradation and mineralization of water containing organic pollutant: case study of Butachlor. *Mater. Res. Bull.* 42(2007), 797-806.
 18. N. M. Mahmoodi, N. Y. Limaee, M. Arami, S. Borhany, M. Mohammad-Taheri, Nanophotocatalysis using nanoparticles of titania. Mineralization and finite element modelling of Solophenyl dye decolorization. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 189(2007), 1-6.
 19. N. M. Mahmoodi, M. Arami, K. Gharanjig, F. Nourmohammadian, A. Y. Bidokhti, Purification of water containing agricultural organophosphorus pollutant using titania nanophotocatalysis: Laboratory studies and numerical modeling. *Desalination.* 130(2008), 183-192.
 20. K. Wu, Y. Xie, J. Zhao, H. Hidaka, Photo-Fenton degradation of a dye under visible light irradiation. *J. Mol. Cat. A: Chem.* 144(1999), 77-84.
 21. M. Lucas, J. Peres, Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation. *Dyes Pigments.* 71(2006), 236-244.
 22. J.-M. Lee, M.-S. Kim, B. Hwang, W. Bae, B.-W. Kim. Photodegradation of acid red 114 dissolved using a photo-Fenton process with TiO₂. *Dyes Pigments.* 56(2003), 59-67.
 23. M. Muruganandham, M. Swaminathan, Decolourization of reactive orange 4 by Fenton and photo-Fenton oxidation technology. *Dyes Pigments.* 63(2004), 315-321.
 24. N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, N. S. Tabrizi, Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor. *J Colloid Interface Sci.* 295(2006), 159-164.
 25. N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, Photocatalytic degradation of triazinic ringcontaining azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO₂ photoreactor: Bench scale study. *J. Hazard Mater.* 133(2006), 113-118.
 26. X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications. *Chem. Rev.* 107(7)(2007), 2891-2959.
 27. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 95(1995), 69-96.
 28. N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, K. Gharanjig, Photocatalytic degradation of agricultural N-heterocyclic organic pollutants using immobilized nanoparticles of titania. *J. Hazard. Mater.* 145(2007), 65-71.
 29. I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations - a review. *Appl. Catal. B: Environ.* 49(2004), 1-14.
 30. N. M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, K. Gharanjig, F. D. Ardejani, Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nanophotocatalysis using immobilized nanoparticles of titanium dioxide. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 290(2006), 125-131.