



دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر
فصلنامه‌ی کاربرد شیمی در محیط زیست

سال سوم، شماره‌ی ۱۰
بهار ۱۳۹۱، صفحات ۱۵-۱۱

حذف رنگ آبی متیلن از محلول‌های آبی توسط سیستم UV/Nano-TiO₂، مطالعه پارامترهای عملیاتی*

جبرئیل نعمتی

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران
jabrailnemati@yahoo.com

پروین غربانی

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران
p-gharbani@iaua-ahar.ac.ir

علی مهری‌زاد

گروه شیمی، واحد علوم و تحقیقات آذربایجان شرقی، دانشگاه آزاد اسلامی تبریز، تبریز، ایران
mehrizad@iauasrb.ac.ir

چکیده

در مقاله حاضر، تخریب فوتوکاتالیزوری ترکیب آبی متیلن توسط نانو ذرات تیتانیم دی‌اکسید در حضور اشعه ماوراءبنفش مطالعه شده است. اثر پارامترهای عملیاتی مؤثر بر فرآیند تخریب، شامل مدت زمان تابش دهی، مقدار کاتالیزور، pH و دما بررسی شد. نتایج نشان داد که سیستم UV/Nano-TiO₂ قادر به حذف مقدار قابل توجهی از رنگ از محلول‌های آبی است به طوری که در مدت ۶۰ دقیقه بالغ بر ۹۹٪ آبی متیلن حذف می‌شود. همچنین بررسی اثر مقدار کاتالیزور نشان داد که تغییر در مقدار نانو ذرات تیتانیم دی‌اکسید تأثیری در تغییر راندمان حذف نداشته و حتی در مقادیر اندک کاتالیزور (۰/۱ گرم از Nano-TiO₂) حداکثر مقدار حذف (بیش از ۹۹٪) اتفاق می‌افتد. مطالعه اثر pH نشان داد که محیط‌های خنثی و قلیایی نقش مؤثری در حذف رنگ دارند، همچنین بررسی اثر دما در فرآیند تخریب، نشان داد که تغییر دما تأثیر محسوسی در راندمان حذف ندارد.

کلید واژه‌ها: آبی متیلن، تیتانیم دی‌اکسید، فوتوکاتالیزور.

مقدمه

کنترل کیفیت پساب‌ها و تصفیه مؤثر، جهت حذف آلودگی‌ها و استفاده مجدد از آب بازیافت شده در کشاورزی و ایجاد فضای سبز، عامل ارزشمند جلوگیری از نفوذ آلودگی‌ها به محیط زیست و صرفه‌جویی در استفاده از منابع آبی می‌باشد. کنترل کیفیت فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی پساب‌ها شرط اصلی رفع آلودگی از محیط زیست، حفظ بهداشت، سلامتی و صرفه‌جویی در استفاده از منابع آب و همچنین توسعه فضای سبز و آبادانی می‌باشد. آلاینده‌های مختلفی، اعم از ترکیبات آلی و معدنی موجب ایجاد آلودگی آب‌ها می‌شوند که در این میان، رنگ‌ها گروهی از مواد آلی پیچیده هستند که در نتیجه مراحل مختلف، نظیر رنگرزی در صنایع نساجی به محیط زیست وارد می‌شوند. صنایع نساجی و رنگرزی مقادیر زیادی از آب را مصرف نموده و یکی از بزرگ‌ترین صنایع مصرف‌کننده آب می‌باشند، به طوری که میزان مصرف آب در این صنایع بین ۲۵ تا ۲۵۰ متر مکعب به ازای هر تن محصول (با توجه به نوع فرایند تولید) است. رنگ‌ها ترکیبات آلی آروماتیکی هستند که نور را در طول موج ۳۵۰-۷۰۰nm (ناحیه نور مرئی) جذب می‌کنند. بر اساس ساختار شیمیایی یا کروموفور، رنگ‌ها به ۳۰-۲۰ گروه تقسیم می‌شوند. رنگ آبی متیلن از جمله رنگ‌های کاتیونی است که به طور وسیعی در صنایع نساجی، جهت رنگرزی پارچه‌های پشمی، کتانی و ابریشمی مورد استفاده قرار می‌گیرد. سوزش چشم، تهوع، اسهال و استفراغ از جمله عوارض ناشی از پساب‌های حاوی رنگ آبی متیلن می‌باشد که در انسان گزارش شده است [۴-۱]. با توجه به مقادیر بالای مصرف آب در صنایع نساجی و به طبع آن تولید مقدار قابل توجهی پساب‌های حاوی رنگ‌های مختلف، لزوم تصفیه چنین آلاینده‌هایی امری اجتناب‌ناپذیر است. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، روش‌های جدید با راندمان بالایی هستند که اکسیداسیون و تخریب طیف وسیعی از ترکیبات آلی و غیر آلی را که در

برابر روش‌های مرسوم مقاومند، تسریع می‌کنند. اکسیداسیون پیشرفته بر مبنای شکل‌گیری ذرات بسیار واکنش‌پذیر مانند رادیکال‌های هیدروکسیل که محدوده وسیعی از آلاینده‌ها را به صورت غیر انتخابی اکسید می‌نمایند استوار است. در واقع این روش، ادغام فرآیندهای مختلفی از جمله فرایندهای اوزناسیون، سونولیز، فرآیندهای فوتوکاتالیزوری و غیره می‌باشند [۵]. به طور کلی تغییر در سرعت واکنش‌های شیمیایی به کمک یک ماده فعال نوری (فوتوکاتالیزور) به فرآیندهای فوتوکاتالیزوری موسوم است. فوتوکاتالیزورها اکسیدهای فلزی نیمه رسانایی هستند که از نظر آرایش الکترونی دارای یک لایه ظرفیت پر با انرژی کم و یک لایه رسانایی خالی با انرژی بالا هستند. از میان اکسیدهای فلزی نیمه رسانا، تیتانیم دی اکسید به دلیل قیمت مناسب، غیر سمی بودن، پایداری زیاد، کارایی فوتوکاتالیزوری بالا با قابلیت استفاده از نور خورشید به عنوان منبع انرژی و همچنین توانایی تخریب گسترده وسیعی از آلاینده‌ها در دمای محیط و بدون نیاز به افزودنی‌های دیگر، بیش از سایر نیمه رساناها مورد توجه است. سیستم UV/TiO_2 که در آن از تیتانیم دی اکسید به عنوان فوتوکاتالیزور استفاده می‌شود، یکی از جدیدترین و کارآمدترین فرآیندهای فوتوکاتالیزوری با قابلیت کاربرد در زمینه‌هایی همچون تصفیه آلاینده‌های آب و هوا، سطوح خود تمیز شونده و آنتی باکتریال می‌باشد که در سال‌های اخیر تحقیقات وسیعی را به خود اختصاص داده است [۸-۶]. به همین دلیل در تحقیق حاضر حذف رنگ آبی متیلن توسط نانو ذرات تیتانیم دی اکسید و در حضور اشعه فرابنفش با در نظر گرفتن پارامترهای مؤثر بر این فرآیند مورد مطالعه قرار می‌گیرد.

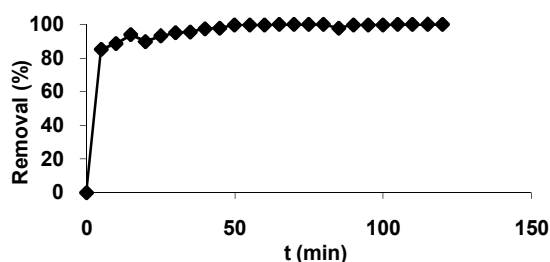
بخش تجربی

مواد

نانو ذرات تیتانیم دی اکسید با متوسط اندازه ذرات کمتر از ۲۱ nm، مساحت سطح ویژه $50-15 \text{ m}^2/\text{g}$ و خلوص ۹۹/۵٪

نتایج و بحث اثر مدت زمان تابش

به منظور بررسی اثر مدت زمان تابش بر روی فرآیند حذف رنگ توسط سیستم UV/Nano-TiO₂، ۰/۱ g از Nano-TiO₂ به ۲۵۰ mL از محلول آبی متیلن با غلظت ۱۰ mg/L و pH≈۶ در دمای ۲۰ °C اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت ۱۲۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی هم زده شد و در فواصل زمانی ۵ دقیقه نمونه برداری از آن انجام گرفت که نتایج حاصل در شکل (۱) نشان داده شده است. با توجه به شکل، نتیجه می‌شود که مناسب‌ترین مدت زمان تابش دهی، یک ساعت می‌باشد که در این بازه زمانی حداکثر مقدار تخریب (بالغ بر ۹۹٪) اتفاق می‌افتد.

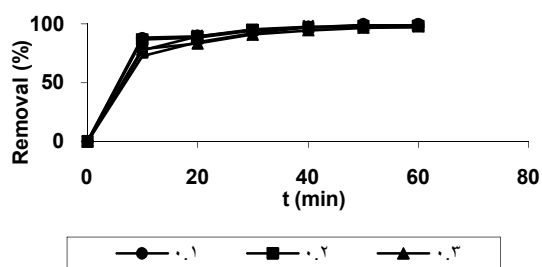


شکل (۱): اثر UV/Nano-TiO₂ در حذف آبی متیلن

([MB]₀=۱۰ mg/L; [Nano-TiO₂]=۰/۱ g/۲۵۰ mL; pH=۶; T= ۲۰ °C)

اثر مقدار کاتالیزور

به منظور بررسی اثر مقدار کاتالیزور در حذف رنگ آبی متیلن، آزمایش‌ها در حضور مقادیر مختلفی از Nano-TiO₂ (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴ و ۰/۵ گرم) انجام شد که نتایج حاصل در شکل (۲) نشان داده شده است.



شکل (۲): اثر مقدار کاتالیزور در حذف آبی متیلن توسط سیستم

UV/Nano-TiO₂

([MB]₀=۱۰ mg/L; pH=۶; T= ۲۰ °C)

از شرکت Degussa آلمان خریداری شد. ترکیب آبی متیلن (MB) با فرمول شیمیایی C₁₆H₁₈N₃SCl و وزن مولکولی ۳۱۹/۸۵ g/mol از شرکت Merck آلمان تهیه شد.

روش کار

آزمایش‌های حذف رنگ آبی متیلن با سیستم UV/TiO₂ به روش ناپیوسته در یک فوتوراکتور شامل لامپ UV (با توان ۳۰ وات)، همزن مغناطیسی، جک آزمایشگاهی و بشر ۵۰۰ میلی‌لیتری انجام شد. تغییرات غلظت آبی متیلن در طول زمان نسبت به پارامترهای مختلف نظیر مقدار کاتالیزور، pH محلول و دما مورد ارزیابی قرار گرفت. در هر آزمایش، مقدار ۲۵۰ mL از محلول آبی متیلن (با غلظت و pH معین) در بشر ۵۰۰ mL ریخته شد و بعد از اضافه نمودن کاتالیزور، در دمای معین هم زده شد. در طول فرآیند و در فواصل زمانی معین (۵ دقیقه)، نمونه برداری از ظرف انجام شد و ابتدا به کمک دستگاه سانتریفوژ (مدل CE.148 شرکت شیمی فان)، نمونه‌ها صاف شدند و سپس برای اطمینان از عاری شدن کامل محلول از نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید نمونه‌های سانتریفوژ شده از میکروفیلتر (با قطر منافذ ۲۲ میکرومتر) نیز عبور داده شدند. با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (UV-Vis مدل DR 5000 شرکت HACH)، مقدار جذب محلول صاف شده در طول موج ماکزیمم ترکیب آبی متیلن (۶۶۰ nm) تعیین و غلظت آن با استفاده از نمودار کالیبراسیون محاسبه شد. برای تعیین درصد آبی متیلن حذف شده یعنی Removal (%), از رابطه (۱-۱) استفاده شد:

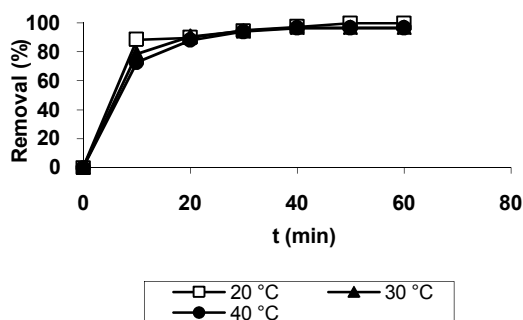
(۱-۱)

$$\text{Removal (\%)} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100$$

در این رابطه C₀ و C_t به ترتیب، غلظت اولیه و غلظت محلول در لحظات مختلف (mg/L) می‌باشد.

اثر دما

جهت بررسی اثر دما در میزان حذف رنگ آبی متیلن، آزمایشات در سه دمای ۲۰، ۳۰ و ۴۰ °C (با دامنه تغییر ± 0.5 °C) و یکسان بودن سایر عوامل (۲۵۰ mL محلول آبی متیلن با غلظت ۱۰ mg/L در $\text{pH} \approx 6.8$ و ۰/۱ g از Nano-TiO₂) دنبال شد.



شکل (۴): اثر دما در حذف آبی متیلن

([MB]₀ = ۱۰ mg/L; [Nano-TiO₂] = ۰/۱ g/۲۵۰ mL; pH = ۶; T = ۲۰ °C)

با توجه به شکل (۴) نتیجه می‌شود که تغییر دما تأثیری در میزان راندمان حذف رنگ ندارد. در واقع حضور رادیکال‌های هیدروکسیل مستقل از مقدار دما بوده و در دماهای مختلف مقادیر مناسبی از این رادیکال‌ها جهت تخریب عامل آلاینده توسط سیستم UV/ Nano-TiO₂ تولید می‌شود.

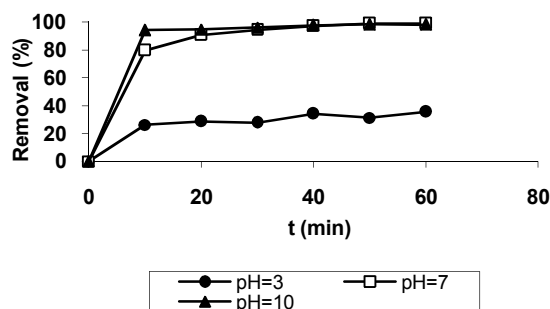
نتیجه‌گیری

سیستم UV/ Nano-TiO₂ فرآیندی بسیار مؤثر جهت تخریب رنگ آبی متیلن از محلول‌های آبی می‌باشد. حداکثر راندمان حذف آبی متیلن در pH های قلیایی و در مدت زمان یک ساعت به مقدار بالغ بر ۹۹٪ اتفاق می‌افتد. همچنین نتایج نشان داد که میزان تخریب رنگ در حضور UV/ Nano-TiO₂ مستقل از تغییرات دمایی می‌باشد.

با توجه به شکل (۲) ملاحظه می‌شود که تغییر در مقدار کاتالیزور تأثیری در تغییر راندمان حذف نداشته و حتی در مقادیر اندک کاتالیزور (۰/۱ گرم از Nano-TiO₂) حداکثر مقدار حذف (بیش از ۹۹٪) اتفاق می‌افتد.

اثر مقدار pH

از جمله عوامل مؤثر بر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته اثر pH محلول می‌باشد، لذا به منظور بررسی اثر pH محلول در میزان حذف رنگ، محلول‌هایی با pH برابر ۳، ۷ و ۱۰ با هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید و به کمک دستگاه pH متر تهیه شد. در این مرحله، pH محلول به عنوان تنها متغیر آزمایش بوده و آزمایشات با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها (۲۵۰ mL محلول آبی متیلن با غلظت ۱۰ mg/L، ۰/۱ g Nano-TiO₂ و دمای ۲۰ °C) انجام شد (شکل ۳).



شکل (۳): اثر مقدار pH در حذف آبی متیلن

([MB]₀ = ۱۰ mg/L; [Nano-TiO₂] = ۰/۱ g/۲۵۰ mL; T = ۲۰ °C)

با توجه به شکل (۳) ملاحظه می‌شود که راندمان حذف رنگ آبی متیلن توسط سیستم UV/ Nano-TiO₂ در محیط‌های خنثی و قلیایی به مراتب بیشتر از pH های اسیدی است که دلیل اصلی این امر را به حضور مقدار زیادی از رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط‌های قلیایی می‌توان نسبت داد.

منابع

- [5] Berberidou, C. , Pouliso, I. , Xekoukoulotakis, N.P. , Mantavirinos, D., Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions, *Catalysis B: Environmental*. 74, 63-72, 2007.
- [6] Thakur, R.S. , Chaudhary, R. , and Singh, C. , Fundamentals and applications of the photocatalytic treatment for the removal of industrial organic pollutants and effects of operational parameters: A review, *J.Renewable Sustainable Energy*. 2, 42-70, 2010.
- [7] Jingyi, L. , Chuncheng, C. , Jincal, Z. , Huaiyong, Z. , and Zhe, D., Photodegradation of dye pollutants on TiO₂ pillared bentonites under UV light irradiation, *Science in china (series B)*. 45, 445-448, 2002.
- [8] Ling, C. , Mohamed, A. , Bahatia, S., Photo degradation of model textile dye in aqueous stream, *Jural Teknologi*. 40, 91-103, 2004.
- [1] Dele, W. , O'Neill, C. , Freda, R. Hawkes, Helena, M. Pinheiro L., Anaerobic Treatment of Textile Effluents: A Review, *J Chem Technol Biotechnol.*, 73, 23-35, 1998.
- [2] Lee, J.W. , Choi, S.P. , Thiruvenkatachari, R. , Shim, W.G. , Moon, H., Evaluation of the performance of adsorption and coagulation processes for the maximum removal of reactive dyes, *Dyes pigments*, 69, 196-203, 2006.
- [3] Liu, Y. , Chen, X. , Li, Y. , Burda, C., Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nanocatalysts, *Chemosphere*. 61, 11-18, 2005.
- [4] Salehi, M. , Hashemipour, H. , Mirzaee, M., Experimental Study of Influencing Factors and Kinetics in Catalytic Removal of Methylene Blue with TiO₂ Nanopowder, *American Journal of Environmental Engineering*. 2, 1-7, 2012.