



اکسیداسیون رنگزاهای راکتیو با استفاده از کربن فعال / پراکسید هیدروژن از پساب‌های رنگی نساجی

شوکا خرم فر^۱، مختار آرامی^۲، هژیر بهرامی^{۳*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۴-۴۴۱۳

۲- استاد، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۴-۴۴۱۳

۳- دانشیار، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۵۸۷۴-۴۴۱۳

تاریخ دریافت: ۹۰/۲/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۰/۷/۱۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۶/۲۰

چکیده

در این مقاله اکسیداسیون رنگزاهای پساب‌های رنگی نساجی توسط کربن فعال (AC) / پراکسید هیدروژن (H_2O_2) مورد ارزیابی قرار گرفت. رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ (RR198) و راکتیو سیاه ۵ (RB5) به عنوان رنگزاهای مدل انتخاب شدند. خواص سطحی کربن فعال با استفاده از تبدیل فوریه زیر قرمز و میکروسکوپ الکترونی پویشی ارزیابی گردید. اکسیداسیون رنگزاهای توسط کربن فعال / پراکسید هیدروژن از طریق اسپکتروفومتر مرئی-فرابنفش و کروماتوگرافی یونی مطالعه شد. تأثیر مقدار کربن فعال، غلظت اولیه رنگزا، pH و نمک روی اکسیداسیون رنگزاهای ارزیابی گردید. مطالعات سینتیک نشان دادند که سرعت اکسیداسیون رنگزاهای از مدل سینتیکی مرتبه دوم پیروی می نماید. آنیون فرمات به عنوان ماده واسطه آلیفاتیک غالب شناسایی گردید. نتایج بیانگر این است که فرآیند اکسیداسیون توسط کربن فعال / پراکسید هیدروژن قادر است به عنوان یک فرآیند دوست‌دار محیط زیست به شمار رود.

واژه‌های کلیدی: کربن فعال / پراکسید هیدروژن، اکسیداسیون رنگزا، پساب رنگی نساجی، سینتیک، حدواسط‌های آلیفاتیک.

Dye Oxidation Using Activated Carbon/hydrogen Peroxide from Textile Colored Wastewater

S. Khorramfar, M. Arami, H. Bahrani*

Textile Engineering Department, Amirkabir University of Technology, P.O. 15874-4413, Tehran, Iran.

Received: 01-05-2011

Accepted: 03-10-2011

Available online: 10-09-2012

Abstract

In this paper, the oxidation of dyes from colored textile wastewater by activated carbon (AC)/hydrogen peroxide (H_2O_2) was investigated. Reactive Red 198 (RR198) and Reactive Black 5 (RB5) were used as model dyes. The surface characteristics of AC were investigated using Fourier transform infrared (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). Dye oxidation by AC/ H_2O_2 was studied using UV-Vis spectrophotometer and Ion chromatography (IC). The effects of AC dosage, initial dye concentration, pH and salt on dye oxidation were investigated. Kinetics analysis indicated that the dye oxidation rates could be approximated at pseudo-second order model. Formate anion was detected as dominant aliphatic intermediate. Results indicated that the AC/ H_2O_2 could be used as an eco-friendly material to degrade dyes from colored wastewater. J. Color Sci. Tech. 6(2012), 115-124 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: AC/ H_2O_2 , Dye oxidation, Textile colored wastewater, Kinetic, Aliphatic intermediate.

۱- مقدمه

با توجه به قدرت بالای اکسیداسیون ($E^0=2.80$ v) (رابطه ۱)، رادیکال هیدروکسیل گونه‌ای با قدرت فعالیت بسیار بالا می‌باشد که قادر است انواع ترکیبات مقاوم را به صورت غیر انتخابی به موادی کوچک‌تر با قابلیت تخریب بیولوژیکی تجزیه و سرانجام آنها را به مواد معدنی مانند آب و دی اکسید کربن تبدیل نماید [۱۱،۲۲].

به واسطه حضور رادیکال‌های هیدروکسیل، انجام هم‌زمان اکسیداسیون توسط پراکسید هیدروژن و جذب توسط کربن فعال قادر است سرعت تجزیه کاتالیزوری آلاینده‌ها را به صورت افزایشی^۳ بالا ببرد و در نتیجه قابلیت تجزیه بیولوژیکی آنها را نیز افزایش دهد. بنابراین کاربرد روش‌های اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از کاتالیزورهای ناهمگن می‌تواند به عنوان یکی از مؤثرترین روش‌های تصفیه آب به شمار آید.

مقالات متعددی در ارتباط با اکسیداسیون آلاینده‌ها در محلول‌های آبی توسط کربن فعال/پراکسید هیدروژن منتشر شده است [۲۵-۱۹،۲۱-۱۶،۱۳،۱۱،۴-۶]. مرور مقالات اخیر نشان می‌دهد عامل‌های عملیاتی و مطالعات سینتیکی اکسیداسیون رنگزها توسط کربن فعال / پراکسید هیدروژن با جزئیات بررسی نشده است. در این مقاله، اکسیداسیون رنگزها از پساب‌های رنگی نساجی توسط کربن فعال / پراکسید هیدروژن با جزئیات ارزیابی گردید. رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ (RR198) و راکتیو سیاه ۵ (RB5) بعنوان رنگزهای مدل انتخاب شدند. خواص سطحی کربن فعال با استفاده از تبدیل فوریه زیر قرمز^۴ (FTIR) و میکروسکوپ الکترونی پویشی^۵ (SEM) بررسی گردید. اکسیداسیون رنگزها توسط کربن فعال/ پراکسید هیدروژن از طریق اسپکتروفومتر مرئی-فراابنفش و کروماتوگرافی یونی^۶ (IC) مطالعه شد. تأثیر مقدار کربن فعال، غلظت اولیه رنگز، pH و نمک روی اکسیداسیون رنگزها ارزیابی گردید. علاوه بر این، مطالعات سینتیکی اکسیداسیون رنگزها نیز مورد ارزیابی قرار گرفت.

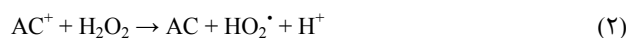
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

کربن فعال از مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ تهیه گردید. رنگزهای راکتیو قرمز ۱۹۸ (RR198) و راکتیو سیاه ۵ (RB5) از شرکت سیبا خریداری و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفت. ساختار شیمیایی رنگزها در شکل ۱ نشان داده شده است. سایر مواد شیمیایی از جمله هیدروژن پر اکسید ۳۰٪ وزنی/وزنی از شرکت مرک خریداری شدند.

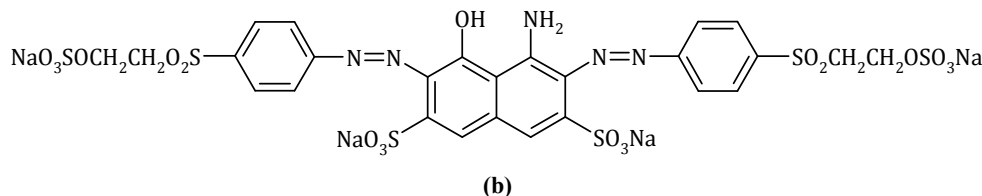
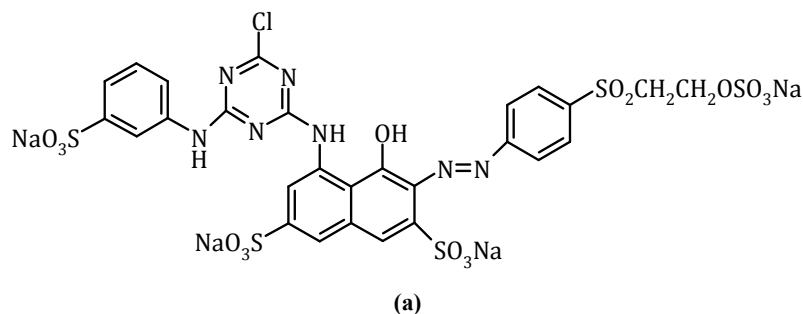
امروزه حضور رنگزهای نساجی در پساب‌ها به یک مساله چالش‌برانگیز تبدیل شده است. تجزیه رنگزهای مصنوعی به واسطه ساختار حلقوی پیچیده و ماهیت سنتزی شان مشکل می‌باشد [۶-۱]. روش‌های زیادی مانند جذب، نانوفیلتراسیون، فوتوفنتون و ازناسیون برای حذف رنگزها از پساب‌های رنگی به کار رفته است [۱۰-۷]. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ (AOPs) با استفاده از اکسیدکننده‌های قوی همچون رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^{\bullet})، به عنوان روشی مؤثر برای تخریب آلاینده‌ها در تصفیه آب به شمار می‌رود. رادیکال‌های هیدروکسیل از پراکسید هیدروژن با استفاده از کاتالیزورهای همگن (به طور مثال فنتون) یا کاتالیزورهای ناهمگن (به طور مثال کاتالیزورهای فلزی نگهدارنده، اکسیدهای فلزی، گرافیت و کربن فعال) قابل تولید می‌باشد [۱۱].

کربن فعال^۲ (AC) به واسطه طبیعت پر روزه و سطح مقطع وسیع خود، به عنوان جاذبی مؤثر و کارا برای انواع آلاینده‌ها به شمار می‌رود. اگرچه جذب توسط کربن فعال، روشی مؤثر برای حذف ترکیبات آلی است اما این ماده به راحتی در طی فرآیند، اشباع می‌گردد و در نتیجه نیازمند بازیافت یا جایگزینی کامل می‌باشد. ترکیب دو روش جذب و کاتالیز ناهمگن می‌تواند به عنوان فرآیندی مؤثر و کارا برای تصفیه آب به کار رود. با توجه به نقش پیچیده کربن فعال، تجزیه کاتالیزوری پراکسید هیدروژن و آلاینده‌ها توسط کربن فعال، نیازمند مطالعات دقیق‌تر می‌باشد [۱۹-۱۱]. تجزیه کاتالیزوری پراکسید هیدروژن توسط کربن فعال شامل تبادل گروه هیدروکسیل روی سطح کربن فعال با آنیون پراکسید هیدروژن (HO_2^-) است که در نتیجه آن پراکسید، روی سطح تولید می‌شود و سپس در اثر تجزیه مولکول پراکسید هیدروژن دیگر، اکسیژن تولید و مکان‌های کربن فعال نیز بازیابی می‌گردد [۲۱-۱۵،۱۹،۱۱]. علاوه بر این، پراکسید هیدروژن قادر است روی سطح کربن فعال نیز فعال گردد و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد نماید که این فرآیند نیز در بسیاری از مقالات قید شده است [۱۹،۱۵،۱۱]. در این حالت کربن فعال را می‌توان به عنوان یک کاتالیزور انتقال دهنده الکترون به شمار آورد، همان طور که در فرآیند هابر - وایز کربن فعال به دو صورت احیا و اکسید شده موجود است (روابط ۱ و ۲) [۱۱]:



3- Synergy
4- Fourier transform infrared
5- Scanning electron microscopy
6- Ion chromatography

1- Advanced oxidation processes
2- Activated carbon



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای RR198 (a) و رنگزای RB5 (b)

مقادیر متفاوت کربن فعال (۰٫۲، ۰٫۱۵، ۰٫۱، ۰٫۰۵، ۰) به ۴۰۰ ml محلول رنگی (۵۰ mg/l) و پراکسید هیدروژن (۰٫۴۱ mM) در دمای محیط (۲۵ °C) و pH برابر ۲٫۵ به مدت ۶۰ دقیقه ارزیابی گردید. تأثیر غلظت اولیه رنگزا روی درصد اکسیداسیون نیز مورد مطالعه قرار گرفت. بدین منظور ۰٫۰۴ g کربن فعال به ۴۰۰ ml محلول رنگی با غلظت‌های متفاوت (۱۵۰، ۱۰۰، ۵۰، ۲۵ mg/l) و پراکسید هیدروژن (۰٫۴۱ mM) افزوده و در دمای محیط (۲۵ °C) و pH ۲٫۵ به مدت ۶۰ دقیقه هم زده شد.

تأثیر pH روی اکسیداسیون رنگزاها در ۴۰۰ ml محلول رنگی (۵۰ mg/l) به همراه پراکسید هیدروژن (۰٫۴۱ mM)، در دمای محیط (۲۵ °C) و مقدار بهینه کربن فعال (۰٫۰۴ g) و در مقادیر مختلف pH (۱۰ و ۷٫۵، ۵، ۲٫۵) به مدت ۶۰ دقیقه مطالعه شد.

تأثیر نمک روی درصد اکسیداسیون رنگزاها نیز بررسی شد. ۰٫۰۲ M نمک‌های مختلف (Na₂SO₄، NaCl، Na₂CO₃، NaHCO₃) به ۴۰۰ ml محلول رنگی (۵۰ mg/l) و پراکسید هیدروژن (۰٫۴۱ mM)، در دمای محیط (۲۵ °C) و در مقادیر بهینه کربن فعال (۰٫۰۴ g) اضافه شد.

برای اهداف مقایسه‌ای نیز آزمایشات جذب روی کربن فعال و اکسیداسیون با پراکسید هیدروژن هر کدام به تنهایی در سیستم فوق و شرایط مشابه انجام گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- خصوصیات سطحی

برای ارزیابی خصوصیات سطحی کربن فعال، طیف FTIR و تصویر SEM مورد مطالعه قرار گرفت. طیف FTIR کربن فعال (شکل ۲)

۳-۲- خصوصیات سطحی کربن فعال

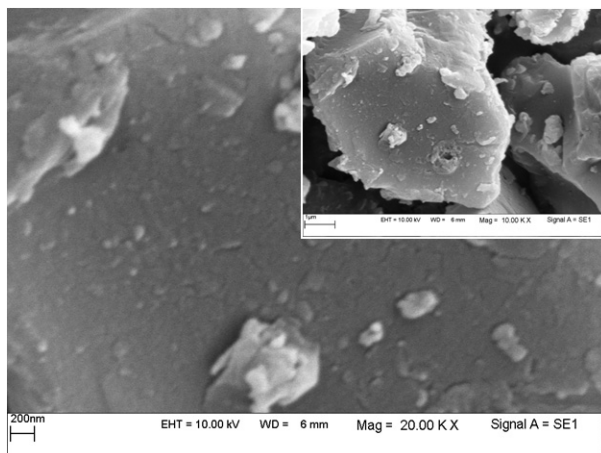
برای بررسی گروه‌های عاملی سطحی کربن فعال از اسپکتروسکوپی FTIR (پرکین-لمر) در محدوده ۴۵۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ و برای بررسی ریخت‌شناسی کربن فعال از میکروسکوپ الکترونی پویشی SEM (LEO 1455VP) استفاده شد.

۳-۳- روش اکسیداسیون رنگزا

آزمایشات اکسیداسیون رنگزاها با استفاده از جار تست در مقادیر مختلف کربن فعال (۰٫۲، ۰٫۱۵، ۰٫۱، ۰٫۰۵، ۰) در راکتور حاوی ۴۰۰ ml محلول رنگی (۵۰ mg/l)، پراکسید هیدروژن (۰٫۴۱ mM)، سرعت هم‌زدن ۲۰۰ rpm، دمای ۲۵ °C و مقادیر متفاوت pH (۱۰-۲٫۵) انجام گرفت. pH محلول‌ها با افزودن مقادیر اندکی اسید سولفوریک یا سود تنظیم شد. در فواصل زمانی مشخص، نمونه‌ها از محیط واکنش جمع‌آوری و با افزودن مقدار مشخصی متانول به هر یک از آنها واکنش متوقف شد. سپس نمونه‌ها با دستگاه HETTICH EBA20 سانتریفیوژ و تغییرات میزان جذب آنها در بیشترین طول موج هر رنگزا (۵۲۰ نانومتر برای رنگزای RR198 و ۶۰۰ نانومتر برای رنگزای RB5) توسط اسپکتروفوتومتر (پرکین-لمر لامبدا ۲۵) اندازه‌گیری شد.

کروماتوگرافی یونی (METROHM 761 Compact IC) برای اثبات حضور اسیدهای کربوکسیلیک تولید شده در طی فرآیند اکسیداسیون رنگزاها با استفاده از ستون آنیونی Metrosep Anion Dual 2 IC، دبی جریان ۰٫۸ ml/min، بی کربنات سدیم (۲٫۳ mM) - کربنات سدیم (۱٫۳ mM) به عنوان شوینده، دما ۲۵ °C، فشار ۳٫۴ MPa و آشکارساز هدایت‌سنج مورد استفاده قرار گرفت.

تأثیر مقدار کربن فعال روی اکسیداسیون رنگزاها، توسط افزودن



شکل ۳: تصویر SEM کربن فعال.

۳-۲- تأثیر متغیرهای فرآیندی روی اکسیداسیون رنگزها

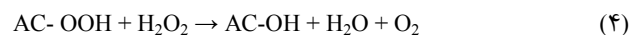
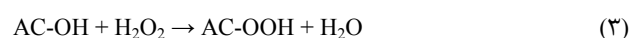
تأثیر عامل‌های عملیاتی مانند مقدار کربن فعال، غلظت اولیه رنگزا، pH و نمک روی اکسیداسیون رنگزها مطالعه شد.

۳-۲-۱- تأثیر کربن فعال

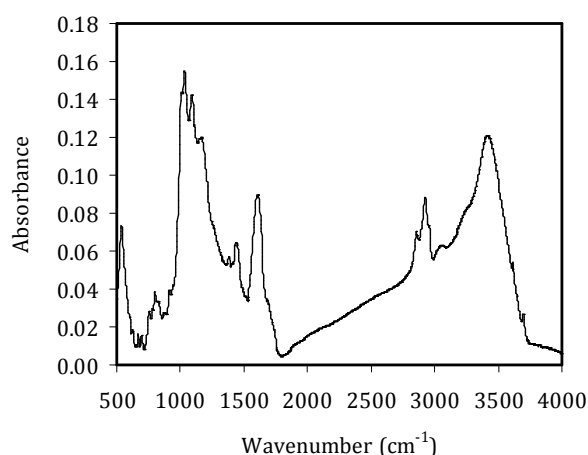
در این مطالعه، غلظت‌های متفاوت کربن فعال مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. اکسیداسیون رنگزها با پراکسید هیدروژن و در غیاب کربن فعال فوق العاده ناچیز می‌باشد (شکل ۴). جذب رنگزها توسط کربن فعال نیز کارایی اندکی برای حذف رنگزا از محلول دارد (۳٪ برای رنگزای RR198 و ۱٪ برای RB5)، که این امر نیز به واسطه اندازه مولکولی بزرگ و تمایل نسبتاً اندک رنگزها به سطح کربن فعال می‌باشد.

از آنجایی که پراکسید هیدروژن به تنهایی برای اکسیداسیون رنگزها در نمونه‌های پساب رنگی مؤثر نمی‌باشد نیازمند این است که توسط کربن فعال، فعال گردد. بنابراین کربن فعال نقش اساسی را در این فرآیند ترکیبی ایفاء می‌نماید. مشاهده گردید که استفاده هم‌زمان از کربن فعال و پراکسید هیدروژن به مقدار مشخص، سبب افزایش قابل توجه اکسیداسیون رنگزها در مقایسه با پراکسید هیدروژن به تنهایی می‌شود (شکل ۴). اثر افزایشی کربن فعال و پراکسید هیدروژن زمانی مشاهده می‌گردد که مقدار کربن فعال بهینه انتخاب گردد. کربن فعال سبب افزایش تجزیه پراکسید هیدروژن به رادیکال‌های آزادی همچون رادیکال‌های هیدروکسیل می‌گردد که این رادیکال‌ها دارای فعالیت زیادی در طی فرآیندهای اکسیداسیون و در محیط‌های آبی می‌باشد [۱۱]. انتقال الکترون از سطح کربن فعال سازوکاری شبیه فرآیند فنتون دارد [۲۵-۲۱، ۱۹، ۱۶-۱۳، ۱۱، ۶-۴].

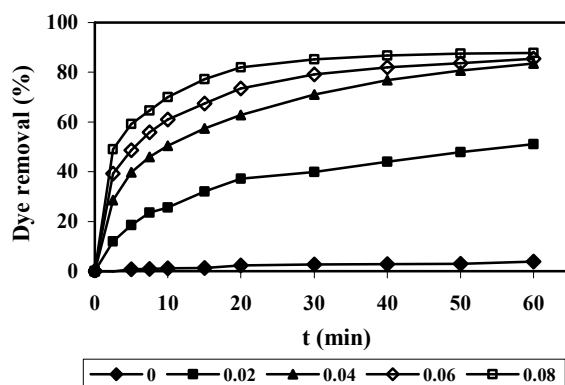
پیک‌هایی را در نقاط ۱۰۹۴، ۱۱۷۱، ۱۶۰۰، ۲۸۴۵، ۲۹۲۳، ۳۴۰۹ cm^{-1} و 1042 cm^{-1} نشان می‌دهد. پیک موجود در 3409 cm^{-1} مربوط به کشش O-H و N-H می‌باشد. پیک‌های موجود در ۲۹۲۳ و 2845 cm^{-1} نیز بترتیب نشان دهنده ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن C-H‌های خطی است. این در حالی است که پیک موجود در 1600 cm^{-1} نشان دهنده ارتعاشات کششی گروه C=C حلقه‌های آروماتیک می‌باشد که شدت آنها با حضور اتم‌های اکسیژن در قالب گروه‌های فنولیک یا اتری افزایش می‌یابد. پیک‌های موجود در محدوده $1300-1000 \text{ cm}^{-1}$ نیز مربوط به کشش گروه C-O می‌باشد [۲۷]. [۲۶]. تحقیقات نشان داده است که کربن فعال از طریق تبادل گروه‌های هیدروکسیل سطحی خود با آنیون پراکسید هیدروژن سبب تجزیه آب اکسیژنه می‌شود (رابطه ۳). پراکسید سطحی تشکیل شده دارای قابلیت اکسیداسیون بالایی است که قادر به تجزیه مولکول آب اکسیژنه دیگر، تولید اکسیژن مولکولی و همچنین بازیابی سطح کربن فعال می‌باشد (رابطه ۴) [۱۵].



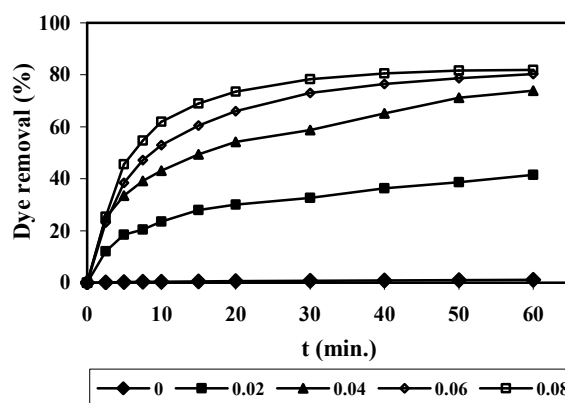
میکروسکوپ الکترونی پویشی وسیله‌ای برای مطالعه ریخت‌شناسی سطح مواد می‌باشد. تصویر SEM کربن فعال در شکل ۳ نشان داده شده است. تصویر نشان می‌دهد که کربن فعال دارای حفرات متعددی می‌باشد، در نتیجه رنگزها قادرند به راحتی در مجاورت کربن فعال / پراکسید هیدروژن اکسید گردند.



شکل ۲: طیف FTIR کربن فعال.



(b)



(a)

شکل ۴: تأثیر مقدار کربن فعال بر اکسیداسیون رنگزاهای کربن فعال / پراکسید هیدروژن (۴۰۰ ml) محلول رنگی ۵۰ mg/l، ۰.۴۱ mM پراکسید هیدروژن، pH=۲.۵، دما ۲۵ °C و سرعت هم‌زن ۲۰۰ rpm به مدت ۱ ساعت) RR198 (a) و رنگزای RB5 (b).

جدول ۱: ثابت‌های سرعت اکسیداسیون رنگزاهای و ضرایب رگرسیون برای مقادیر مختلف کربن فعال.

AC (g)	RR198				RB5			
	k_1	R^2	k_2	R^2	k_1	R^2	k_2	R^2
۰	۰.۰۰۰۳	۰.۹۵۴۹	۰.۰۰۰۴	۰.۹۵۵۴	۰.۰۰۱۱	۰.۹۱۲۰	۰.۰۰۰۷	۰.۹۱۲۱
۰.۰۲	۰.۰۲۴۳	۰.۸۶۷۴	۰.۰۲۶۰	۰.۹۲۸۶	۰.۰۲۶۴	۰.۸۷۰۸	۰.۰۲۰۹	۰.۹۳۷۲
۰.۰۴	۰.۰۴۹۸	۰.۸۱۹۱	۰.۰۶۷۳	۰.۹۵۲۶	۰.۰۵۸۵	۰.۷۵۳۶	۰.۰۵۶۹	۰.۹۳۲۱
۰.۰۶	۰.۰۶۲۷	۰.۸۶۴۸	۰.۰۹۲۳	۰.۹۸۱۹	۰.۰۷۸۱	۰.۷۳۱۴	۰.۰۸۷۶	۰.۹۵۹۴
۰.۰۸	۰.۰۷۸۲	۰.۸۶۱۰	۰.۱۳۲۶	۰.۹۸۷۷	۰.۱۰۱۶	۰.۷۱۴۷	۰.۱۳۹۳	۰.۹۸۱۸

کربن فعال / پراکسید هیدروژن در مقادیر مختلف کربن فعال از مدل سینتیکی مرتبه دوم پیروی می‌کند. این بدین معنی است که اکسیداسیون رنگزاهای کربن فعال و هم به پراکسید هیدروژن بستگی دارد.

۳-۲-۲- تأثیر غلظت اولیه رنگزا

برای مطالعه تأثیر غلظت اولیه رنگزا روی سرعت اکسیداسیون، غلظت رنگزاهای بین ۲۵ تا ۱۵۰ mg/l انتخاب گردید در حالی که سایر متغیرها ثابت نگاه‌داشته شد (شکل ۵). نتایج نشان داد که با افزایش غلظت رنگزا مقدار مواد واسطه حاصل از اکسیداسیون مولکول‌های رنگزای مادر نیز افزایش می‌یابد که موجب اختلال در فرآیند اکسیداسیون مولکول‌های رنگزای مادر می‌گردند. همچنین در غلظت‌های بالا، مکان‌های فعال روی سطح کربن فعال با مولکول‌های رنگزا پوشیده می‌شوند. در نتیجه تولید رادیکال‌های هیدروکسیل روی سطح کربن و سرعت رنگبری کاهش می‌یابد [۲۸].

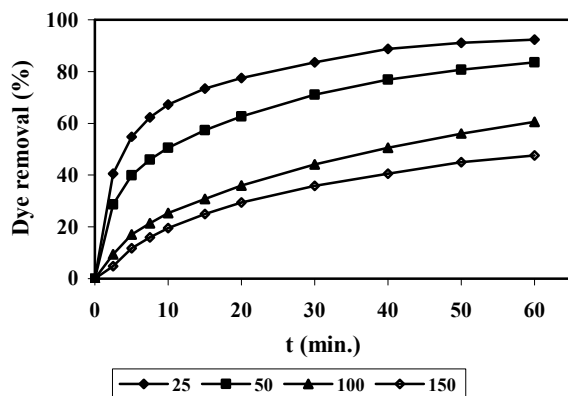
سینتیک مرتبه اول و دوم اکسیداسیون رنگزاهای توسط کربن فعال / پراکسید هیدروژن در مقادیر متفاوت کربن فعال مورد بررسی قرار گرفت. معادلات سینتیک مرتبه اول و دوم (روابط ۵ و ۶) که می‌توان از طریق آنها داده‌های حاصل از آزمایشات را مورد ارزیابی قرار داد، به صورت زیر می‌باشد:

$$C/C_0 = \exp(-k_1 t) \quad (5)$$

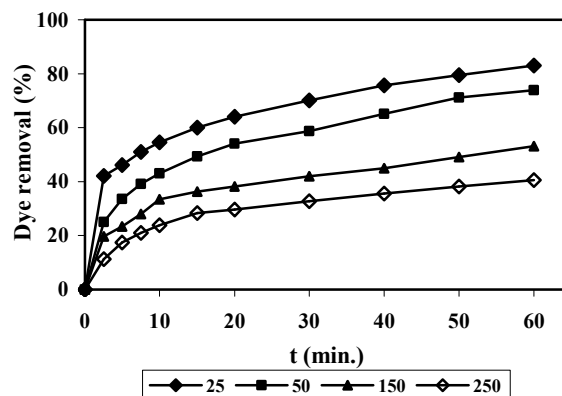
$$1/C - 1/C_0 = k_2 t \quad (6)$$

که C و C_0 به ترتیب غلظت اولیه رنگزا و غلظت رنگزا (mg/l) در زمان t است. k_1 و k_2 نیز به ترتیب ثابت‌های سرعت مرتبه اول (1/min) و مرتبه دوم (l/mg.min) می‌باشند.

ثابت‌های سرعت اکسیداسیون رنگزاهای (k_1 و k_2) و ضرایب رگرسیون (R^2) برای مقادیر مختلف کربن فعال در جدول ۱ ارائه شده است. نتایج نشان دادند که سرعت اکسیداسیون رنگزاهای با استفاده از

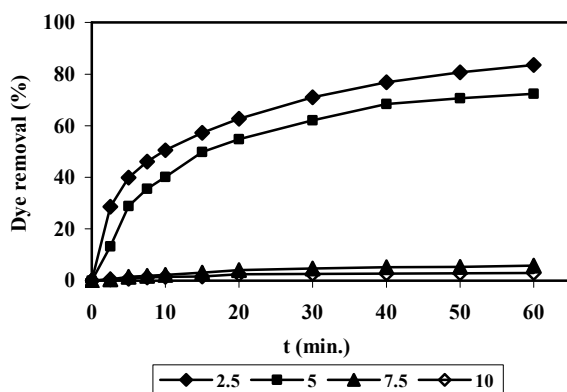


(b)

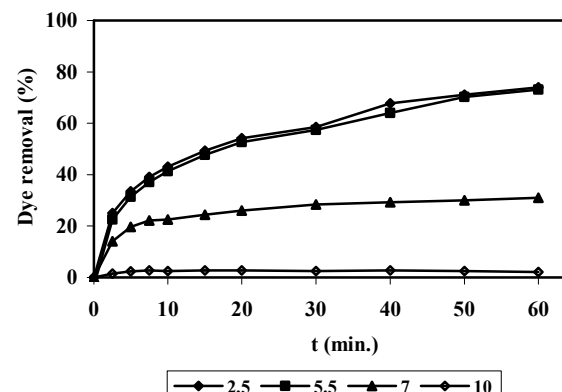


(a)

شکل ۵: تأثیر غلظت اولیه رنگزا بر اکسیداسیون رنگزاها با کربن فعال / پراکسید هیدروژن (۴۰۰ ml محلول رنگی، ۰.۰۴ g کربن فعال، ۰.۴۱ mM پراکسید هیدروژن، pH=۲.۵، دما ۲۵ °C و سرعت همزن ۲۰۰ rpm به مدت ۱ ساعت) RR198 (a) و رنگزای RB5 (b).



(b)



(a)

شکل ۶: تأثیر pH بر اکسیداسیون رنگزاها با کربن فعال / پراکسید هیدروژن (۴۰۰ ml محلول رنگی ۵۰ mg/l، ۰.۰۴ g کربن فعال، ۰.۴۱ mM پراکسید هیدروژن، دما ۲۵ °C و سرعت همزن ۲۰۰ rpm به مدت ۱ ساعت) RR198 (a) و رنگزای RB5 (b).

جدول ۲: ثابت‌های سرعت اکسیداسیون رنگزاها و ضرایب رگرسیون برای در غلظت‌های اولیه متفاوت رنگزاها.

Dye (ppm)	RR198				RB5			
	k_1	R^2	k_2	R^2	k_1	R^2	k_2	R^2
۲۵	۰.۰۵۹۸	۰.۷۴۳۱	۰.۱۷۸۰	۰.۹۳۳۴	۰.۰۹۰۵	۰.۷۱۵۹	۰.۲۳۵۵	۰.۹۶۳۰
۵۰	۰.۰۴۹۸	۰.۸۱۹۱	۰.۰۶۷۳	۰.۹۵۲۶	۰.۰۵۸۵	۰.۷۵۳۶	۰.۰۵۶۹	۰.۹۳۲۱
۱۰۰	۰.۰۳۳۰	۰.۸۷۰۹	۰.۰۲۰۲	۰.۹۴۹۶	۰.۰۲۷۱	۰.۸۶۰۲	۰.۰۱۱۷	۰.۹۳۰۳
۱۵۰	۰.۰۲۴۰	۰.۸۶۶۶	۰.۰۰۷۸	۰.۹۳۰۰	۰.۰۲۰۷	۰.۹۳۳۶	۰.۰۰۵۲	۰.۹۶۸۳

۳-۲-۳- تأثیر pH

از آن جایی که رنگزاهای موجود در پساب‌های رنگی در مقادیر متفاوت pH قادر به تجزیه می‌باشند، آزمایشات مقایسه‌ای در pHهای مختلفی انجام گرفت. مقدار pH محلول عامل‌های مهم در فرآیندهایی است که در سطح محلول اتفاق می‌افتد زیرا قادر است خصوصیات سطحی کاتالیزور را تحت تأثیر قرار دهد. تأثیر pH روی اکسیداسیون رنگزاها با استفاده از کربن فعال / پراکسید هیدروژن در شکل ۶ نشان داده شده است.

سینتیک مرتبه دوم اکسیداسیون رنگزاها توسط کربن فعال / پراکسید هیدروژن در غلظت‌های اولیه متفاوت رنگزاها مطالعه شد. ثابت‌های سرعت اکسیداسیون رنگزاها و ضرایب رگرسیون برای غلظت‌های اولیه متفاوت رنگزا در جدول ۲ ارائه شده است. نتایج نشان دادند که سرعت اکسیداسیون رنگزاها با استفاده از کربن فعال / پراکسید هیدروژن در غلظت‌های اولیه متفاوت رنگزاها از مدل سینتیکی مرتبه دوم پیروی می‌کند.

فعال روی سطح کربن فعال به رقابت بپردازند یا بطور کلی کربن فعال را غیر فعال نمایند و از این طریق سرعت اکسیداسیون رنگزاهای هدف را کاهش دهند [۲۸]. یکی از معایب رادیکال هیدروکسیل، واکنش‌پذیری بالا و غیر انتخابی عمل نمودن آن است که به واسطه آن می‌تواند با سایر ترکیبات موجود در محیط‌های آبی به غیر از رنگزاهای هدف مانند مواد کمی موجود در حمام رنگریزی نیز واکنش دهد.

این امر سبب افزایش رادیکال‌های هیدروکسیل مورد نیاز برای اکسیداسیون و کاهش سرعت اکسیداسیون و بازده می‌گردد [۲۹].

شکل ۷ تأثیر این نمک‌ها روی درصد اکسیداسیون رنگزاهای توسط کربن فعال / پراکسید هیدروژن را نشان می‌دهد. از بین نمک‌های مذکور، Na_2CO_3 و NaHCO_3 دارای بالاترین قدرت بازدارندگی می‌باشند. اثرات بازدارندگی آنیون‌ها را می‌توان به صورت واکنش آنها با رادیکال هیدروکسیل توضیح داد که به عنوان از بین برنده OH^\cdot (روابط ۱۱-۷) در اثر طولانی شدن حذف رنگ عمل می‌کنند. احتمالاً آنیون‌های جذب سطحی شده با رنگزاهای اکسیدکننده روی سطح رقابت کرده و از تجزیه کاتالیزوری رنگزاهای جلوگیری می‌کنند. احتمال تشکیل آنیون‌های رادیکال معدنی مانند Cl^- تحت این شرایط وجود دارد [۲۸-۳۰]. هرچند ممکن است واکنش‌پذیری این رادیکال‌ها قابل ملاحظه باشد اما فعالیت آنها به اندازه OH^\cdot نیست.

نتایج بیانگر این است که اکسیداسیون رنگزاهای با استفاده از کربن فعال / پراکسید هیدروژن با کاهش pH افزایش می‌یابد. این امر نتیجه عوامل متعددی مانند افزایش سرعت تجزیه پراکسید هیدروژن (از طریق HOO^\cdot) با افزایش pH، افزایش پتانسیل اکسیداسیون و احیا (و در نتیجه ایجاد گونه‌های اکسیژن فعال) با کاهش pH و همچنین تغییرات احتمالی در خصوصیات شیمیایی سطح کربن فعال می‌باشد [۱۵-۱۳، ۱۵]. در حقیقت، در pHهای بالا، یون‌های بی‌کربنات به کربنات تبدیل می‌گردند و به عنوان رابنده‌های OH^\cdot عمل می‌نمایند که در نتیجه این امر سرعت واکنش کاهش می‌یابد [۲۸].

سینتیک مرتبه دوم اکسیداسیون رنگزاهای توسط کربن فعال / پراکسید هیدروژن در مقادیر متفاوت pH بررسی شد.

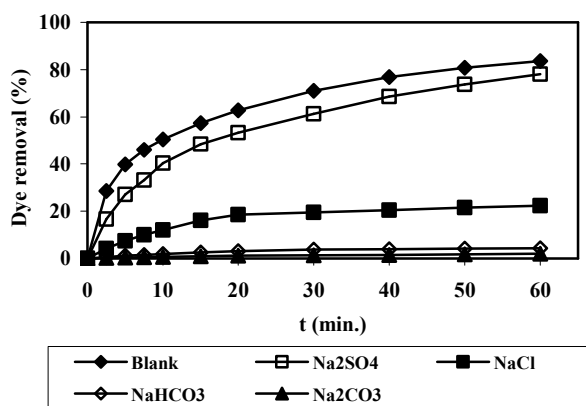
ثابت‌های سرعت اکسیداسیون رنگزاهای و ضرایب رگرسیون برای مقادیر متفاوت pH در جدول ۳ ارائه شده است. نتایج نشان دادند که سرعت اکسیداسیون رنگزاهای با استفاده از کربن فعال / پراکسید هیدروژن در مقادیر متفاوت pH از مدل سینتیکی مرتبه دوم پیروی می‌کند.

۳-۲-۴- تأثیر نمک

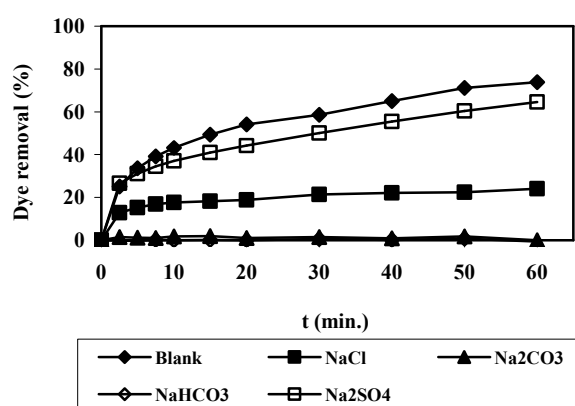
حضور یون‌های معدنی محلول، در پساب حاوی مواد رنگزا، امری مرسوم و متداول می‌باشد. این مواد قادرند برای دستیابی به مکان‌های

جدول ۳: ثوابت سرعت اکسیداسیون رنگزاهای و ضرایب رگرسیون در مقادیر متفاوت pH.

pH	RR198				RB5			
	k_1	R^2	k_2	R^2	k_1	R^2	k_2	R^2
۲,۵	۰,۰۴۹۸	۰,۸۱۹۱	۰,۰۶۷۳	۰,۹۵۲۶	۰,۰۵۸۵	۰,۷۵۳۶	۰,۰۵۶۹	۰,۹۳۲۱
۵	۰,۰۳۷۱	۰,۸۶۶۳	۰,۰۴۶۷	۰,۹۵۵۱	۰,۰۴۵۲	۰,۹۱۷۳	۰,۰۴۱۵	۰,۹۸۳۶
۷,۵	۰,۰۲۰۶	۰,۸۸۵۲	۰,۰۲۲۷	۰,۹۲۹۸	۰,۰۰۲۲	۰,۹۸۰۵	۰,۰۰۱۴	۰,۹۸۲۲
۱۰	۰,۰۰۱۶	۰,۹۲۶۶	۰,۰۰۱۶	۰,۹۳۰۰	۰,۰۰۱۳	۰,۹۳۶۲	۰,۰۰۰۸	۰,۹۳۷۸



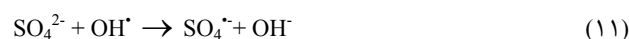
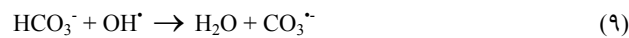
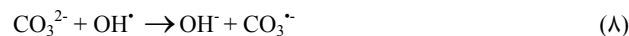
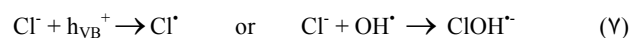
(b)



(a)

شکل ۷: تأثیر نمک روی اکسیداسیون رنگزاهای با کربن فعال / پراکسید هیدروژن (۴۰۰ ml محلول رنگی ۵۰ mg/l، ۰,۰۴ g کربن فعال، ۰,۴۱ mM پراکسید هیدروژن، pH=۲,۵، دما ۲۵ °C و سرعت هم‌زن ۲۰۰ rpm به مدت ۱ ساعت) RR198 (a) و رنگزای RB5 (b).

هیدروژن در حضور نمک‌های مختلف از مدل سینتیکی مرتبه دوم پیروی می‌کند.



۳-۳- مطالعات طیف‌سنجی مرئی - فرابنفش

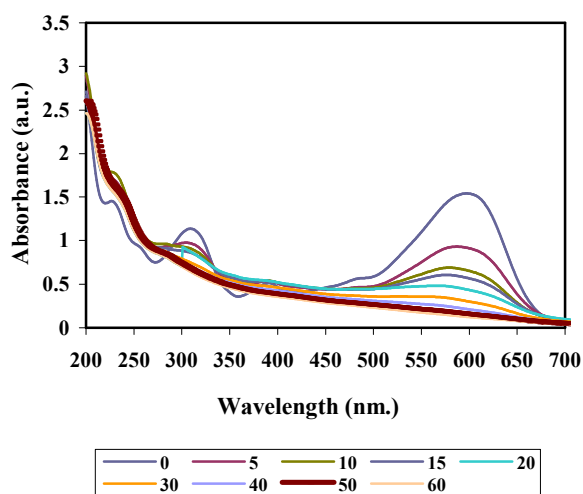
تغییرات میزان جذب رنگ‌ها در محدوده $250 \leq \lambda \leq 650$ nm در طی فرآیند اکسیداسیون توسط کربن فعال / پراکسید هیدروژن و در فواصل زمانی مختلف در شکل ۸ نشان داده شده است.

نتایج مبین این است که با گذشت ۶۰ دقیقه از زمان اکسیداسیون، حداکثر جذب رنگ‌ها در محدوده مرئی طیف مرئی - فرابنفش کاهش می‌یابد و این بدین معنی است که کروموفر موجود در رنگ‌ها، فعال‌ترین مکان‌های حمله رادیکال‌های هیدروکسیل در حین فرآیند اکسیداسیون می‌باشند [۲۸].

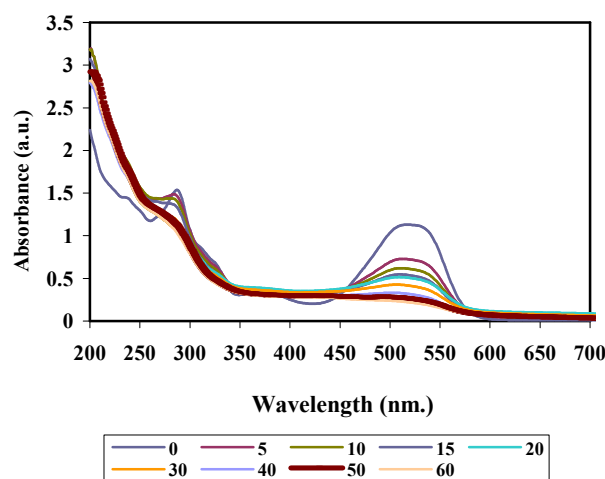
سینتیک مرتبه دوم اکسیداسیون رنگ‌ها توسط کربن فعال / پراکسید هیدروژن در حضور نمک‌های مختلف مطالعه گردید. ثابت‌های سرعت اکسیداسیون رنگ‌ها و ضرایب رگرسیون برای مقادیر متفاوت نمک در جدول ۴ ارائه شده است. نتایج نشان دادند که سرعت اکسیداسیون رنگ‌ها با استفاده از کربن فعال / پراکسید

جدول ۴: ثوابت سرعت اکسیداسیون رنگ‌ها و ضرایب رگرسیون در حضور نمک‌های مختلف.

Salt	RR198				RB5			
	k_1	R^2	k_2	R^2	k_1	R^2	k_2	R^2
Blank	۰,۰۴۹۸	۰,۸۱۹۱	۰,۰۶۷۳	۰,۹۵۲۶	۰,۰۵۸۵	۰,۷۶۳۶	۰,۰۵۶۹	۰,۹۳۲۱
NaCl	۰,۰۱۴۶	۰,۹۳۵۶	۰,۰۱۴۷	۰,۹۶۰۵	۰,۰۱۱۴	۰,۹۴۳۱	۰,۰۰۸۱	۰,۹۶۲۳
Na ₂ CO ₃	۰,۰۰۰۷	۰,۹۵۷۸	۰,۰۰۰۶	۰,۹۵۸۳	۰,۰۰۰۷	۰,۹۷۱۳	۰,۰۰۰۴	۰,۹۷۲۱
NaHCO ₃	۰,۰۰۰۳	۰,۹۵۴۸	۰,۰۰۰۳	۰,۹۵۵۳	۰,۰۰۱۷	۰,۹۶۲۱	۰,۰۰۱۱	۰,۹۶۴۶
Na ₂ SO ₄	۰,۰۳۵۱	۰,۸۷۴۷	۰,۰۴۱۵	۰,۹۵۷۰	۰,۰۴۳۶	۰,۹۰۸۸	۰,۰۳۷۶	۰,۹۸۱۱



(b)



(a)

شکل ۸: تغییرات طیف مرئی - فرابنفش رنگ‌ها در طی فرآیند اکسیداسیون توسط کربن فعال / پراکسید هیدروژن (۴۰۰ ml محلول رنگی ۵۰ mg/l، ۰,۰۴ g کربن فعال، ۰,۴۱ mM پراکسید هیدروژن، $\text{pH}=2.5$ دما 25°C و سرعت هم‌زن 200 rpm به مدت ۱ ساعت) (a) RR198 و رنگ‌زای RB5 (b).

در غیاب کربن فعال و جذب رنگزاهای بر روی کربن فعال، کارایی اندکی را برای حذف رنگزاهای از محلول نشان داد. با انتخاب مقادیر بهینه کربن فعال، اثر افزایشی کربن فعال و پراکسید هیدروژن مشاهده گردید که این امر نیز به دلیل عملکرد کاتالیزوری کربن فعال در تجزیه پراکسید هیدروژن به رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار فعال می‌باشد. همچنین با افزایش غلظت رنگزا در محلول، درصد اکسیداسیون کاهش می‌یابد. نتایج مبین این بود که اکسیداسیون رنگزاهای توسط کربن فعال / پراکسید هیدروژن با کاهش pH افزایش می‌یابد که این امر نیز بواسطه افزایش سرعت تجزیه و پتانسیل اکسیداسیون و احیا پراکسید هیدروژن با کاهش pH می‌باشد. بررسی تأثیر نمک‌های مختلف روی سرعت اکسیداسیون رنگزاهای توسط کربن فعال / پراکسید هیدروژن نشان داد که بیشترین ممانعت برای اکسیداسیون از جانب Na_2CO_3 و NaHCO_3 می‌باشد. حضور این نمک‌ها بواسطه اثر ربایندگی شان منجر به جلوگیری از اکسیداسیون پراکسید هیدروژن می‌شود. نتایج سینتیک اکسیداسیون رنگزاهای نشان دادند که رنگبری در عامل‌های عملیاتی گوناگون از مدل سینتیکی مرتبه دوم پیروی می‌نماید. این بدین معنی است که اکسیداسیون رنگزاهای هم به کربن فعال و هم به پراکسید هیدروژن بستگی دارد.

۳-۴- مواد واسطه اسید کربوکسیلیک در طی فرآیند اکسیداسیون رنگزاهای

در طی فرآیند اکسیداسیون رنگزاهای، مواد واسطه آلی گوناگونی تولید می‌گردد. بنابراین، تخریب رنگزاهای شامل اکسیداسیون رنگزای مادر و مواد واسطه به صورت هم‌زمان با هم می‌باشد. هیدروکسیلاسیون بعدی مواد واسطه آروماتیک، سبب گسستن حلقه‌های آروماتیک و در نتیجه ایجاد ترکیبات خطی اکسیژن‌دار می‌شود [۲۸].

فرمات به عنوان یک ماده واسطه اسید کربوکسیلیک خطی و بسیار مهم در طی فرآیند اکسیداسیون توسط کربن فعال / پراکسید هیدروژن شناسایی گردید. اسیدهای کربوکسیلیک قادرند به صورت مستقیم با مواد فعالی همچون رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش و تولید CO_2 نمایند.

۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله، اکسیداسیون رنگزاهای از پساب‌های رنگی نساجی توسط کربن فعال / پراکسید هیدروژن با جزئیات ارزیابی گردید. رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ (RR198) و راکتیو سیاه ۵ (RB5) به عنوان رنگزاهای مدل انتخاب شدند. اکسیداسیون رنگزاهای توسط پراکسید هیدروژن و

۵- مراجع

1. S. Khorramfar, N. M. Mahmoodi, M. Arami, K. Gharanjig. Equilibrium and kinetics studies of the cationic dyes removal capability of a novel biosorbent *Tamarindus indica* from textile wastewater. *Color. Technol.* 126(2010), 261-268.
2. N. Atar, A. Olgun, F. Çolak. Thermodynamic, equilibrium and kinetic study of the biosorption of basic blue 41 using *Bacillus macerans*. *Eng. Life Sci.* 8(2008), 499-506.
3. Y. Bulut, H. Aydin, A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells. *Desalination.* 194(2006), 259-267.
4. N. H. Ince, D. A. Hasan, B. Üstün, G. Tezcanli. Combinative dye bath treatment with activated carbon and $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$: A case study on Everzol Black-GSP. *Water Sci Technol.* 46(2002), 51-58.
5. H. J. Fan, H. Y. Shu, K. Tajima. Decolorization of acid black 24 by the $\text{FeGAC}/\text{H}_2\text{O}_2$ process. *J. Hazard. Mater.* 128(2006), 192-200.
6. V. P. Santos, M. F. R. Pereira, P. C. C. Faria, J. J. M. Orfao. Decolourisation of dye solutions by oxidation with H_2O_2 in the presence of modified activated carbons. *J. Hazard. Mater.* 162(2009), 736-742.
7. S. Khorramfar, N. M. Mahmoodi, M. Arami, K. Gharanjig. Dye removal from colored textile wastewater using *tamarindus indica* hull: Isotherm and kinetics study. *J. Color Sci. Tech.* 3(2009), 81-88.
8. M. Amini, M. Arami, A. Akbari, N. M. Mahmoodi. Preparation of nanofiltration membranes via UV photo-grafting technique for separation of acid dyes at different pH values. *J. Color Sci. Tech.* 2(2009), 237-247.
9. N. M. Mahmoodi, K. H. Rayat-Tari, S. Borhany, M. Arami, F. Nourmohammadian. Decolorization of colored wastewater containing azo acid dye using photo-fenton process: Operational parameters and a comparative study. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 31-40.
10. A. R. Tehrani-Bagha, N. M. Mahmoodi, M. Arami. Study of the effective parameters on decolorization of C.I. Reactive Black 5 wastewater by ozonation. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 67-75.
11. T. A. Kurniawan, W. H. Lo. Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated H_2O_2 oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment. *Water Res.* 43(2009), 4079 - 4091.
12. R. R. Francisco. Plenary lecture: the role of carbon materials in heterogeneous catalysis. *Carbon.* 36(1998), 159-175.
13. G. Yu, S. Lu, H. Chen, Z. Zhu. Diesel fuel desulfurization with hydrogen peroxide promoted by formic acid and catalyzed by activated carbon. *Carbon.* 43(2005), 2285-2294.
14. G. Yu, S. Lu, H. Chen, Z. Zhu. Oxidative desulfurization of diesel fuels with hydrogen peroxide in the presence of activated carbon and formic acid. *Energy Fuels.* 19(2005), 447-452.

15. A. Georgi, F. D. Kopinke. Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon. *Appl. Catal. B: Environ.* 58(2005), 9–18.
16. A. R. Yeddou, B. Nadjemi, F. Halet, A. Ould-Dris, R. Capart. Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of activated carbon prepared from olive stones. *Miner. Eng.* 23(2010), 32–39.
17. S. A. El-molla, G. A. El-shobaky, S. A. S. Ahmed. Catalytic promotion of activated carbon by treatment with some transition metal cations. *Chinese Catalysis.* 28(2007), 611–616.
18. P. C. C. Faria, J. J. M. Orfao, M. F. R. Pereira. Mineralisation of coloured aqueous solutions by ozonation in the presence of activated carbon. *Water Res.* 39(2005), 1461–1470.
19. H. H. Huang, M.C. Lu, J.N. Chen, C.T. Lee. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide and 4-chlorophenol in the presence of modified activated carbons. *Chemosphere.* 51(2003), 935–943.
20. R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli. 1998. Active Carbon. Marcel Dekker, New York.
21. A. Bach, R. Semiat. The role of activated carbon as a catalyst in GAC/iron oxide/H₂O₂ oxidation process. *Desalination.* 273(2011), 57-63.
22. T. A. Kurniawan, W. H. Lo, G. Y. S. Chan. Degradation of recalcitrant compounds from stabilized landfill leachate using a combination of ozone–GAC adsorption treatment. *J. Hazard. Mater.* 137(2006), 443–455.
23. N. A. Klimenko, L. A. Savchina, T. V. Polyakova, I. P. Kozyatnik. Adsorption- catalytic removal of fulvic acids on activated carbons in the presence of hydrogen peroxide. *J. Water Chem. Technol.* 31(2009), 92-97.
24. L. C. A. Oliveira, C. N. Silva, M. I. Yoshida, R. M. Lago. The effect of H₂ treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H₂O₂ decomposition. *Carbon.* 42(2004), 2279–2284.
25. F. Lucking, H. Koser, M. Jank, A. Ritter. Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in aqueous solution. *Water Res.* 32(1998), 2607–2614.
26. J. He, W. Ma, J. He, J. Zhao, J.C. Yu. Photooxidation of azo dye in aqueous dispersions of H₂O₂/FeOOH. *Appl. Catal. B: Environ.* 39(2002), 211–220.
27. D. L. Pavia, G. M. Lampman, G. S. Kaiz, Introduction to spectroscopy: A guide for students of organic chemistry, W.B. Saunders Company (1987).
28. 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.
29. I. Arsalan-Alaton. A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater. *Color. Technol.* 119(2003), 345-353.
30. S. S. Lin, M. B. Gurol. Catalytic decomposition of hydrogen peroxide on iron oxide: kinetics, mechanism and implications. *Environ. Sci. Technol.* 32(1998), 1417–1423.