

رنگبری و تجزیه فتوکاتالیزی رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ با فرآیند $UV/TiO_2/H_2O_2$

مختار آرامی^{۱*}، نیازمحمد محمودی^۱، نوشین سلمان تبریزی^۱،

ذاکر بحرینی^۱

(۱) پژوهشکده صنایع رنگ ایران - گروه محیط زیست

(۲) دانشگاه صنعتی امیرکبیر - دانشکده مهندسی نساجی

*Arami@aut.ac.ir

چکیده:

در این تحقیق، رنگبری و تجزیه فتوکاتالیزی رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ با فرآیند $UV/TiO_2/H_2O_2$ با روش ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفته است. هدف از آن بررسی امکان حذف رنگ از پساب و تبدیل مواد رنگزای موجود در آن به مواد پایدار (آب، دی اکسید کربن و...) می باشد. منبع نور دو عدد لامپ فرابنفش (UV) ۱۵ وات می باشد. محلول مورد آزمایش در هر بار ۵ لیتر، دمای آزمایش $25^\circ C$ و غلظت رنگزا ۵۰ ppm است. نتایج آزمایشات انجام شده نشان می دهند که رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ در نسبتهای غلظت آب اکسیژنه به غلظت محلول رنگزا (H_2O_2/dye) بیش از ۶ در کمتر از ۴۰ دقیقه تابش، کاملاً رنگبری می شود و در نسبتهای بیش از ۹ در کمتر از ۱۳۰ دقیقه تابش به مواد معدنی پایدار (مانند آب، دی اکسید کربن و...) تبدیل می شود و در طیف UV/Vis محلول پس از فرآیند تجزیه و رنگبری، هیچ جذبی مشاهده نمی شود.

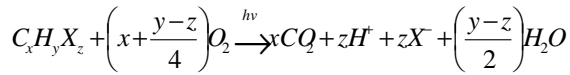
کلمات کلیدی:

رنگبری؛ تجزیه فتوکاتالیزی؛ پساب نساجی

مقدمه :

در یک سیستم فتوکاتالیزی غیرهمگن ، واکنش‌ها با تغییرات مولکولی ایجاد شده به وسیله تابش فرابنفش در سطح کاتالیست اتفاق می‌افتند . استوکیومتری کلی برای اکسیداسیون فتوکاتالیزی غیرهمگن برای ترکیبات آلی به صورت زیر نوشته می‌شود :

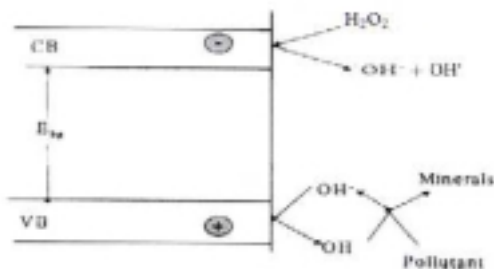
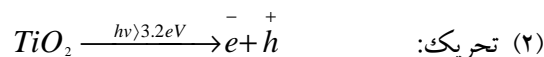
(۱)



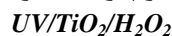
X: هالوژن

جامداتی که در حضور نور سرعت واکنش‌ها را زیاد می‌کنند اما در واکنش کلی مصرف نمی‌شوند فتوکاتالیست نامیده می‌شوند . فتوکاتالیست‌ها نیمه هادی هستند . خصوصیات یک فتوکاتالیست خوب به صورت زیر می‌باشد :

۱. به وسیله نور فعال شود .
 ۲. بتواند از نور مرئی و یا UV نزدیک استفاده کند.
 ۳. از نظر شیمیایی و بیولوژیکی خنثی باشد.
 ۴. در مقابل نور پایدار باشد (مثلاً در مقابل نور خورده نشود).
 ۵. ارزان باشد.
 ۶. غیر سمی باشد.
- مکانیزم واکنش دی اکسید تیتانیم به صورت زیر می‌باشد :



شکل ۱ - مکانیزم فرآیند تجزیه فتوکاتالیز

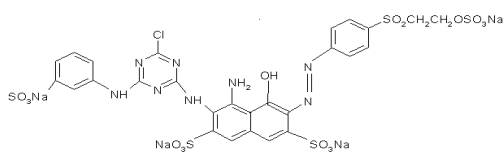


با توجه به کمبود منابع آب و بروز مشکلات زیست محیطی در سالهای اخیر، صنایع و موسسات، عملیات تصفیه پساب را جزء مهمترین مسائل روزمره خود قرار داده‌اند، طوری که بتوانند با ایجاد فرآیند مناسب برای تصفیه، کیفیت پساب خروجی را در سطح استاندارد تنظیم کنند و حتی بخشی از پساب تصفیه شده را در فرآیندهای تولید مورد استفاده مجدد قرار دهند . در گذشته عملیات تصفیه مقدماتی پساب جهت رفع مشکلات اشاره شده کافی به نظر می‌رسید، ولی رشد سریع صنایع و تنظیم قوانینی سخت از سوی مجامع داخلی و بین‌المللی صاحبان صنایع را مجبور به حل مشکلات پساب خود نموده است [۱].

روشهای مختلفی برای تصفیه پساب صنایع نساجی استفاده می‌شود. این روشها شامل موارد انعقاد فیزیکی - شیمیایی و تصفیه بیولوژیکی ، فناوری غشایی ، جذب فیزیکی و ... می‌باشند [۲] . پساب صنایع نساجی به دلیل وجود مواد رنگزا و مواد تعاونی دارای ترکیبی متغیر و پیچیده می‌باشد. بنابراین فرآیندهایی از ترکیب روشهای اشاره شده در بالا لازم است تا نتایج قابل قبولی به دست آید. فرآیندهای ترکیبی نیز گرچه در حذف آلاینده‌ها موثر می‌باشند ولی معمولاً به زمان طولانی، فضای زیاد و هزینه بالا نیاز دارند [۱]. از اینرو تحقیقات برای ارائه روشهای مفید ، سریع و کم هزینه در حال انجام می‌باشد که فرآیند تجزیه فتوکاتالیز [۳] از جمله آنها می‌باشد .

فرآیند تجزیه فتوکاتالیز از تکنولوژی های روبه رشد بوده و اهمیت زیادی در زمینه تصفیه پسابها بدست آورده است، مخصوصاً برای تصفیه پسابهای شامل مقادیر کم مواد آلی مقاوم در مقابل تجزیه شیمیایی و بیولوژیکی به کار می‌رود . این فرآیند نسبت به فرآیندهای دیگر مزایای زیر را دارد :

- ۱- تجزیه کامل (مواد حاصل از تجزیه کاملاً معدنی هستند مانند آب و دی اکسید کربن)
- ۲- مشکل ضایعات دور ریختنی (پسماند) ندارد
- ۳- هزینه کم
- ۴- درجه حرارت و فشار معمولی مورد نیاز است



شکل ۲. ساختار رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸

کارهای تجربی:

در این پروژه فتوراکتور مناسب طراحی و ساخته شده است. در این فتوراکتور از دو لامپ فرابنفش ۱۵ وات به عنوان منبع نور و از دی اکسید تیتانیم به عنوان فتوکاتالیزت استفاده شده است. محلول رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ (۵۰ ppm) به حجم ۵ لیتر حاوی آب اکسیژنه با غلظتهای متفاوت به داخل فتوراکتور پمپ می شود. در طول فرآیند رنگبری محلول مورد آزمایش هوادهی می شود و در فواصل زمانی مختلف از محلول آزمایش نمونه برداری شده و طیف UV/Vis آن با دستگاه رسم می گردد. pH محلول نیز در طول فرآیند، اندازه گیری شده است. آزمایش در دما و فشار آزمایشگاه انجام گرفته است.

بحث:

طیفهای جذبی نمونه ها (شکل ۶) ماکزیمم جذب را در ناحیه مرئی در ۵۲۵ نانومتر نشان می دهند. نتایج آزمایشات رنگبری محلول رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ در غلظتهای مختلف آب اکسیژنه در حضور دی اکسید تیتانیم در فواصل زمانی مختلف در شکل ۳ ارائه شده است. بررسی دقیق منحنی ها بیانگر آن است که در ۱۰ دقیقه اول تابش بیش از ۵۰٪ غلظت رنگزا کاهش می یابد و در نسبتهای آب اکسیژنه به محلول رنگزا (H₂O₂/dye) بیش از ۶ در ۳۰-۴۰ دقیقه تابش محلول به طور کامل رنگبری می شود چون جذب در ۲۵۴ نانومتر نشان دهنده وجود ترکیبات آروماتیک می باشد [۴] اندازه گیریهای جذب در ۲۵۴ نانومتر نیز انجام شده و در شکل ۴ نشان داده شده

که CB باند هدایت، VB باند ظرفیت و E_{bg} انرژی لازم برای انتقال الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت می باشد. آب اکسیژنه از فتوکاتالیزت الکترون دریافت کرده و رادیکال هیدروکسیل بیشتری تولید می کند به این طریق سرعت اکسیداسیون ترکیبات آلی را تسریع می کند. اکسیژن هوا نیز به عنوان اکسید کننده عمل می کند به همین دلیل محلول هوادهی می شود. مکانیزم بالا در عین سادگی به طور منطقی فرآیند تجزیه را نشان می دهد.

برای اینکه یک نیمه هادی به عنوان تحریک کننده در واکنش بالا به صورت فتوشیمیایی فعال باشد پتانسیل اکسیداسیون و احیاء حفره باند ظرفیت که به وسیله نور تولید شده است بایستی به اندازه کافی مثبت باشد تا رادیکالهای هیدروکسیل به وجود آید تا بتواند آلایندهای آلی را اکسید نماید. تعداد آلایندهای آلی که می توانند در مقابل نور به وسیله یک اکسید کننده به مواد معدنی تبدیل شوند و از TiO₂ به عنوان تحریک کننده استفاده شود زیاد بوده و بسیاری از ترکیبات آلی را در بر می گیرد [۳].

رنگزاهای راکتیو یکی از رنگزاهای پر مصرف در صنایع نساجی می باشند که پساب حاصل از آنها بسیار رنگی بوده در نتیجه رنگبری آنها از اهمیت زیادی برخوردار است. در این تحقیق رنگبری و تجزیه فتوکاتالیزی رنگزای راکتیو ۱۹۸ با فرآیند UV/TiO₂/H₂O₂ بررسی شده است.

مواد و وسایل:

رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ (هوخست HOE)، آب اکسیژنه ۳۰٪ (Merk)، دی اکسید تیتانیم (Merk)، دو عدد لامپ فرابنفش ۱۵ وات (Philips)، دستگاه اسپکتروفوتومتر (CECIL 2021) UV/Vis، پمپ هوادهی (HAILEA)، پمپ شناور (MARQUIS -) و pH متر (HACH).

فرمول ساختمانی رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ در شکل ۲ ارائه شده است. این رنگزا دارای گروه های وینیل-سولفون و تری کلروآزین می باشد.

نتیجه گیری :

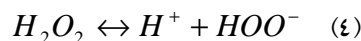
بررسی جامع نتایج نشان می دهد که تجزیه و رنگبری رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ با فرآیند $UV/TiO_2/H_2O_2$ امکان پذیر می باشد به طوری که در نسبتهای غلظت آب اکسیژنه به غلظت محلول رنگزا ($H_2O_2/dye = 9$) بیش از ۹ در مدت زمان ۴۰ دقیقه محلول کاملاً رنگبری می شود و احتمال استفاده مجدد از پساب رنگبری شده وجود دارد. در ضمن مواد واسطه ایجاد شده در صورت ادامه تابش تا بیش از ۱۳۰ دقیقه کاملاً از بین می روند. با توجه به این که در این روش هیچ گونه مواد شیمیایی به پساب اضافه نمی شود می توان گفت که فرآیند $UV/TiO_2/H_2O_2$ یک روش کاملاً سازگار با محیط زیست می باشد.

منابع :

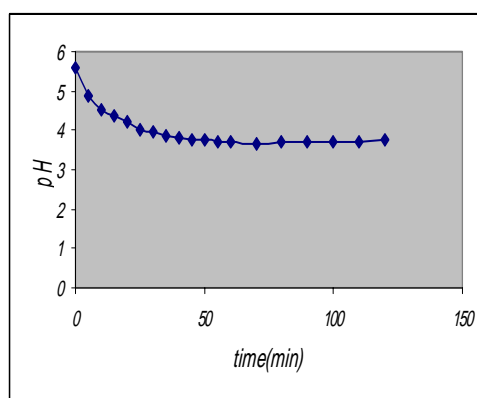
- [1] Cooper, P. , "Removing Color from Dyehouse Wastewater - a critical review of Technology available" *J. S. D. C.*, Vol.109 , No. 3 , pp.97 – 100, 1993 .
- [2] Reife, A. , Freeman, H. S. , "Environmental Chemistry of Dyes and Pigment", John Wiley & Sons , New York , 1996.
- [3] Bhatkhande, D. S. , Pangarkar, V. G. , "Photocatalytic Degradation for Environmental Application", *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol. 77 , pp.102-116 , 2001.
- [4] Georgiou D., Melidis P., Aivasidis A. , Gimouhopoulos K., " Degradation of Azo- Reactive Dyes by Ultraviolet Radiation in the presence of Hydrogen Peroxide" *Dyes and Pigments*. Vol. 52, pp.69 – 78 , 2002.
- [5] Feng W., Nansheng D., Helin H., "Degradation Mechanism of Azo Dye C. I. Reactive Red 2 by Iron Powder Reduction and Photooxidation in Aqueous Solution" *Chemosphere*, Vol.41, pp.1233-1238, 2000.

است ملاحظه می گردد که جذبهای موجود در ناحیه فرابنفش در محلول های رنگی با نسبتهای آب اکسیژنه به محلول رنگزای بیش از ۹ نیز در کمتر از ۱۳۰ دقیقه از بین می روند.

در طول فرآیند تجزیه فتوکاتالیز، pH محلول از محدوده خنثی به سمت محدوده اسیدی پیش می رود. علت این پدیده ممکن است واکنش زیر باشد :

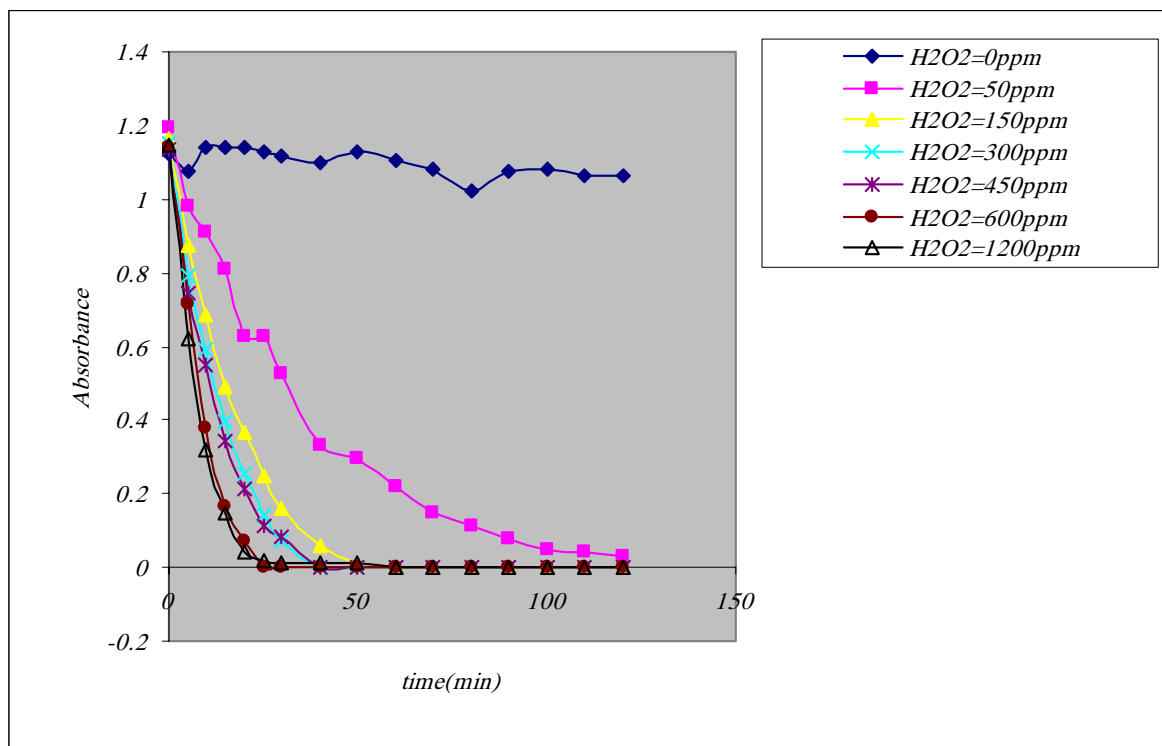


اندازه گیریهای pH در طول فرآیند تجزیه فتوکاتالیز در شکل ۵ ارائه شده است .

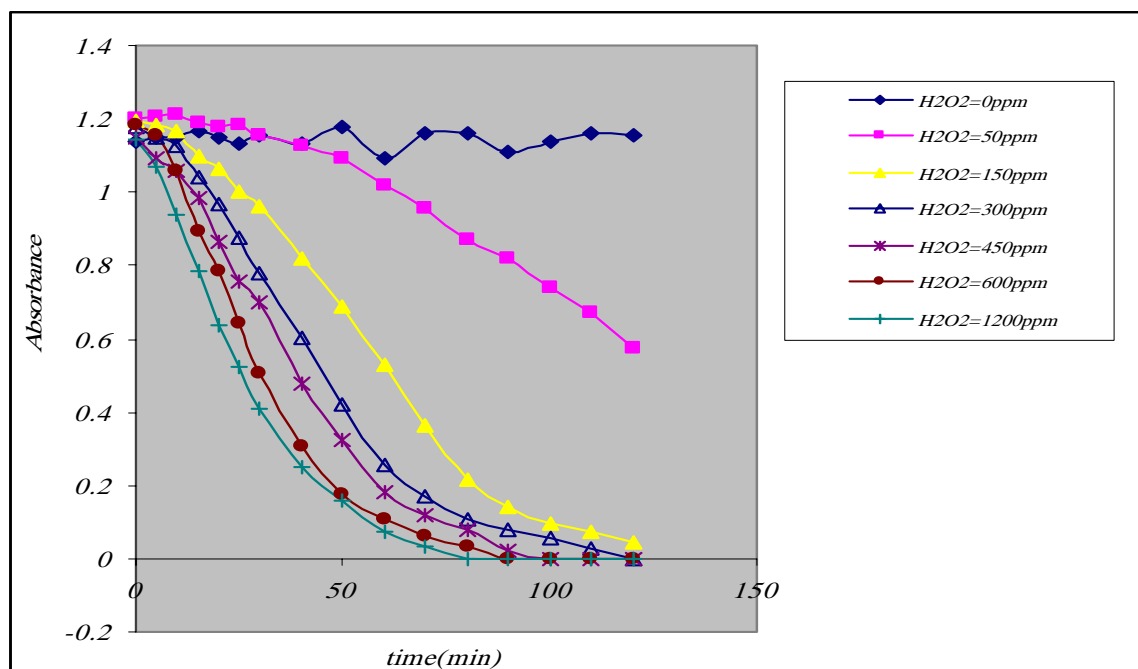


شکل ۵- تغییرات pH محلول رنگی در طول فرآیند تجزیه فتوکاتالیز ($H_2O_2/dye=9$)

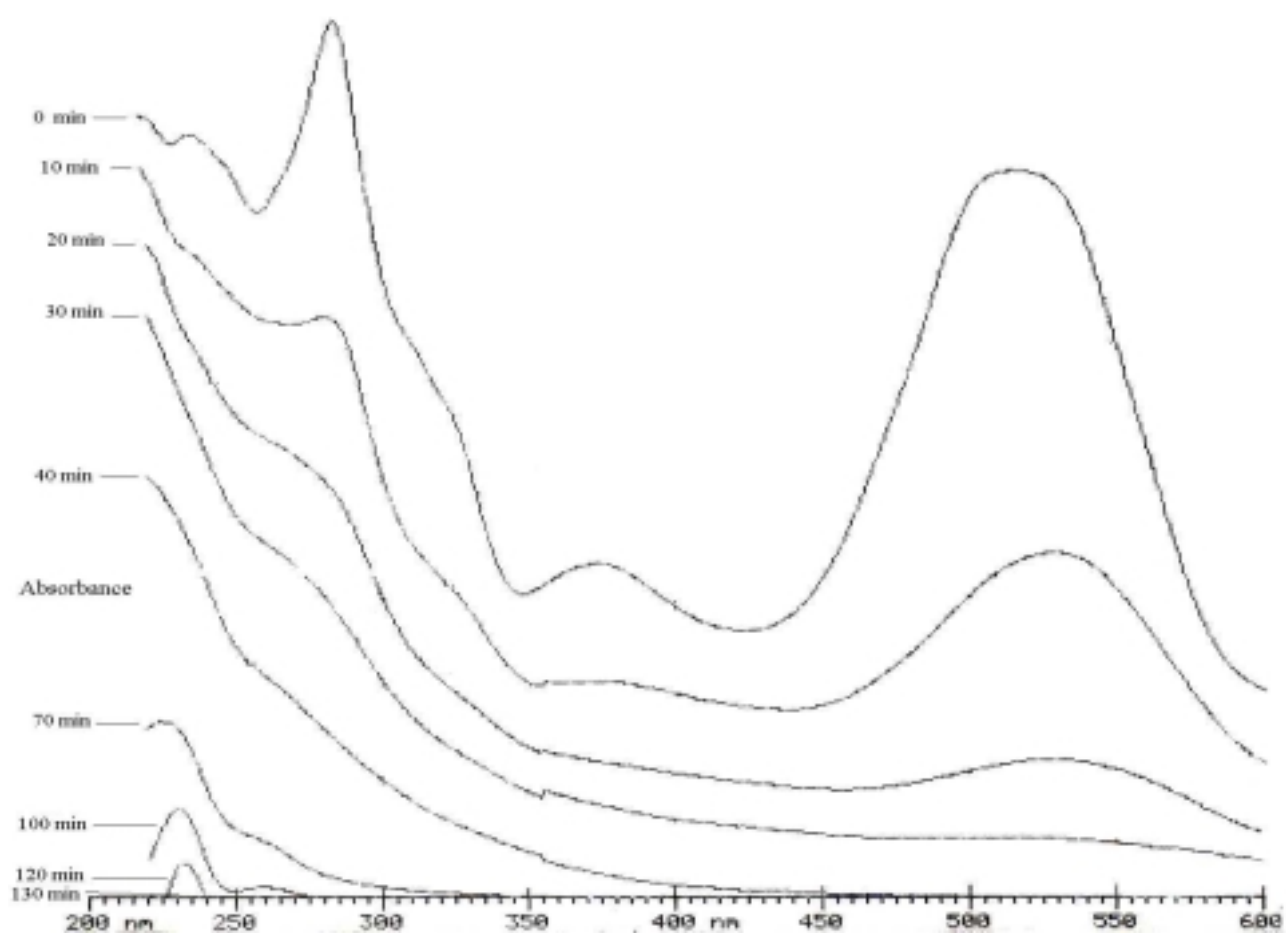
طیفهای UV/Vis رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ ($H_2O_2/dye=9$) در فواصل زمانی مختلف در شکل ۶ نشان داده شده اند (در مدت ۱۳۰ دقیقه). ملاحظه می شود پیک جذب موجود در ناحیه مرئی در کمتر از ۴۰ دقیقه تابش ناپدید می شود و جذبهای موجود در ناحیه فرابنفش (۲۵۴ نانومتر) نیز در کمتر از ۱۳۰ دقیقه از بین می روند. پیک های جذبی ۲۶۰ و ۲۸۰ نانومتر به حلقه های بنزنی و نفتالینی مربوط می شود. پیک ۵۲۵ نانومتر به پیوند دوگانه آزو مربوط می شود (کروموفور [۵]). به مرور زمان با تابش اشعه فرابنفش پیکهای جذبی ناپدید می شوند که نشان دهنده تخریب پیوندهای مربوطه می باشد. بعد از ۷۰ دقیقه تابش در ۲۲۸ نانومتر پیکی به وضوح دیده می شود که به حلقه بنزن مربوط می شود [۵] که بیانگر تبدیل رنگزا در طول فرآیند تابش به حدواسط های بنزنی است که با ادامه تابش فرابنفش این حدواسط ها نیز از بین می روند.



شکل ۳ - نمودار تغییرات جذب محلول رنگزا (۵۰ ppm) در غلظتهای مختلف آب اکسیژنه بر حسب زمان تابش در ۵۲۵nm (میزان رنگبری)



شکل ۴ - نمودار تغییرات جذب محلول رنگزا (۵۰ ppm) در غلظتهای مختلف آب اکسیژنه بر حسب زمان تابش در ۲۵۴nm (میزان از بین رفتن حلقه های آروماتیک)



شکل ۶ - طیفهای UV/Vis رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸ ($H_2O_2/dye=9$) در فواصل زمانی مختلف تابش

Decolorization and Photocatalytic Degradation of Reactive Red 198 by UV/H₂O₂/TiO₂ Process

*M.Arami^{*1,2}, N.M.Mahmoodi¹, N.S.Tabrizi¹, Z.Bahrini¹*

1. Iran Color Research Center-Environment Department

2. Amirkabir University of Technology-Textile Engineering Department

**Arami@aut.ac.ir*

Abstract :

In this work, decolorization and photocatalytic degradation of Reactive Red 198 by UV/H₂O₂/TiO₂ process was studied and the results were summarized in this paper. The aim of this study is to extend the finding of this work to the decolorization and mineralization of textile waste-water. All experiments were carried out in batch mode and the radiation source was 2×15 W UV lamps. Five liters of dye solutions of 50 mg/l were prepared immediately before irradiation. Results show that, the complete destruction of the color of the dye solutions was occurred at (H₂O₂/Dye ≥ 6) in the first 30-40 min of irradiation. Almost all aromatic rings at (H₂O₂/Dye ≥ 6) were destroyed after 130 min of irradiation. The UV-Vis spectra of dye solutions after 130 min of irradiation do not show any absorbance.

Keywords: *decolorization; photocatalytic degradation; textile wastewater*