

تصفیه پسابهای رنگی رنگزاهای راکتیو با فرآیند تابش فرابنفش (UV) در

حضور $(\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$

مختار آرامی^{۱,۲}، نیاز محمد محمودی^{۱*}، نرگس یوسفی لیمایی^۱

نوشین سلمان تبریزی^۱

۱- گروه پژوهشی علوم و مهندسی محیط زیست- پژوهشکده صنایع رنگ

۲- دانشکده مهندسی نساجی دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده:

رنگزاهای راکتیو به دلیل کاربرد زیاد و قابلیت تولید آمینهای آروماتیک سمی از لحاظ زیست محیطی مورد توجه زیادی قرار دارند. از این رو در این تحقیق، تصفیه پسابهای رنگی دو رنگزای راکتیو (راکتیو آبی ۲۲۰ و راکتیو نارنجی ۱۰۷) با فتوکاتالیز $(\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$ مورد بررسی قرار گرفته است. دی اکسید تیتانیم و آب اکسیژن به ترتیب به عنوان فتوکاتالیست و اکسیدکننده مورد استفاده قرار گرفته‌اند. تاثیرات عوامل مختلف مانند pH و غلظت آب اکسیژن در فرآیند تصفیه بررسی شده است. منبع تابش دو عدد لامپ UV (۱۵ واتی) است. نتایج آزمایشات نشان می‌دهند که محلولها پس از فرآیند تصفیه، به طور کامل رنگبری شده و همه حلقه‌های آروماتیک از بین رفته‌اند زیرا در طیفهای UV-Vis این محلولها (پس از فرآیند تصفیه) هیچ پیک جذبی دیده نمی‌شود. می‌توان نتیجه گرفت فتوکاتالیز که بخشی از کاتالیز ناهمگن است می‌تواند رنگزاهای آلی را به مواد معدنی مانند آب، دی اکسیدکربن و اسیدهای معدنی (به دلیل اسیدی شدن محلولها پس از فرآیند تصفیه) تبدیل نماید بدون این که به فشار بالا و حرارت احتیاج داشته باشد.

واژگان کلیدی: تصفیه پساب نساجی، تابش فرابنفش، فتوکاتالیز، رنگزاهای راکتیو

مقدمه:

پیشرفت و توسعه تکنولوژی از یک سو برای مردم رفاه و آسایش را به ارمغان آورده است و از سوی دیگر صدمات و ضررهايی به محیط زیست وارد نموده که بعضی اوقات فاجعه آفرین بوده و امکان جبران ضایعات وارد به محیط زیست موجود را ناممکن ساخته است. صنایع نساجی نیز از این قاعده مستثنی نیستند پسابهایی که تولید می‌کنند اگر بدون تصفیه وارد محیط زیست شوند در برخی موارد به دلیل

* nm_mahmoodi@yahoo.com مکاتبات:

وجود رنگزها و مواد واسطه سمی آنها، سبب ایجاد سرطان در جانداران موجود در آن محیط می‌شوند^[۱]. بشر در طول زندگی خود از روشاهای گوناگونی برای تصفیه این پسابها استفاده نموده است تا علاوه بر داشتن محیط زیستی پاکیزه به حس زیباشناصی خود آرامش بیخشد. از روش‌های تصفیه مورد استفاده می‌توان به فتوکاتالیز^[۲]، جذب سطحی^[۳]، فرآیندهای غشاوی^[۴]، الکتروشیمیایی^[۵]، ازناسیون^[۶] و ... اشاره نمود.

در طی دو دهه گذشته فرآیند تجزیه فتوکاتالیز قابلیت‌های زیادی را برای تصفیه پسابهای رنگی و آلوده از خود نشان داده است [۷۸]. این فرآیند در دما و فشار محیط انجام شده و از فتوکاتالیست^۱ برای تسريع فرآیند بهره می‌جوید. خصوصیات یک فتوکاتالیست خوب که نیمه‌هادی است 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 و غیر سMIی باشد.

فتوکاتالیست‌های گوناگونی مانند ZnO, ZrO₂, WO₃, SrO₂, CdS, TiO₂ و ZnS برای تصفیه فتوکاتالیزی آلاینده‌های زیست محیطی مختلف استفاده شده‌اند از بین آنها TiO₂ قابلیتهای فوق العاده‌ای را برای انواع کاربردهای زیست محیطی، از خود نشان داده است و اکثر خصوصیات ذکر شده بالا را دارد.

آب اکسیژنه که به عنوان اکسیدکننده به کار می‌رود بر حسب ماهیت و غلظت ترکیبات احیا شونده اثرات مختلفی در فرآیند تجزیه آنها دارد. در غلظت موثر، آب اکسیژنه تشکیل رادیکالهای هیدروکسیل را به دو روش (۱) از طریق احیا شدن به وسیله الکترونهای باند هدایت و (۲) از طریق فتویز مستقیم تسهیل می‌کند [۶].

در فرآیند تجزیه فتوکاتالیز اکثر ترکیبات آلی به مواد معدنی مانند آب، دیاکسید کربن و اسیدهای معدنی تبدیل می‌شوند و همچنین بعد از انجام فرآیند، پسماندی باقی نمی‌ماند. به همین دلیل در این تحقیق با استفاده از این فرآیند، تصفیه پسابهای رنگی رنگزاهای راکتیو با استفاده از تابش فرابنفش (UV) در حضور فتوکاتالیزور (TiO_2) بررسی شده است.

مواد و وسائل:

رنگزاهای 107 (C. I. Reactive Orange 107 و C. I. Reactive Blue 220) از شرکت *HOE* مشخصات آنها در جدول (۱) ارائه شده است، آب اکسیژنه ۳۰٪ و دی اکسید تیتانیم (با درصد خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرك *Merck*)، دو عدد لامپ فرابنفش ۱۵ وات (از شرکت *Hach* pH متر)، اسپکتروفوتومتر (Cecil 2021)، اسپکتروفوتومتر (Philips)، پمپ هواهی (*Marquis 250L/H*) و پمپ شناور (*Hailea*)

۱-جامداتی که در حضور نور سرعت واکنش‌ها را زیاد می‌کنند اما در واکنش کلی مصرف نمی‌گردند فتوکاتالیست نامیده می‌شوند.

کارهای تجربی:

در این تحقیق از فتوراکتور کاتالیزوری مناسب دارای منبع نور فرابنفش (دو عدد لامپ فرابنفش ۱۵ وات) و فتوکاتالیست دیاکسیدتیتانیم استفاده شده است. محلولهای رنگی ($\text{I}^1 \text{ mg} ۵۰$) به حجم ۵ لیتر به داخل فتوراکتور کاتالیزوری پمپ می‌شوند. از آب اکسیژنه با غاظتهای متفاوت به عنوان اکسیدکننده استفاده شده است. در طول فرآیند، محلولهای مورد آزمایش هوادهی می‌شوند و در فواصل زمانی مختلف فرآیند تصفیه از محلولها نمونه برداری شده و طیف UV/Vis آنها با اسپکتروفوتومتر رسم می‌شوند تا میزان رنگبری در طی فرآیند بررسی گردد. به منظور بررسی تولید اسیدهای معدنی در حین فرآیند، pH محلولها در زمانهای مختلف تابش اندازه‌گیری می‌شوند. آزمایش در دما و فشار اتمسفری انجام گرفته است.

نتایج تجربی و بحث:

رنگزاهای راکتیو در ناحیه UV-Vis جذبهای قوی دارند. کروموفور در ناحیه مریبی و حلقه‌های آرماتیک موجود در ساختار رنگزا در ناحیه فرابنفش جذب می‌دهند [۹،۱۰]. پس از گذشت مدتی از زمان فرآیند تصفیه، در حضور آب اکسیژنه محلولهای رنگی رنگزاهای راکتیو کاملاً رنگبری می‌گردند (شکلهای ۱ و ۲). همان طور که در شکلهای ۱ و ۲ مشاهده می‌شود سرعت رنگبری محلولهای رنگی با افزایش غلظت آب اکسیژنه افزایش می‌یابد با این وجود در غلظتهای بالاتر، آب اکسیژنه می‌تواند به عنوان ازین برنده رادیکالهای هیدروکسیل عمل نماید در نتیجه نمی‌توان انتظار داشت که با چند برابر شدن غلظت آن به همان نسبت نیز زمان رنگبری کاهش یابد [۱۱]. درصد بالای رنگبری را می‌توان به ازین رفتن تمام کروموفورها نسبت داده می‌شوند که عامل رنگی شدن محلول بوده و محل بسیار مناسبی برای حمله رادیکالهای هیدروکسیل می‌باشد [۱۲،۱۳]. اندازه‌گیریهای جذب در ۲۵۴ نانومتر نیز انجام شده است که نشان‌دهنده وجود حلقه‌های آرماتیک در رنگزاهای مورد نظر هستند [۱۴]. تجزیه حلقه‌های آرماتیک رنگزاهای رنگزاهای ۳ و ۴ ارائه شده است. به طور کلی، تمام جذبهای موجود در ناحیه UV-Vis پس از اتمام فرآیند ناپدید می‌شوند این پدیده، تخریب کامل کروموفور (مانند پیوندهای آزو) و حلقه‌های آرماتیک رنگزاهای را نشان می‌دهند.

فرآیند تصفیه در pH خنثی انجام شده است. تحقیقات دیگری نیز از pH خنثی استفاده کرده [۱۵،۱۶]. در طی انجام فرآیند، محلول به تدریج کاهش می‌یابد (۳/۵-۵/۳) علت این پدیده تجزیه رنگزا و تولید اسیدهای معدنی می‌باشد. تغییرات pH در طی فرآیند تجزیه رنگزای ۲۲۰ C. I. Reactive Blue 220 در شکل ۵ نشان داده شده است. رنگزای دیگر نیز از روند مشابهی تبعیت می‌کند.

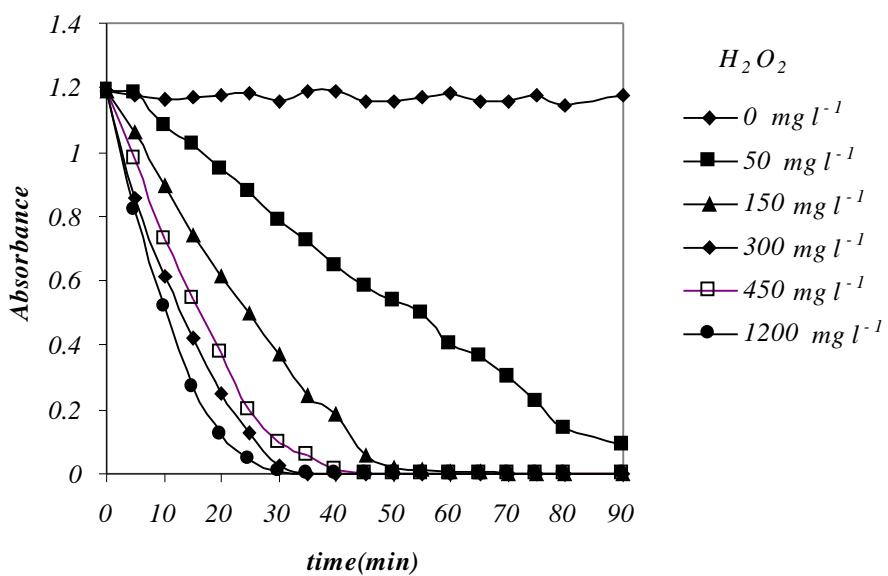
نتیجه‌گیری:

در این تحقیق تصفیه فتوکاتالیزوری (UV/TiO₂/H₂O₂) رنگزاهای ۱۰۷ C. I. Reactive Orange و ۲۲۰ C. I. Reactive Blue مورد مطالعه قرار گرفته است. تغییرات pH در طی فرآیند و تاثیر غلظتهای مختلف آب اکسیژنه بررسی شده است. در pH خنثی سرعت رنگبری و تجزیه رنگزاهای ۱۰۷ C. I. Reactive Orange و رنگزای ۲۲۰ C. I. Reactive Blue افزایش غلظت آب اکسیژنه به تدریج افزایش می‌یابد و به مقدار حدکثر خود می‌رسد که برای رنگزاهای C. I. Reactive Orange و ۲۲۰ C. I. Reactive Blue شده‌اند ولی افزایش غلظت آب اکسیژنه بیش از آن مقادیر تاثیر چندانی در فرآیند رنگبری ندارد. می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند تصفیه

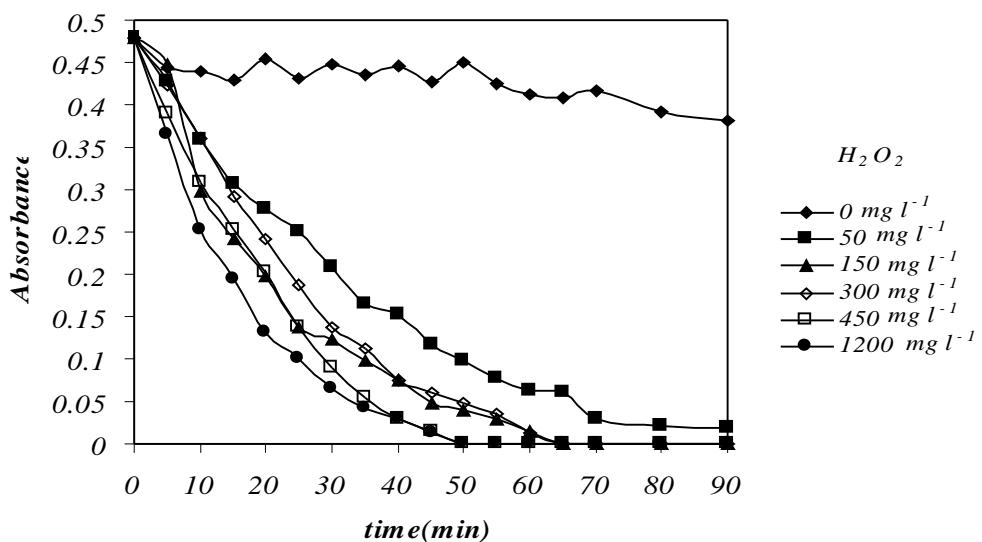
فتوکاتالیزوری قادر است اکثر آلایینده‌های آلی از جمله رنگزاهای راکتیو را به مواد معدنی مانند آب، دی‌اکسیدکربن و اسیدهای معدنی تبدیل نماید بدون این که به فشار زیاد یا حرارت نیاز باشد. محلولهای مورد آزمایش بعد از فرآیند تصفیه، اسیدی می‌شوند که این پدیده نیز دلیل دیگری بر تجزیه رنگزا می‌باشد.

جدول ۱- مشخصات رنگزاهای راکتیو مورد استفاده در فرآیند تصفیه فتوکاتالیزی

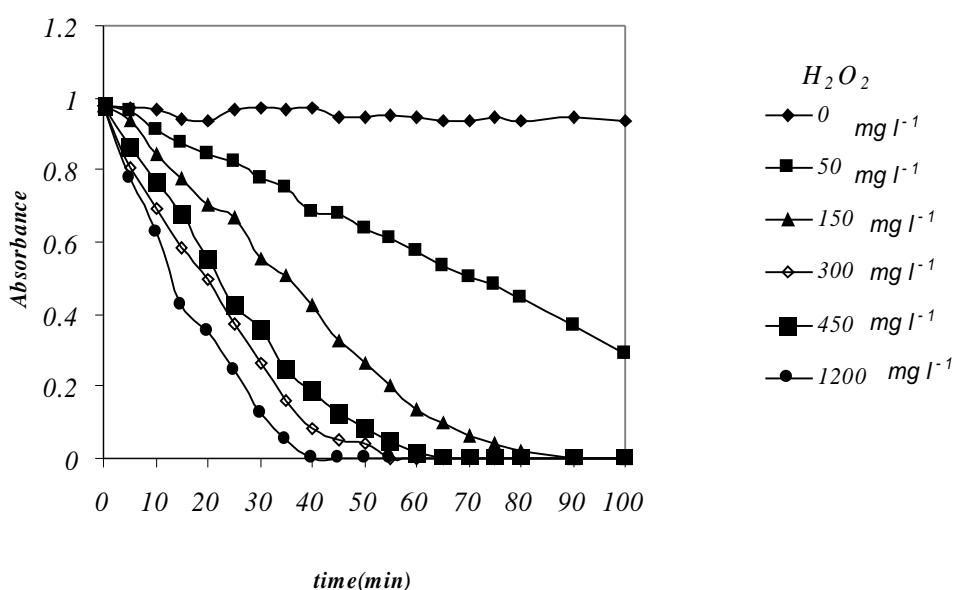
λ_{\max} (nm)	نام عمومی رنگزا	ساختار شیمیایی رنگزا	
۴۱۱	C.I. Reactive Orange 107	آزو	۱
۶۰۹	C.I. Reactive Blue 220	فورمازانی	۲



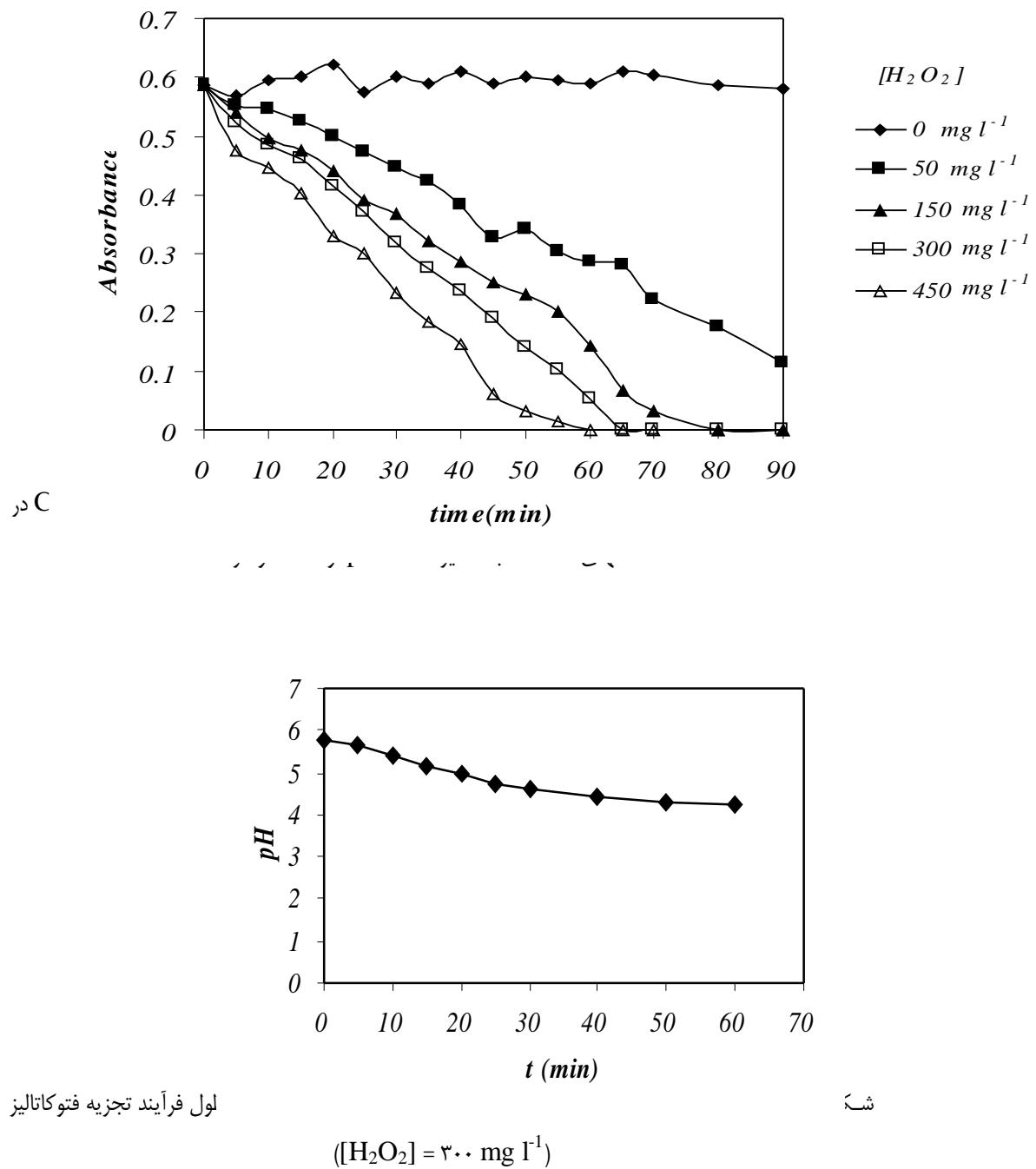
شکل ۱- رنگبری فتوکاتالیزی رنگزای C. I. Reactive Orange 107 در غلظتهای مختلف آب اکسیژنه، $pH = 6$ و ۴۱۱ نانومتر



شکل ۲-رنگبری فتوکاتالیزی رنگزای C. I. Reactive Blue 220 در غلظتهای مختلف آب اکسیژنه، $pH = 6$ و ۶۰۹ نانومتر



شکل ۳ - تجزیه فتوکاتالیزی حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار رنگزای C. I. Reactive Orange 107 در غلظتهای مختلف آب اکسیژنه، $pH = 6$ و ۲۵۴ نانومتر



منابع

1. Chung.K.T, Fulk.G.E, Andres.A, "Mutagenicity testing of some commonly used dyes", Applied Environmental Microbiology, Vol. 42, pp. 641-648,1981.
2. آرامی.م، محمودی.ن.م، سلمان تبریزی.ن، بحرینی.ذ."رنگبری و تجزیه فتوکاتالیزی رنگزای راکتیو قرمز ۱۹۸۱ با فرآیند $UV/TiO_2/H_2O_2$ " هشتمین کنگره ملی مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۸۲ مهر تا ۱ آبان ۱۳۸۲.
3. آرامی.م، یوسفی لیماقی.ن، محمودی.ن.م، سلمان تبریزی.ن. "رنگبری رنگزاهای مستقیم قرمز ۲۳ و قرمز ۱۰ از پسابهای نساجی توسط جاذب طبیعی پوست پرتقال" هشتمین کنگره ملی مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، ۱۳۸۲ مهر تا ۱ آبان ۱۳۸۲.
4. Hammer.M.J,"Water and Wastewter Technology", printce Hall, NewJersey, 2th ed., 1996.
5. Allen.S.J, Khadar.K.Y.H, Bino.M,"Electrooxidation of dyestuffs in wastewters", Journal of Chemical Technology Biotechnology, Vol. 62, pp. 111-117,1995.
6. Rmasay RK. Rahman NA. San WC. "Effect of temperature on the ozonation of textile waste effluent. Color. Technol. Vol.117, pp.95-97, 2001
7. Bhatkhande.D.S, Pangarkar.V.G,"Photocatalytic degradation for environmental applications – a review" Journal of Chemical Technology Biotechnology, Vol. 77, pp.102-116, 2001.
8. Hoffmann.M.R, Martin.S.T, Choi.W, Bahnemann.D.W,"Environmental applications of semiconductor photocatalysis", Chemical Review, Vol. 95, pp. 69-96,1995.
9. Lee.J.M, Kim.M.S, Hwang.B, Bae.W, Kim.B.W,"Photodegradation of Acid Red 114 dissolved using a photo-Fenton process with TiO₂", Dyes and Pigments, Vol. 56, pp. 59-67, 2003.
10. Feng.W, Nansheng.D, Helin.H,"Degradation mechanism of azo dye C.I. Reactive Red 2 by iron powder reduction and photooxidation in aqueous solutions", Chemosphere. 41(2000)1233-1238.
11. Malato.S, Blanco.J, Richter.C, Braun.B, Maldonado.M.I,"Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species" Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 17, pp. 347-356,1998.
12. Li.J, Chen.C, Zhao.J, Zhu.H, Orthman.J,"Photodegradation of dye pollutants on TiO₂ nanoparticles dispersed in silicate UV-Vis irradidtion", Applied Catalysis B: Environmental, Vol. 37, pp. 331-338, 2002.

13. Sun.Z, Chen.Y, Ke.Q, Yang.Y, Yuan.J,"Photocatalytic degradation of cationic azo dye by TiO₂/bentonite nanocomposite", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Vol. 149, pp. 169-174, 2002.
14. 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.
15. Tang.W.Z, Zhang.Z, An.H, Quintana.M.O, Torres.D.F,"TiO₂/UV photodegradation of azo dyes in aqueous solutions", Environmental Technology, Vol. 18, pp. 1-12,1997.
16. Poulios.I, Aetopoulou.I,"Photocatalytic degradation of the textile dye Reactive Orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions", Environmental Technology, Vol. 20, pp. 479-487,1999.