

Research Paper

Photo Catalytic Efficiency of Hydrothermal Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles for Removal of Acid Black 1 From Aqueous Solutions

Sohrab Golmohammadi¹, Abdol Azim Alinejad², Afshin Ghaderpoury³, Nezam Mirzaei⁴, Mohammad Hossien Saghi²,
*Mansour Ghaderpoori⁵

1. MSc. Student, Research Committee, Department of Environmental Engineering, Kurdistan Rural Water & Wastewater Company, Sanandaj, Iran.
2. PhD Candidate, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
3. MSc. Student, Research Committee, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Shahid Beheshti University of Medical Science, Tehran, Iran.
4. Assistant Professor, Environmental Health Research Center, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran.
5. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health and Nutrition, Lorestan University of Medical Sciences, Khorramabad, Iran.

Citation: Golmohammadi S, Alinejad AA, Ghaderpoury A, Mirzaei N, Saghi MH, Ghaderpoori M. [Photo Catalytic Efficiency of Hydrothermal Synthesized Zinc Oxide Nanoparticles for Removal of Acid Black 1 From Aqueous Solutions (Persian)]. Journal of Sabzevar University of Medical Sciences. 2016; 23(4):680-687.



Received: 19 Apr. 2016

Accepted: 11 Jul. 2016

ABSTRACT

Backgrounds Wastewater from textile dyes, which contain organic pollutants, is a major source of environmental contamination. This study aimed to determine the efficiency of the photo-catalytic process of ZnO nanoparticles in removing Acid Black 1 from aqueous solutions.

Methods & Materials This study was quasi-experimental. The nanoparticles were synthesized in the laboratory. To determine their characteristics some tests, including SEM, XRD and particle size distribution were done. The optimum pH was determined in the test, then, by maintaining the optimum pH, hydrogen peroxide concentration, dye concentration and different concentrations of nanoparticles were studied.

Results The results showed that the removal efficiency of this process is maximum at pH=4 and equals to 1.15%. The best color removal efficiency was obtained at a concentration of 5 mg/l. The maximum and minimum removal efficiency as a color block acid were obtained at a concentration of 30 and 5 Mmol/mL of hydrogen peroxide, respectively.

Conclusion Nano-photo catalytic process is a highly efficient method for the removal of dyes in aqueous solutions. In this process, organic materials are converted into less toxic substances also the energy of sunlight, which is used in this process is normally available.

Keywords:

Acid black 1, Photo catalyst, Effluent

* Corresponding Author:

Mansour Ghaderpoori, PhD

Address: Department of Environmental Health, School of Health and Nutrition, Lorestan University of Medical Sciences, Khorramabad, Iran.

Tel: +98 (66) 33409971

E-mail: mghaderpoori@gmail.com

بررسی کارایی فرایند فتوکاتالیستی نور خورشید در حذف اسید بلاک یک از محیط آبی با استفاده از نانو ذرات اکسید روی سنتز شده به روش هیدروترمال

سهراب گل محمدی^۱، عبدالعظیم علی نژاد^۲، افشین قادرپوری^۳، نظام میرزایی^۴، محمدحسین ساقی^۵، منصور قادرپوری^۵

- ۱- کارشناس ارشد، کمیته تحقیقات دانشجویی، گروه مهندسی محیط زیست، شرکت آب و فاضلاب روستایی استان کردستان، سنندج، ایران.
- ۲- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید بهشتی، تهران، ایران.
- ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، کمیته تحقیقات دانشجویی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید بهشتی، تهران، ایران.
- ۴- استادیار، مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران.
- ۵- استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، خرم‌آباد، ایران.

چکیده

تاریخ دریافت: ۳۱ فروردین ۱۳۹۵

تاریخ پذیرش: ۲۱ تیر ۱۳۹۵

اهداف پساب‌های حاصل از صنایع نساجی به دلیل اینکه حاوی آلاینده‌های آلی رنگ‌زاها هستند، منبع عمده آلودگی محیط زیست از نظر طیف وسیع آلاینده‌ها و پیچیدگی ساختار هستند. هدف این پژوهش تعیین کارایی فرایند فتوکاتالیستی نور خورشید در حذف رنگ‌زای اسید بلاک یک از محیط آبی با استفاده از نانو ذرات اکسید روی سنتز شده است.

مواد و روش‌ها این تحقیق مطالعه‌ای نیمه تجربی و آزمایشگاهی است. ابتدا سنتز نانو ذرات در آزمایشگاه انجام و به منظور تعیین مشخصات آزمایش‌ها SEM و توزیع اندازه ذرات و XRD انجام شد. سپس pH بهینه تعیین گردید. در ادامه با نگهداشتن pH بهینه تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن و غلظت نانوذره و غلظت‌های مختلف رنگ‌زا بررسی شدند.

یافته‌ها نتایج نشان داد کارایی حذف فرایند در $pH=4$ حداکثر و برابر $15/1$ درصد است. بهترین عملکرد حذف رنگ در غلظت ۵ میلی گرم در لیتر به دست آمد. حداکثر و حداقل عملکرد حذف رنگ اسید بلاک یک به ترتیب در غلظت‌های ۳۰ و ۵ میلی مولار بر لیتر از پراکسید هیدروژن حاصل شد.

نتیجه‌گیری فرایند نانو فتوکاتالیستی روشی بسیار کارآمد برای حذف رنگ‌زا در محلول‌های آبی است. این روش مواد آلی را به موادی با میزان سم کمتر تبدیل می‌کند. همچنین انرژی استفاده شده در این فرایند نور خورشید است که به صورت طبیعی در دسترس است.

کلیدواژه‌ها:

اسید بلاک یک، فرایند فتوکاتالیستی، پساب فاضلاب، حذف رنگ

مقدمه

در سال‌های اخیر تبدیل شده است. رنگ مصنوعی بخش مهمی از پساب صنعتی را تشکیل می‌دهد که به‌وفور توسط بسیاری از صنایع تولید می‌شود. علاوه بر آن اکثر رنگ‌های مصرفی صنایع نساجی منشأ آلی دارند و عمدتاً از نمک‌های دی‌آزو، فتالوسیانین و آنتراکینون که حلقه بنزن دارند تشکیل شده است. رنگ‌های آزو یکی از بزرگ‌ترین رنگ‌های سنتتیک هستند که چند باند آزو دارند. این گروه از رنگ‌ها به دلیل ارزان بودن، رنگ‌رزی ساده و سمیت کم‌تر به‌طور گسترده‌ای استفاده می‌شود.

همان‌طور که از فرمول ساختاری این رنگ مشاهده می‌شود، این رنگ‌ها در فرمول ساختاری خود چندین حلقه آروماتیک دارند که به دلیل سمی بودن و تجزیه‌پذیری طولانی اگر بدون

رنگ‌ها مهم‌ترین آلاینده‌های آزاد شده از فاضلاب نساجی و دیگر فرایندهای صنعتی است. افزایش جمعیت و نیاز بشر باعث احداث صنایع و کارخانه‌ها و در نتیجه مصرف آب و تولید پساب بیشتر می‌شود [۱، ۲]. صنایع نساجی به علت تنوع رنگ مصرفی و روش‌های تولید پساب‌هایی با کمیت و کیفیت شیمیایی متفاوت تولید می‌کنند. فاضلاب‌های این صنایع که مقادیر زیادی رنگ دارند اغلب سمی، مقاوم به تجزیه بیولوژیک و پایدار در محیط‌زیست هستند [۳].

سمی بودن بالقوه رنگ و اثر آن بر میزان شفافیت و دید در آب‌های سطحی و حذف و تخریب رنگ‌های آلی به موضوعی مهم

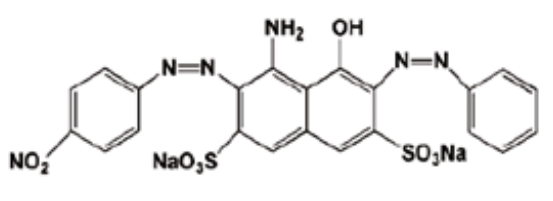
* نویسنده مسئول:

دکتر منصور قادرپوری

نشانی: خرم‌آباد، دانشگاه علوم پزشکی لرستان، دانشکده بهداشت و تغذیه، گروه مهندسی بهداشت محیط.

تلفن: ۰۹۹۷۱۰۳۳۴۰ (۶۶) ۹۸+

پست الکترونیکی: mghaderpoori@gmail.com



تصویر ۱. فرمول ساختاری رنگ اسید بلاک یک.

پرتوی فرابنفش است، البته کاربرد آن کمتر از دی‌اکسید تیتانیوم است. اکسید روی حفره باندی (۲/۲ الکترولت) مشابه دی‌اکسید تیتانیوم دارد [۱۶].

نانوذرات اکسید روی ترکیبی ارزان با ویژگی‌های جذب پرتوی الکترومغناطیسی در طول موج بالا و نزدیک نور مرئی است و زیر تابش نور خورشید در محدوده طول موج ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر تحریک می‌شود. نانوذرات اکسید روی در محدوده طول موج ۳۸۵ تا ۳۶۰ نانومتر بیشترین میزان جذب را دارد [۱۷، ۱۸]. هدف این مطالعه تعیین کارایی فرایند فتوکاتالیستی نور خورشید در حذف اسید بلاک یک از محیط آبی با استفاده از نانوذرات اکسید روی سنتز شده به روش هیدروترمال است.

مواد و روش‌ها

تحقیق حاضر مطالعه‌ای تجربی و کاربردی است که در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. رنگ استفاده شده از گروه رنگ‌های آزو با نام تجاری اسید بلاک یک ساخت شرکت الوان ثابت همدان است. علت انتخاب این رنگ کاربرد زیاد آن در صنایع نساجی کشور است. آزمایش‌ها در pH های ۴ و ۷ و ۱۰ انجام گرفت و برای تنظیم pH از هیدروکسید سدیم و اسید هیدروکلریدریک یک نرمال استفاده شد. پراکسید هیدروژن در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌مول بر لیتر و برای تهیه آن از پراکسید هیدروژن با خلوص ۳۰ درصد استفاده شد.

نانوذرات اکسید روی در غلظت‌های ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲ و ۳ گرم بر لیتر استفاده شد. رنگ آبی اسیدی در غلظت‌های ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. تمامی مواد شیمیایی استفاده شده ساخت شرکت مرک با درجه آزمایشگاهی و خلوص بالا بوده است. به منظور تعیین مشخصات نانوذرات سنتز شده از پراش پرتوی ایکس (XRD, D8 Advance, Bruker, Germany) و تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM, JOEL. Ltd., Tokyo, Japan) استفاده شد. ساختار رنگ به صورت فرمول شیمیایی $C_{23}H_{14}N_6Na_2O_5S_2$ است (تصویر شماره ۱). محلول مادر رنگ‌زای (۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) با حل کردن یک گرم رنگ در آب یون‌زدایی شده تهیه گشت و برای جلوگیری از تغییرات غلظت، محلول استوک در یخچال نگهداری شد.

به منظور تعیین بهترین طول موج برای اندازه‌گیری غلظت‌های رنگ از روش استاندارد متد استفاده شد. در نهایت بهترین طول

تصفیه وارد محیط زیست شوند اثرات سوئی بر محیط زیست پیرامون خود وارد می‌کنند. نگرانی اصلی اثر این رنگ‌ها در محیط به دلیل سرطان‌زا بودن بالقوه این مواد شیمیایی است (تصویر شماره ۱) [۴-۷].

از روش‌های مختلف فیزیکی و شیمیایی و بیولوژیکی از قبیل ترسیب، جذب، هوادهی، لخته‌سازی، اسمز معکوس و اولترافیلتراسیون برای تصفیه آلاینده‌های رنگی صنایع نساجی استفاده می‌شود [۸-۱۰]. از میان روش‌های تصفیه مذکور، فوتوکاتالیسیون به عنوان جایگزین مقرون‌به‌صرفه در نظر گرفته می‌شود. با توجه به مزایای تجزیه فتوکاتالیستی این فرایند نسبت به تکنیک‌های سنتی به یکی از امیدوارکننده‌ترین روش‌های تصفیه فاضلاب تبدیل شده است، چون اکسیداسیون سریع، عدم تشکیل محصولات چندحلقه‌ای، اکسیداسیون آلاینده‌ها در غلظت پایین و در نهایت تولید محصولات بی‌خطر از ویژگی‌های آن است [۱۱].

یکی از امیدبخش‌ترین روش‌های تصفیه بر اساس توان تخریب ترکیبات آلی خطرناک، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته تصفیه شیمیایی است که بسیاری از آلاینده‌هایی را که با فرایندهای تصفیه متعارف از قبیل روش‌های انعقاد، لخته‌سازی و تصفیه بیولوژیکی قابل حذف نیستند حذف می‌کند [۱۲]. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته از روش‌هایی است که در آن رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌شوند. رادیکال هیدروکسیل عامل اکسیدکننده قوی‌ای است و به‌طور کامل آلاینده‌های آلی را اکسید می‌کند. ممکن است از برخی اکسیدهای فلزی و سولفیدها به عنوان کاتالیزور برای این فرایند استفاده شود [۱۳].

رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده توان اکسیداسیون بسیار بالا و انتخاب‌پذیری بسیار پایینی دارند. بنابراین با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در شرایط محیطی دامنه گسترده‌ای از مواد آلی سمی حتی مواد آلی زیست‌تخریب‌ناپذیر به مواد بی‌ضرر مانند دی‌اکسید کربن و آب تبدیل می‌شوند و بدین ترتیب مواد سمی تولید می‌شود. اهمیت فرایند یاد شده در حذف تقریباً کامل مواد آلاینده آلی و تبدیل آن‌ها به مواد کم‌خطر در شرایط دما و فشار محیطی است. این فرایند توانایی اکسید کردن دامنه گسترده‌ای از آلاینده‌های آلی، حذف آلاینده‌های غیرآلی، فلزات سنگین، باکتری‌ها و ویروس‌ها را از پساب دارد [۱۴].

فرایند فتونانوکاتالیستی که با بهره‌گیری از نانوذرات با روش فتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی انجام می‌گیرد با توجه به هزینه پایین، غیرسمی بودن، ثبات شیمیایی نسبتاً بالا از کاتالیزور و امکان استفاده از نور خورشید به عنوان منبع تابش ارزان قیمت بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۵]. اکسید روی به عنوان یکی از نیمه‌هادی‌های فلزی تجزیه‌کننده آلاینده‌های آب با

آن با دستگاه UV سنسج و لوکس متر اندازه گیری شد که میانگین آن با UV ۱/۵۰ Mw/cm² و نور ۶۹۵ لوکس برابر بود.

یافته‌ها

نتایج تأثیر pH های مختلف روی حذف رنگ در تصویر شماره ۲ نشان داده شده است. عملکرد حذف رنگ در pH های ۴ و ۷ و ۱۰ در زمان ۳۰ دقیقه به ترتیب ۱۵/۵ و ۹/۵ و ۷ درصد و در زمان ۶۰ دقیقه به ترتیب ۳۶/۵ و ۲۹/۵ و ۱۶/۲۵ درصد بود. نتایج تأثیر غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن در تصویر شماره ۳ نشان داده شده است. عملکرد حذف رنگ در غلظت‌های ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۵۰ میلی مول در زمان ۳۰ دقیقه به ترتیب ۸/۵ درصد، ۱۱/۵، ۱۵/۵ و ۳/۱۳ درصد بود. حداکثر و حداقل عملکرد حذف به ترتیب در غلظت‌های ۳۰ و ۵ میلی مولار به دست آمد.

تصویر شماره ۴ نتایج تأثیر غلظت‌های مختلف نانوذرات اکسید روی بر حذف رنگ را نشان می‌دهد. میزان حذف رنگ در غلظت‌های اولیه نانوذرات اکسید روی در غلظت‌های ۰/۲۵، ۰/۵، ۱، ۲، ۳ گرم بر لیتر در زمان ۳۰ دقیقه و pH=۴ به ترتیب برابر ۰، ۱۰، ۲۵/۵، ۳۵ و ۴۱ درصد بود. حداکثر و حداقل عملکرد حذف رنگ در غلظت‌های ۳ و ۰/۲۵ گرم بر لیتر به دست آمد. حداکثر عملکرد حذف در زمان ۱۲۰ دقیقه به دست آمد. نتایج تأثیر غلظت‌های اولیه مختلف رنگ در تصویر شماره ۵ آمده است. میزان حذف رنگ در غلظت‌های اولیه ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر در زمان ۳۰ دقیقه به ترتیب ۵/۶، ۵/۲۵، ۲۴/۵ و ۵/۶ درصد به دست آمد. حداکثر و حداقل میزان حذف رنگ در مدت زمان‌های مختلف به ترتیب در غلظت‌های اولیه ۱۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر بود. تصویر XRD و SEM نیز در تصویر شماره ۶ در قسمت الف و ب نشان داده شده است.

به دلیل رفتار آمفوتریک اغلب اکسیدهای نیمه رسانا، pH یکی از متغیرهای مهم در این واکنش‌هاست. pH محلول از طریق تأثیر روی ویژگی‌های بار سطحی بر سرعت واکنش‌های سطح

موج که حداکثر جذب را برای رنگ مدنظر داشته باشد ۵۹۹ نانومتر تعیین شد. غلظت مجهول رنگ در مراحل بعدی آزمایش با استفاده از منحنی استاندارد به دست آمد و برای محاسبه میزان درصد حذف رنگ از معادله زیر استفاده شد.

$$R, \% = [C_0 - C_t / C_0] \times 100$$

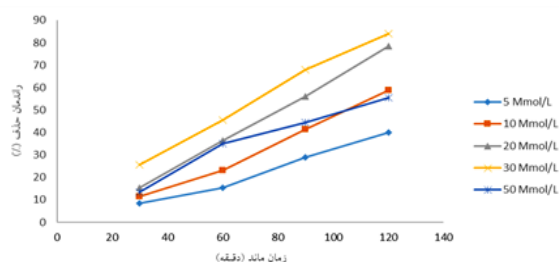
R=درصد حذف رنگ / C₀=غلظت رنگ در زمان صفر (میلی گرم بر لیتر) / C_t=غلظت رنگ در زمان t (میلی گرم بر لیتر)

برای انجام آزمایش‌ها نمونه‌های رنگ با غلظت مشخص در بشر ۲۵۰ میلی لیتری آماده شد، سپس با تنظیم pH و اضافه کردن نانوذره و پراکسید هیدروژن در معرض تابش نور خورشید قرار گرفت. بعد از طی زمان‌های مدنظر نمونه برداری شد و درصد حذف با استفاده از معادله ذکر شده محاسبه گشت. تمام آزمایش‌ها بر اساس روش‌های استاندارد آب و فاضلاب انجام شد [۱۹].

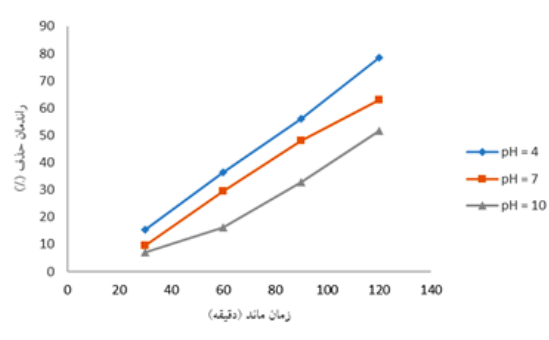
روش سنتز نانوذرات اکسید روی (ZnO)

برای ساخت نانوذرات اکسید روی از روش هیدروترمال استفاده شد. در این روش ۶ گرم استات روی به ۱۰۰ سی سی هیدروکسید سدیم اضافه شد و روی همزن قرار گرفت، در ادامه ۴۰ سی سی آب مقطر بدون یون به صورت قطره قطره به آن افزوده و ۲۴ ساعت در همین وضعیت باقی ماند. سپس محلول سانتریفیوژ و چند بار با آب مقطر بدون یون شست و شو شد و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد خشک گردید [۲۰].

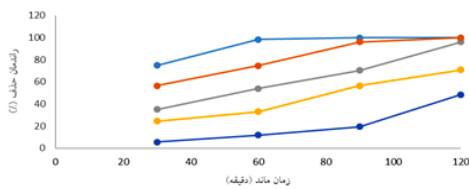
برای تأیید اینکه نانوذرات اکسید روی تشکیل شده است از طیف‌سنج پراش اشعه ایکس (XRD) و برای تعیین قطر منافذ و شکل نانوذرات اکسید روی از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. در تمام آزمایش‌ها تنها از نور خورشید استفاده گردید و طبق آزمایش‌های پری تست، بهترین عملکرد و بیشترین شدت نوری که اندازه‌گیری شد در ساعت ۱۲ تا ۱۴ بود که تمام آزمایش‌ها در این ساعات انجام شد. شدت نور و UV خورشیدی



تصویر ۳. تأثیر غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن بر کارایی حذف رنگ اسید بلاک یک در فرایند UV/H₂O₂/ZnO (غلظت اولیه رنگ: ۵۰ میلی گرم بر لیتر و غلظت نانوذرات اکسید روی ۱ گرم بر لیتر، ساعت ۲۱ الی ۴۱ ظهر، تابستان).



تصویر ۴. تأثیر pH های مختلف بر کارایی حذف رنگ اسید بلاک یک در فرایند UV/H₂O₂/ZnO (غلظت پراکسید هیدروژن ۲۰ میلی مول بر لیتر و غلظت نانوذرات اکسید روی ۱ گرم بر لیتر، ساعت ۲۱ الی ۴۱ ظهر، تابستان).

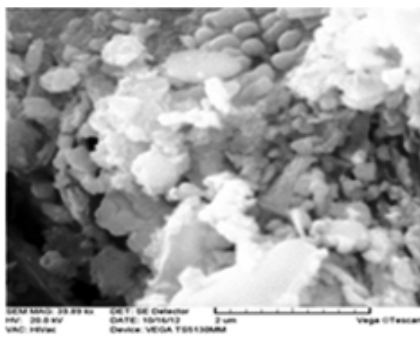


تصویر ۵. تأثیر غلظت اولیه رنگ اسید بلاک یک بر عملکرد حذف فرایند UV/H₂O₂/ZnO (ساعت ۲۱ الی ۴۱ ظهر، تابستان).

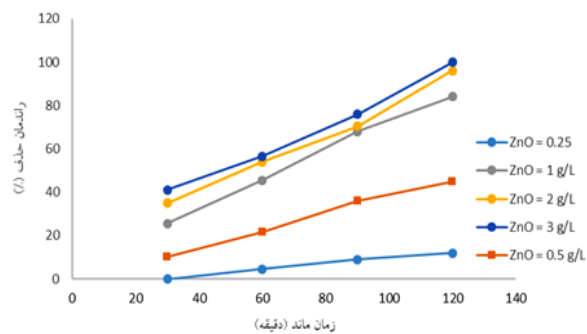
فتوکاتالیستی غلظت بهینه پراکسید هیدروژن ۱۸ میلی مولار به دست آمد [۲۵]. دلیل اصلی این پدیده ترکیب دوباره رادیکال‌های هیدروکسیل است. به عبارت دیگر با بالا رفتن غلظت از یک حد معین پراکسید هیدروژن به عنوان از بین برنده رادیکال‌های هیدروکسیل (از طریق ترکیب مجدد رادیکال‌های هیدروکسیل) عمل می‌کند، اما اگر غلظت آن از حدی بیشتر گردد تأثیر عکس دارد و موجب کاهش عملکرد رنگ‌بری می‌شود. این پدیده می‌تواند ناشی از رادیکال‌های تولید شده باشد که در فرایند با پراکسید هیدروژن واکنش می‌دهند و پراکسید هیدروژن به عنوان جذب‌کننده رادیکال OH⁰ عمل می‌کند و در نهایت منجر به تولید رادیکال‌های هیدروپروکسیل (HO_۲) می‌شود که در مقایسه با رادیکال OH⁰ قدرت اکسیدکنندگی کمتری دارد [۲۶-۲۹، ۷۰].

زمانی که غلظت پراکسید هیدروژن از غلظت بهینه (۳۰ میلی مولار) فراتر می‌رود، عملکرد حذف رنگ در غلظت ۵۰ میلی مولار ۲۸/۵ درصد کاهش می‌یابد. در بررسی تأثیر غلظت نانوذره بر عملکرد فرایند حذف رنگ‌زا با افزایش غلظت نانوذره عملکرد رنگ‌زا افزایش می‌یابد (تصویر شماره ۴). غلظت ۳ گرم بر لیتر نانوذره با شرایط ثابت عملکرد حذف بیشتری نسبت به غلظت‌های پایین‌تر دارد (تصویر شماره ۴)، زیرا در یک محلول با مقدار ثابت سوپسترا با افزایش دز کاتالیست تعداد سایت‌های فعال روی کاتالیست افزایش می‌یابد که باعث افزایش به دام انداختن UV و افزایش جذب رنگ‌زا و در نهایت افزایش سرعت احیای نوری می‌گردد.

چاکر ابارت و همکاران نیز مشابه این پدیده مشابهی را گزارش



ب

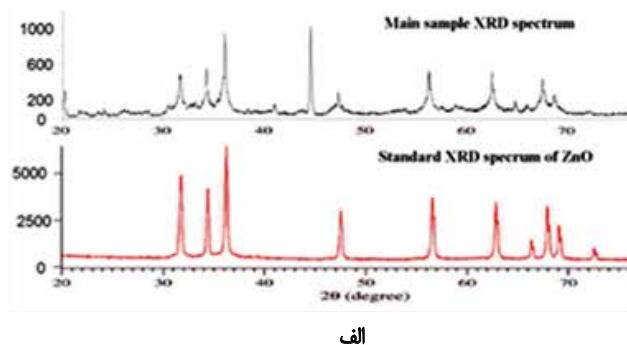


تصویر ۴. تأثیر غلظت نانوذرات اکسید روی بر حذف رنگ اسید بلاک یک در فرایند UV/H₂O₂/ZnO (ساعت ۲۱ الی ۴۱ ظهر، تابستان).

ذرات نیمه رسانا تأثیر می‌گذارد [۲۱]. در بررسی تأثیر pH بر کارایی فرایند حذف رنگ اسید بلاک یک همان‌طور که در تصویر شماره ۲ مشاهده می‌شود، pH محلول نقش مهمی در واکنش فتوکاتالیستی ایفا می‌کند، به گونه‌ای که عملکرد در شرایط اسیدی ۷۸/۵ درصد و در شرایط قلیایی ۵۱/۵ درصد کاهش می‌یابد. دلیل افزایش عملکرد حذف در pH های اسیدی این است که نانوذرات اکسید روی بار مثبت پیدا می‌کنند و باعث جذب بیشتر رنگ آنیونی اسید بلاک یک می‌شود. در نتیجه با جذب بیشتر رنگ، تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتر در محیط موجب افزایش کارایی حذف می‌شود [۲۲، ۲۳].

برای غلظت‌های تهیه شده از پراکسید هیدروژن عملکرد حذف به ترتیب ۴۰، ۵۸/۷۴، ۷۸/۵، ۸۴ و ۵۵/۵ درصد به دست آمد (تصویر شماره ۳). حداقل و حداکثر عملکرد در غلظت‌های پراکسید هیدروژن ۵ و ۳۰ میلی مولار به دست آمد. در این مطالعه غلظت بهینه پراکسید هیدروژن ۳۰ میلی مولار تعیین گردید. در مطالعه دهقانی و همکاران زمانی که غلظت پراکسید هیدروژن از ۴۰ میلی گرم در لیتر بالاتر می‌رود، افزایش غلظت رادیکال هیدروکسیل تأثیری در حذف آلاینده هدف ندارد و عملکرد حذف نیز کاهش می‌یابد [۲۴].

در مطالعه دانشور و همکاران برای حذف رنگ با فرایندهای



الف

تصویر ۶. تصویر SEM (الف) و طیف XRD نانو ذرات سنتز شده و طیف استاندارد نانوذرات اکسید روی (ب).

اسید بلاک یک از محلول‌های آبی را با استفاده از نانوذرات آهن با ظرفیت صفر بررسی کردند و دریافتند در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH خنثی، غلظت جاذب ۱/۶ گرم در ۲۰۰ میلی‌لیتر و غلظت اولیه رنگ‌زا از ۲۵ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر درصد حذف با افزایش اولیه غلظت رنگ‌زا کاهش می‌یابد [۳۵].

بحث

در این بررسی رنگ‌زای اسید بلاک یک را می‌توان به صورت مؤثر توسط نانوذره اکسید روی به عنوان کاتالیست نیمه‌هادی، تحت تابش نور خورشید و محلول پراکسید هیدروژن را به عنوان ماده احیاکننده حذف نمود. عملکرد حذف در pH اسیدی بیشتر از حالت خنثی و قلیایی بود. پراکسید هیدروژن عمل تجزیه رنگ‌زا را از طریق تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط انجام می‌دهد، زیرا تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط‌های اسیدی کمی بیشتر از محیط‌های قلیایی است و همچنین پایداری آن‌ها نیز بیشتر است.

نتایج نشان داد کارایی حذف رنگ با افزایش زمان تماس و غلظت نانوذره و غلظت پراکسید هیدروژن نسبت مستقیم و با افزایش غلظت رنگ‌زا نسبت عکس دارد. با توجه به نتایج آزمایش‌ها روش تلفیقی ZnO/UV/H₂O₂ کارایی بالایی را در حذف رنگ اسید بلاک یک در محیط‌های آبی از خود نشان داده است. در فرایند ذکر شده از نور طبیعی خورشید به جای لامپ فرابنفش استفاده شد، به همین دلیل می‌توان اظهار داشت این فرایند نسبت به دیگر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مزایایی از جمله عملکرد بالا، راهبری ساده و آسان و هزینه تصفیه کمتری دارد.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از مدیریت دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات درمانی کردستان که امکانات لازم را برای انجام آزمایش‌ها فراهم نمودند سپاسگزاری می‌کنیم.

کرده‌اند [۳۰]. گونکللو و همکاران گزارش کرده‌اند افزایش عملکرد کاتالیست در غلظت‌های بیشتر ناشی از حضور محل‌های فعال بیشتر در سطح کاتالیست و امکان تأثیر بیشتر پرتوهای اولتراویوله بر آن است [۳۱].

در مطالعه حاضر در غلظت‌های نانوذرات استفاده‌شده با افزایش غلظت، عملکرد حذف افزایش یافته است. طبق مطالعات گونکللو و همکاران می‌توان افزایش عملکرد حذف را با محل‌های فعال بیشتر در سطح نانوذرات اکسید روی مرتبط دانست. در پژوهش حاضر شناسایی نانوذرات اکسید روی با استفاده از پراش پرتوی ایکس (XRD) با طول موج ۱/۵۴۰۶ آنگستروم انجام و پیک‌ها با نمونه استاندارد با کد ۰۶۶۴-۵ مقایسه شد.

طبق تصویر شماره ۶ (الف)، پیک‌ها کاملاً بر محل پیک‌های نمونه استاندارد (خطوط عمودی) منطبق است. بنابراین نمونه ساختار هگزاگونالی دارد. بررسی طیف‌های XRD نشان می‌دهد سه قله اصلی این طیف‌ها با ساختار بلوری اکسید روی منطبق است. ریخت‌شناسی و اندازه ذرات سنتز شده با دستگاه میکروسکوپ پویشی بررسی شد. اندازه نانوذرات سنتز شده نشان داد متوسط اندازه ذرات ۸۸۸ نانومتر است که در تصویر شماره ۶ (الف) نشان داده شده است.

تصویر حاصل از میکروسکوپ الکترونی پویشی نیز اندازه ذرات محاسبه شده را تأیید می‌کند. البته به علت چگالی سطحی بالای نانوذرات و تمایل به تجمع توده‌هایی در تصویر دیده می‌شود [۳۲]. تجزیه و تحلیل XRD برای تأیید ساختار کریستالی و خلوص نانوذرات اکسید روی نشان می‌دهد ۹۹/۶ درصد خالص و ۰/۴ درصد ناخالصی دارد که این ناخالصی مربوط به مس است. مقایسه طیف XRD با طیف استاندارد اکسید روی مطابقت خوبی را نشان می‌دهد تصویر شماره ۶ (الف).

تصویر شماره ۵ نتایج عملکرد حذف رنگ را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت اولیه رنگ عملکرد حذف کاهش می‌یابد. در غلظت اولیه رنگ ۱۰ میلی‌گرم در لیتر عملکرد حذف حداکثر ۹۸/۵ درصد بوده است. با افزایش غلظت اولیه رنگ عملکرد حذف کاهش می‌یابد. بین غلظت رنگ‌زا و عملکرد حذف رابطه عکس وجود دارد، زیرا در غلظت‌های بالا نقاط در دسترس جذب کمتر می‌شود و در نتیجه درصد جذب کمتر می‌شود و عملکرد کاهش می‌یابد. همچنین در غلظت‌های بالای رنگ مکان‌های فعال کاتالیست با مولکول‌های رنگ که بار منفی دارند پوشیده می‌شود.

اثر جذب‌کنندگی تابش فرابنفش توسط مولکول‌های رنگ نیز نقش مهمی در کاهش میزان رنگ‌بری دارد. این عوامل تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در سطح کاتالیست را کاهش می‌دهد. در مطالعات مشابه نیز نتایجی شبیه به این مطالعه به دست آمده است [۳۳، ۳۴]. دارینی و همکاران در پژوهشی حذف رنگ

References

- [1] Dutta S, Parsons SA, Bhattacharjee C, Jarvis P, Datta S, Bandyopadhyay S. Kinetic study of adsorption and photo-decolorization of Reactive Red 198 on TiO₂ surface. *Chemical Engineering Journal*. 2009; 155(3):674-679. doi: 10.1016/j.cej.2009.08.026
- [2] Ghaneian M, Ehrampoush M, Rahimi S, Ghanizadeh G, Askarshahi M. [Adsorption of reactive red 198 dye on TiO₂ nanoparticle from synthetic wastewater (Persian)]. *Toloo-E-Behdasht*. 2011; 9(4):59-69.
- [3] Khalaf MA. Biosorption of reactive dye from textile wastewater by non-viable biomass of *Aspergillus Niger* and *Spirogyrasp*. *Bioresource Technology*. 2008; 99(4):6631-6634. doi: 10.1016/j.biortech.2007.12.010
- [4] Baughman GL, Weber EJ. Transformation of dyes and related compounds in anoxic sediment: kinetics and products. *Environmental Science & Technology*. 1994; 28(2):267-76. doi: 10.1021/es00051a013
- [5] Houas A, Lachheb H, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, Herrmann J-M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2001; 31(2):145-57.
- [6] Daneshvar N, Rabbani M, Modirshahla N, Behnajady MA. [Critical effect of hydrogen peroxide concentration in photochemical oxidative degradation of C. I. Acid Red 27 (AR27) (Persian)]. *Chemosphere*. 2004; 56:895-900.
- [7] Shokoohi R, Mahvi AH, Bonyadi Z, Samarghandi MR, Karim M. [The use of sonochemical technology for cyanide removal from aqueous solutions in the presence of hydrogen peroxide (Persian)]. *Water & Wastewater*. 2010; 3(2):32-37.
- [8] Toma F-L, Bertrand G, Chwa SO, Klein D, Liao H, Meunier C. Microstructure and photocatalytic properties of nanostructured TiO₂ and TiO₂-Al coatings elaborated by HVOF spraying for the nitrogen oxides removal. *Materials Science and Engineering*. 2006; 417(1):56-62. doi: 10.1016/j.msea.2005.09.112
- [9] Corro G, Fierro J. Strong improvement on CH₄ oxidation over Pt/γ-Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Communications*. 2005; 6(4):287-292. doi: 10.1016/j.catcom.2005.01.012
- [10] Vázquez-Cuchillo O, Cruz-López A, Bautista-Carrillo L, Bautista-Hernández A, Martínez LT, Lee SW. Synthesis of TiO₂ using different hydrolysis catalysts and doped with Zn for efficient degradation of aqueous phase pollutants under UV light. *Research on Chemical Intermediates*. 2010; 36(1):103-113. doi: 10.1007/s11164-010-0119-4
- [11] Pouretedal HR, Eskandari H, Keshavarz MH, Semnani A. [Photodegradation of organic dyes using nanoparticles of cadmium sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst (Persian)]. *Iranian Journal of Chemical Engineering*. 2009; 56(2):353-361.
- [12] Kirupavasam EK, Ganraj GA. Photocatalytic degradation of amido black-10b catalyzed by carbon doped TiO₂ photocatalyst. 2012; 2(3):20-25.
- [13] Daneshvar N, Aber S, Hosseinzadeh F. [Study of CI acid orange 7 removal in contaminated water by photo oxidation processes (Persian)]. *Global Nest Journal*. 2008; 10(1):16-23.
- [14] Matilainen A, Sillanpää M. Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes. *Chemosphere*. 2010; 80(40):351-365. doi: 10.1016/j.chemosphere.2010.04.067
- [15] Abo-Farha S. Photocatalytic degradation of monoazo and diazo dyes in wastewater on nanometer-sized TiO₂. *Journal of American Science*. 2010; 6(11):130-142.
- [16] Jonidi Jafari A, Rezaee Kalantari R, Gholami M, Esrafil A. [Photocatalytic removal of aniline from synthetic wastewater using ZnO nanoparticle under ultraviolet irradiation (Persian)]. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012; 5(2):67-178.
- [17] Moonsiri M, Rangsunvigit P, Chavadej S, Gulari E. Effects of Pt and Ag on the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol and its by-products. *Chemical Engineering Journal*. 2004; 97(2-3):241-248. doi: 10.1016/j.cej.2003.05.003
- [18] Dianati-Tilaki RA, Zazoli MA, Yazdani J, Alamgholilu M, Rostamali E. [Degradation of 4-chlorophenol by sunlight using catalyst of zinc oxide (Persian)]. *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*. 2014; 23(2):196-201.
- [19] Eaton AD, Clesceri LS. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21st ed. New York: American Water Works Association. 2005.
- [20] Kansal SK, Hassan Ali A, Kapoor S. Photocatalytic decolorization of bieberich scarlet dye in aqueous phase using different nanophotocatalysts. *Desalination*. 2010; 259(1):147-155. doi: 10.1016/j.desal.2010.04.017
- [21] Eslami A. [Survey on the potential of photocatalytic processes for degradation of MTBE in contaminated water (Persian)] [PhD dissertation]. Tehran: Tehran University of Medical Sciences; 2007.
- [22] Muruganandham M, Swaminathan M. Decolourisation of Reactive Orange 4 by fenton and photo-fenton oxidation technology. *Dyes & Pigments*. 2004; 63(3):315-21. doi: 10.1016/j.dye-pig.2004.03.004
- [23] Muruganandham M, Sobana N, Swaminathan M. Solar assisted photocatalytic and photochemical degradation of Reactive Black 5. *Journal of hazardous materials*. 2006; 137(3):1371-1376. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.03.030
- [24] Dehghani MH, Nasser S, Ghaderpoori M, Mahvi AH, Nabizadeh R. [Investigating the efficiency of UV/H₂O₂ process for removal of Linear Alkylbenzene Sulfonate (LAS) in aqueous solutions (Persian)]. *Iranian Journal of Health & Environ*. 2011; 3(4):411-418.
- [25] Daneshvar N, Khataee AR, Rasoulifard MH, Dorraji MS. [Removal of organic dyes from industrial wastewaters using UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe (II), UV/H₂O₂/Fe (III) processes (Persian)]. *Water & Wastewater Journal*. 2008; 61:34-42.
- [26] Pignatello JJ, Oliveros E, MacKay A. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry. *Critical Reviews Environmental Science & Technology*. 2006; 36(1):1-84. doi: 10.1080/10643380500326564
- [27] Zhang H, Zhang D, and Zhou J. Removal of COD from landfill leachate by electro-Fenton method. *Journal of hazardous materials*. 2006; 135(1-3):106-111. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.11.025
- [28] Jamshidi N, Torabian A, Azimi A, Nabi Bidhendi G, Jafarzadeh MT. [Investigation of phenol removal in aqueous solutions using advanced photochemical oxidation (APO) (Persian)]. *Journal of Water & Wastewater*. 2009; 72(3):24-29.
- [29] Movahedian MH Rezaee R. [Investigating the efficiency of Advanced Photochemical Oxidation (AOP) technology in degrada-

- tion of direct Azo dye by UV/H₂O₂ process (Persian)]. *Water & Wastewater Journal*. 2006; 59(4):75-83.
- [30] Chakrabarti S, Chaudhuri B, Bhattacharjee S, Ray AK, Dutta BK. Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 2009; 153(1-3):86-93. doi: 10.1016/j.cej.2009.06.021
- [31] Masombaigi H, Rezaee A, Nasiri A. Photocatalytic degradation of methylene Blue using ZnO nano-particles. *Iranian Journal of Health & Environment*. 2009; 2(3):188-195.
- [32] Hong RY, Li JH, Chen LL, Liu DQ, Li HZ, Zheng Y, Ding J. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Technology*. 2009; 189(3):426-432. doi: 10.1016/j.powtec.2008.07.004
- [33] Konstantinou K, Albanis TA. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of Azo dyes in aqueous solution; Kinetic and mechanistic investigations: A review. *Journal of Environmental*. 2004; 49(1):1-14. doi: 10.1016/j.apcatb.2003.11.010
- [34] Yee shu H. Degradation of dyehouse effluent containing C. I. Dirat Blue 199 by processes of ozonation, UV/H₂O₂ and in sequence of ozonation with UV/H₂O₂. *Journal of Hazardous Materials* 2006; 133(1-3):92-98. doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.09.056
- [35] Dareini F, Amini MA, Zarei SH, Saghi MH. Removal of acid black 1 dye from aqueous solution using nano-iron particles (Persian). *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2014; 20(5):782-790.