

بررسی عوامل موثر بر رنگ بری متیلن بلو با استفاده از پرتودهی فرابنفش در حضور کاتالیزت تثبیت شده

زهرا نوری مطلق¹، رضا درویشی²، قدرت اله شمس خرم آبادی^{3*}، حاتم گودینی³، مریم فروغی⁴

(1) گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایلام

(2) گروه بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس

(3) گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی لرستان

(4) گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان

تاریخ دریافت: 90/12/13

تاریخ پذیرش: 91/8/13

چکیده

مقدمه: رنگ های سنتتیک در صنایع متعدد نظیر تولید مواد آرایشی و بهداشتی، چرم، غذایی، دباغی، پلاستیک، کاغذ و صنایع نساجی استفاده می شوند. متیلن بلو یک رنگ شیمیایی آروماتیک پر کاربرد و مهم در صنایع نساجی است که به دلیل آروماتیک بودن، اغلب سمی، سرطان زا، جهش زا و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی است. در این مطالعه کارایی سیستم UV/ZnO با تثبیت نانوذرات بر روی شیشه به عنوان یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) برای متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش ها: این پژوهش در مقیاس آزمایشگاهی و به طور ناپیوسته راهبری گردید. نانوذرات به روش حرارتی روی صفحات شیشه ای تثبیت شدند. با استفاده از طیف پراکنش اشعه X (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشخصات فیزیکی نانوذرات تعیین شدند، هم چنین اسپکتروفتومتر نور مرئی-ماوراء بنفش جهت تعیین میزان رنگ بری مورد استفاده قرار گرفت و تأثیر عوامل موثر در راندمان فرآیند رنگ بری از جمله اثر نور UV، غلظت رنگزا، pH و شدت های مختلف لامپ مطالعه شد.

یافته های پژوهش: بر اساس یافته های حاصل از این پژوهش که عامل تابش فرابنفش در غیاب کاتالیزت اکسید روی، قادر به حذف رنگ متیلن بلو نمی باشد، زیرا به تنهایی نمی تواند عامل اصلی تجزیه کننده رنگ (رادیکال هیدروکسیل) را به اندازه کافی تولید نماید. نتایج، مناسبترین رنگ بری را در pH برابر 7 و شدت تابش 3950 میکرووات بر سانتی متر مربع در طی زمان 120 دقیقه نشان داد. محلول های رنگزا با غلظت اولیه کمتر مقادیر رنگ بری بیشتری را نشان داد.

بحث و نتیجه گیری: در این فرآیند، رنگ بری رنگزای متیلن بلو می تواند با استفاده از نانوذرات اکسید روی تثبیت شده در حضور پرتو UV-C انجام گیرد. در این روش به دلیل تثبیت کردن کاتالیزت، نیاز به بازیافت و جداسازی نانوذرات نمی باشد. بنا بر این با بهینه سازی عوامل موثر، می توان فرآیند رنگ بری متیلن بلو را در مقیاس های بزرگ تر انجام داد.

واژه های کلیدی: متیلن بلو، پرتودهی فرابنفش، اکسایش پیشرفته، تثبیت کاتالیزت

* نویسنده مسئول: گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی لرستان

مقدمه

رنگ های مصنوعی گروهی از آلاینده های آلی هستند که بطور گسترده در صنایع نساجی، کاغذسازی، چاپ، چرم، دباغی، مواد آرایشی بهداشتی، پلاستیک و غذایی مورد استفاده قرار می گیرند. گزارش شده است که بیش از صدها هزار رنگ تجاری وجود دارد که به علت عدم تثبیت مناسب ملکول های رنگی بر روی الیاف و عدم کارایی واحدهای رنگرزی، حدود 10-20 درصد این رنگ ها وارد پساب صنایع می شوند. فاضلاب صنایع نساجی و رنگرزی به دلیل این که دارای مواد شیمیایی، مواد معلق، ترکیبات سمی و مواد رنگی (اولین آلاینده قابل تشخیص توسط چشم انسان) هستند یکی از مسئله انگیزترین فاضلاب ها می باشند. رنگ ها ممکن است به طور قابل ملاحظه ای با کاهش نفوذ نور، بر روی فعالیت نوری زندگی آبزیان (اختلال در عملکرد فتوسنتز گیاهان آبی)، ظاهر شدن پدیده اوتریفیکاسیون، افزایش مواد معلق و کدورت آب ها تأثیر بگذارند و هم چنین ممکن است به علت وجود آروماتیک ها، نمک ها، کلرایدها و غیره برای زندگی آبزیان سمی باشند و موجب مرگ و میر آن ها شوند. از این جهت حذف رنگ از پساب ها و فاضلاب های رنگی امری ضروری و اجتناب ناپذیر است. متیلن بلو یک رنگ شیمیایی آروماتیک پر کاربرد و مهم در صنایع نساجی است. این رنگ به دلیل آروماتیک بودن غالباً سمی، مقاوم به تجزیه بیولوژیکی، سرطان زا و جهش زا است. (۱،۲،۳)

فرایندهای اکسیداسیون فتوکاتالیتیک توسط اشعه فرا بنفش در حضور کاتالیزورهایی از جمله دی اکسیدتیتانیوم، دی اکسیدزیرکونیوم و اکسید روی در حذف آلایندهای آلی، نوعی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می باشد که نسبت به سایر فرایندها به دلیل بالا بودن کارایی فرآیند، مورد توجه خاصی قرار گرفته است. (4). امروزه اکسید روی به خاطر انرژی باند گپ مستقیم، انرژی پیوندی 60 مگا الکترون ولت، پایداری این ذرات در مقابل خوردگی نوری و شیمیایی، عدم سمیت، نامحلول بودن، قابلیت تجزیه ترکیبات آلی سمی، قابلیت جذب طیف وسیعی از امواج الکترومغناطیسی و قابلیت فتوکاتالیستی

در معرض تابش پرتو برای اکسیداسیون طیف وسیعی از ترکیبات آلی استفاده شده و به عنوان یک ماده نیمه هادی مهم مطرح شده است. (۵،۶)

کاتالیزور در فرآیند فتوکاتالیستی ممکن است به شکل تثبیت شده یا سوسپانسیونی به کار رود که استفاده از کاتالیزور های تثبیت شده در فرآیند فتوکاتالیستی به علت عدم نیاز به جداسازی کاتالیزور بعد از فرآیند، در مقیاس وسیع اقتصادی و کاربردی تر است. (7). با توجه به ضرورت های بیان شده در این پژوهش، بررسی حذف رنگ متیلن بلو توسط فرآیند فتوکاتالیستی اکسید روی تثبیت شده بر روی شیشه با استفاده از پرتو UV-C مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش ها

رنگ کاتیونی متیلن بلو از شرکت مرک آلمان خریداری شد. ساختار شیمیایی رنگ متیلن بلو و خصوصیات ملکول رنگ در شکل شماره 1 و جدول شماره 1 نشان داده شده است. نانوذرات اکسید روی مورد استفاده در این تحقیق از شرکت نانو آمور (ایالات متحده) خریداری شد و با استفاده از طیف پراکنش اشعه X (XRD) (دستگاه Philips PNA-analytical) diffractometer و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (دستگاه Philips- CM 2000) مشخصات فیزیکی نانوذرات تعیین شد. نانوذرات اکسید روی به روش حرارتی تثبیت شد. سطوح شیشه ای سند بلاست شده با ابعاد همسان (با توجه به سطح راکتور مورد نظر) تهیه شد و به مدت 24 ساعت در محلول 50 درصد هیدروکسید سدیم قرار گرفتند بعد از 24 ساعت، شیشه های مذکور با آب مقطر شستشو شدند، سپس بعد از خشک شدن وزن شدند. در این مرحله سوسپانسیون 3 درصد از نانوذرات اکسید روی تهیه و روی همزن مغناطیسی (مدل IKA-WERKERCTB) به مدت نیم ساعت بهم زده و بعد از آن برای هموژن کردن کامل ذرات اکسید روی در محلول، به مدت 30 دقیقه از حمام اولتراسونیک (مدل starsonic 35-18، ایتالیا) با فرکانس 50 کیلوهرتز تحت اثر امواج ماوراء صوت استفاده شد. سپس از این سوسپانسیون 3 درصد که در آن نانوذرات کاملاً از یکدیگر جدا شده اند 5 سی سی روی هر کدام

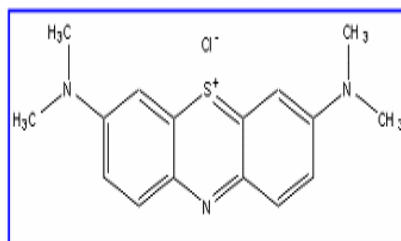
از شیشه های خشک و وزن شده به طور یکنواخت پخش می شود و در فور (DSL60) در دمای 40 تا 50 درجه سانتی گراد به مدت 6 ساعت گذاشته شد تا شیشه ها به آرامی خشک شوند و بعد از آن در فور به مدت 1 ساعت در دمای 110 درجه سانتی گراد قرار گرفتند سپس به مدت یک ساعت در دمای 450 درجه سانتی گراد در کوره (Electric Furnace FT 1200) گذاشته شد بعد از بیرون آوردن صفحات مذکور با آب مقطر شستشو و بعد از خشک شدن با ترازوی دیجیتالی (TE313S) وزن شدند. سپس شیشه های تثبیت شده با فویل آلومینیومی پوشش داده شدند و در طی مراحل آزمون استفاده شدند، (7). آزمایش SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) (Leo 1455 VP) بر روی نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی شیشه صورت گرفت. شدت تابش های لامپ های UV-C به صورت ۱،۲،۳،۴ و 5 تای در فاصله یک سانتی متری سنسور دستگاه شدت سنج (مدل UVC-254 لوترون) اندازه گیری شد. (جدول شماره 2) در این تحقیق راکتور مورد استفاده از جنس پلکسی گلاس با حجم مفید یک لیتر ساخته شده که به یک پمپ پریستالتیک (Heidolph pump drive 5001) جهت اختلاط کامل محلول در درون راکتور متصل می باشد. این راکتور دارای دو قسمت مجزا بود که قسمت اول به عنوان بستری برای قرار گرفتن شیشه های تثبیت شده و محلول حاوی رنگ و قسمت بعدی که به عنوان سرپوش (کاور) راکتور محسوب می شد طوری طراحی شده بود که امکان تعبیه کردن 5 تا لامپ در دیواره های آن وجود داشت. (شکل شماره 2) فرآیند رنگ بری ماده رنگزای متیلن بلو با استفاده از فرآیند

فتوکاتالیستی در شرایط آزمایشگاهی انجام شد. کلیه مراحل آزمایش با استفاده از آب مقطر و حجم نهایی محلول رنگی به میزان یک لیتر تنظیم و سپس وارد راکتور شد سپس در فواصل زمانی مختلف از محلول موجود در راکتور نمونه برداری صورت گرفت. جهت اندازه گیری میزان رنگ بری، از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-Vis (مدل 2100-vis یونیکو آمریکا) استفاده شد که بر اساس روش 2120C کتاب روش های استاندارد آزمایشات آب و پساب، میزان جذب نور در نمونه ها قرائت و درصد حذف رنگ مشخص شد، (8). آزمایشات رنگ بری رنگزای متیلن بلو در طول موج ماکزیمم 663 نانومتر انجام گردید. برای اجرای این تحقیق تأثیر عوامل مختلف بر فرآیند رنگبری متیلن بلو شامل تأثیر فتولیز به تنهایی (شدت تابش $3950 \mu W/cm^2$)، pH (3، 5، 7، 8، 9 و 11)، غلظت اولیه رنگ (10، 15، 20، 25، 30، 35، 40، 45 و 50 میلی گرم در لیتر) و شدت های مختلف لامپ ($3950 \mu W/cm^2$ و 2030 ، 2840 ، 3570 ، 3720) در زمان های مختلف بررسی گردید. برای تنظیم pH از هیدروکسید سدیم و اسید کلریدریک 0/1 N و از pH متر Hana 211 ساخت آلمان استفاده شد. لازم به ذکر است که همه آزمایشات سه مرتبه تکرار شد و میانگین آن در نظر گرفته شد. برای تجزیه و تحلیل اطلاعات از نرم افزار اکسل استفاده شده است. میزان درصد حذف رنگ (R) با استفاده از معادله زیر محاسبه شد که C0 در آن غلظت اولیه رنگ و C غلظت رنگ در هر لحظه از نمونه برداری می باشد. (9)

$$R(\%) = (C_0 - C) / C_0 \times 100$$

جدول شماره 1. خصوصیات ملکول متیلن بلو

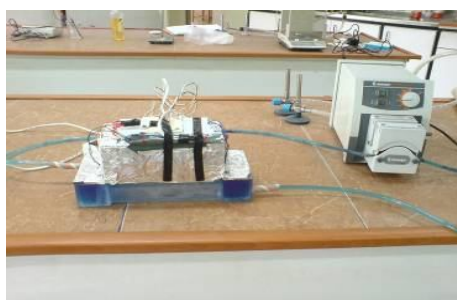
نام علمی	فرمول شیمیایی	وزن ملکولی	طول موج حداکثر جذب	نوع رنگ	علامت اختصاری	حلالیت	رنگ در آب
Methylene blue	C16 H18 N3 CLS	319/85 گرم بر مول	663	کاتیونی	MB	محلول در آب	آبی



شکل شماره 1. ساختار شیمیایی رنگ متیلن بلو

جدول شماره 2. تعداد و شدت لامپ

نوع لامپ	فاصله لامپ تا سطح شیشه	تعداد لامپ	شدت تابش UVC
uv 6 w	1 cm	1 (6w)	$2030 \mu\text{W}/\text{cm}^3$
uv 6 w	1 cm	2 (12w)	$2840 \mu\text{W}/\text{cm}^3$
uv 6 w	1 cm	3 (18w)	$3570 \mu\text{W}/\text{cm}^3$
uv 6 w	1 cm	4 (24w)	$3720 \mu\text{W}/\text{cm}^3$
uv 6 w	1 cm	5 (30w)	$3950 \mu\text{W}/\text{cm}^3$



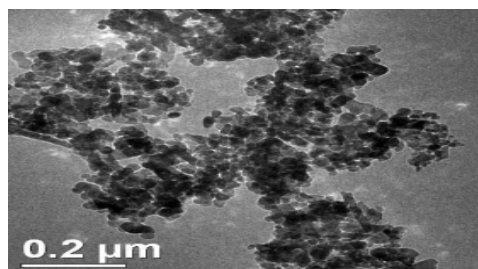
شکل شماره 2. راکتور متصل به پمپ پرستالتیک

یافته های پژوهش

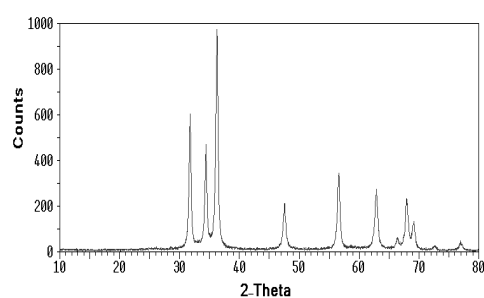
این تحقیق به منظور ارزیابی کاربرد سیستم فتوکاتالیزوری در تجزیه و حذف رنگ متیلن بلو انجام گرفت. جهت تعیین مشخصات ساختاری نانوذرات اکسید روی از طیف پراکنش اشعه X، میکروسکوپ الکترونی عبوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد. شکل های 3، 4 و 5 به ترتیب نشان دهنده عکس XRD، TEM و SEM نانوذرات اکسید روی می باشند. جهت انجام این تحقیق ابتدا تأثیر پرتو UV (فرآیند فتولیز) بر حذف رنگ متیلن بلو با 5 عدد لامپ UVC با مجموع شدت تابش $3950 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ در زمان های مختلف 15، 30، 60، 90 و 120 دقیقه و غلظت های مختلف رنگ 5، 10، 15، 20 و 40 میلی گرم بر لیتر در pH خنثی بررسی شد که در شکل شماره 6 نشان داده شده است. برای

تعیین pH مناسب و کارایی آن در رنگ بری، آزمایشات در 6 سطح pH شامل 3، 5، 7، 8، 9 و 11، زمان های تماس 30، 60، 90، 120 دقیقه، غلظت اولیه رنگ 20 میلی گرم در لیتر و 5 عدد لامپ UVC بررسی شد. نتایج حاصل از این آنالیزها در شکل 7 نشان داده شده است. برای تعیین اثر غلظت اولیه رنگ متیلن بلو در کارایی فرآیند، غلظت های مختلف ۳۰، ۲۵، ۲۰، ۱۵، ۱۰، ۴۵، ۴۰، ۳۵ و ۵۰ میلی گرم در لیتر در زمان های تماس ۹۰، ۶۰، ۳۰، ۱۵، ۵ و ۱۲۰ دقیقه و pH برابر 7 (بهینه) با 5 عدد لامپ UVC بررسی شد. نتایج حاصل از این آنالیزها در شکل شماره 8 ارائه شده است. در این تحقیق به منظور بررسی تأثیر شدت تابش بر راندمان رنگ بری، آزمایشات در 5 سطح تابش ۲۸۴۰، ۳۰۳۰، ۳۷۲۰، ۳۵۷۰ و ۳۹۵۰ میکرووات بر سانتی متر مربع در

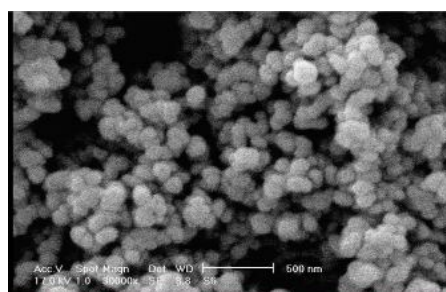
زمان های تماس ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه، pH برابر ۷ (بهینه) و غلظت اولیه رنگ ۲۵ میلی گرم در لیتر (بهینه) انجام شد. نتایج حاصل از این آنالیزها در جدول شماره ۲ و شکل شماره ۹ مشخص شده است.



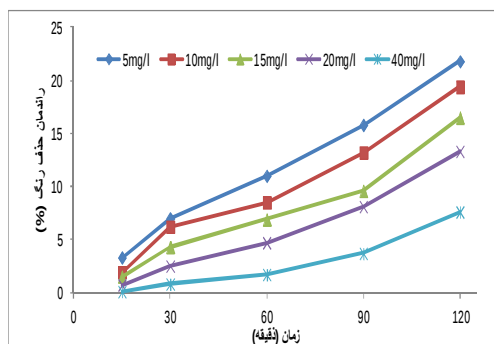
شکل شماره ۳. طیف پراکنش اشعه X نانوذرات اکسید روی



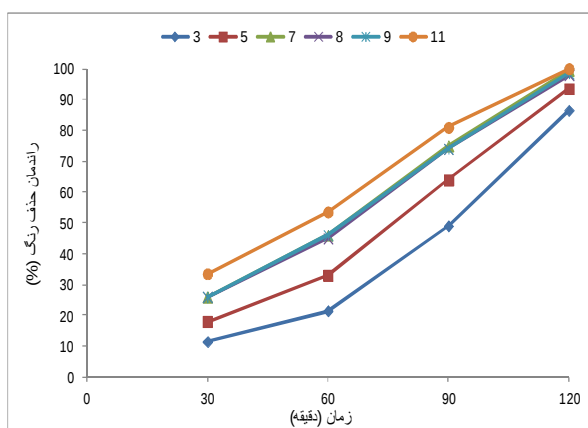
شکل شماره ۴. عکس میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوذرات اکسید روی



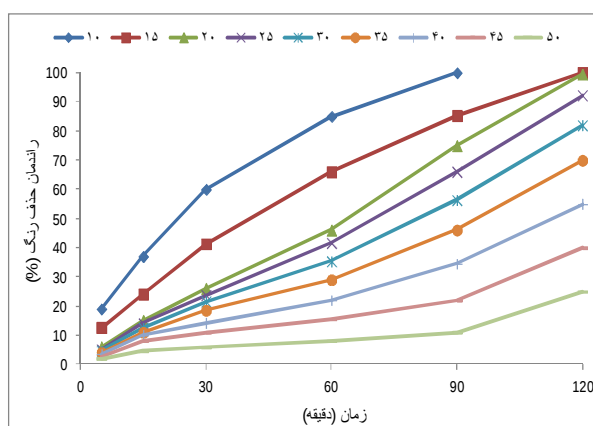
شکل شماره ۵. عکس میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از نانوذرات اکسید روی تثبیت شده روی شیشه



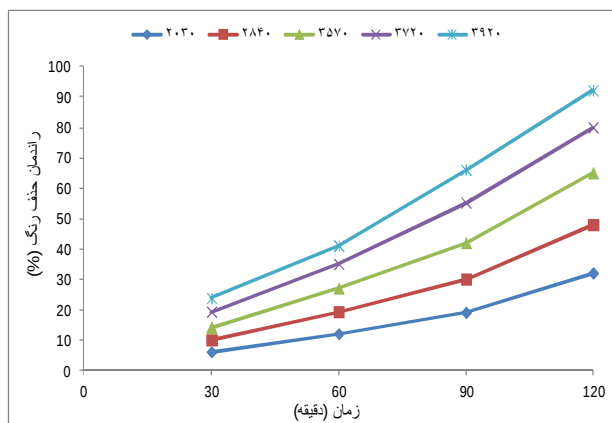
شکل شماره ۶. تأثیر فتولیز در حذف رنگ متیلن بلو با سیستم UV/ZnO



شکل شماره 7. تأثیر pH در حذف رنگ متیلن بلو با سیستم UV/ZnO



شکل شماره 8. تأثیر غلظت اولیه رنگ در حذف رنگ متیلن بلو با سیستم UV/ZnO



شکل شماره 9. تأثیر شدت تابش در حذف رنگ متیلن بلو با سیستم UV/ZnO

بحث و نتیجه گیری

در این مطالعه کمتر از 50 نانومتر می باشد و با تثبیت کردن روی شیشه میزان تخلخل آن ها در حد مطلوبی باقی مانده و هم چنین بعد از عمل تثبیت، ذرات به صورت توده ای تبدیل نشده و ابعاد آن ها هنوز در حد

حذف و یا کاهش رنگ با استفاده از فرآیند فتوکاتالیزستی از جمله روش های رو به توسعه است. نتایج حاصل از تصویر SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) نشان می دهد که اندازه نانوذرات اکسید روی

نانو است. اختلاف وزن شیشه ها بعد از خشک شدن و بعد از پوشش با نانوذرات اکسید روی بر روی شیشه ها نشان دهنده وزن نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر شیشه می باشد و اختلاف وزن شیشه های تثبیت شده قبل از آزمایش و وزن آن ها بعد از آزمایش نشان دهنده مقدار کاهش نانوذرات اکسید روی تثبیت شده روی شیشه بود. برای اطمینان یافتن از عملکرد نانوذرات تثبیت شده، شیشه ها بعد از انجام آزمایشات در کوره با دمای 450 درجه سانتی گراد مجدداً فعال سازی می شوند. آزمایشات اولیه انجام شده در تأثیر جذب رنگ بر روی کاتالیست نشان داد که حذف رنگ در تاریکی و تحت تأثیر جذب سطحی بر روی کاتالیست اکسید روی ناچیز بوده است. تأثیر فتولیز به تنهایی در شکل شماره 6 نشان می دهد که در زمان واکنش 120 دقیقه راندمان حذف برای غلظت رنگ 20 mg/l کمتر از 14 درصد بوده است. نتایج به دست آمده نشان می دهد که بکارگیری فتولیز مستقیم نمی تواند رنگ متیلن بلو را کاملاً معدنی سازد و به مقدار کمی موجب تجزیه رنگ متیلن بلو می شود. مونتاگودو و همکاران در سال 2006 نیز طی مطالعه ای گزارش کردند که واکنش های حذف رنگ و معدنی سازی به تنهایی تحت تابش اشعه در تولید رادیکال های هیدروکسیل موثر نیست، (10). نتایج مشابهی نیز توسط موحدیان و همکاران و محمودی و همکاران نیز گزارش شده است. به طوری که محققان مذکور طی انجام آزمایشاتی در مورد رنگ ها با لامپ های UV به این نتیجه رسیدند که اشعه ماوراء بنفش به تنهایی نمی تواند عامل اصلی تجزیه کننده رنگ (رادیکال های هیدروکسیل) را به مقدار کافی تولید کند و اشعه ماوراء بنفش بطور مجزا باعث حذف مقدار کمی از رنگ می گردد که با مطالعه حاضر هم خوانی دارد، (۱۱، ۱۲). اکسیداسیون و درصد حذف رنگ متأثر از pH محلول است، به طوری که راندمان حذف رنگ برای پرتو دهی با زمان 120 دقیقه و دامنه pH 3، 5، 7، 8، 9 و 11 به ترتیب 86/5، 93/5، 99/5، 98/5 و 100 درصد حاصل شد. همان طور که در شکل شماره 7 نشان داده شده است، بیشترین کارایی حذف رنگ برای سیستم UV/ZnO در pH (بازی) در زمان 120

دقیقه بوده است. بر این اساس راندمان حذف رنگ برای فاضلاب مصنوعی با غلظت اولیه 20 میلی گرم در لیتر و زمان 120 دقیقه در pH=11 بیشترین و در pH=3 کمترین حذف رنگ را داشته است. ولی همان طور که مشخص است میزان حذف رنگ از pH=3 تا pH=7 نرخ افزایشی داشته و از pH 7 تا 9 این میزان افزایش چشم گیر نبوده است و از طرفی دیگر دوباره از pH=9 به pH=11 افزایش حذف رنگ بیشتر شده است و این میزان افزایش در حذف رنگ در زمان های کمتر از 120 دقیقه برای pH=11 محسوس تر است. در pH بازی تولید رادیکال هیدروکسیل به حداکثر می رسد لذا حمله به ترکیبات آلی توسط این رادیکال ها که پتانسیل اکسیداسیون قوی دارند با سرعت بیشتری انجام می گیرد، (9). ولی به علت این که زمان مناسب برای حذف کاملتر رنگ متیلن بلو 120 دقیقه در نظر گرفته شده است و در (99/5 درصد) pH=7 بازده حذف نزدیک به (100 درصد) pH=11 بوده و هم چنین برای اقتصادی بودن شرایط و این که pH پساب صنایع نساجی تقریباً 8 بوده و نزدیک به pH خنثی است، (13)، pH مناسب برای رنگ بری در سیستم فتوکاتالیستی UV/ZnO برابر با 7 در نظر گرفته شد. در مطالعه ای در سال 2006، لنگ و همکاران گزارش دادند که افزایش pH محلول رنگی از 6/5 به 11 باعث افزایش چشم گیری در حذف رنگ شده است و در pH های بالاتر از 11 راندمان حذف به سرعت افزایش یافته است که با مطالعه حاضر هم خوانی و مطابقت دارد، (14). در مطالعه ای دیگر که توسط هاوس و همکاران در سال 2001 صورت گرفت، گزارش شد که برای تجزیه 50 درصد از متیلن بلو با غلظت ثابت 40 میلی مول، در 9، 12 و 7، pH=3 زمان های لازم به ترتیب 15/2، 13/2، 11 و 8/8 دقیقه بوده است، بنا بر این در pH های بالاتر حذف متیلن بلو سریع تر انجام می گیرد دلیل تفاوت موجود بین مدت زمان پرتو دهی این تحقیق با تحقیق حاضر در نوع لامپ مورد استفاده و شدت تابش آن، کیفیت فاضلاب و میزان غلظت متیلن بلو مصرفی می باشد. (15)

با توجه به شکل شماره 8 با افزایش غلظت ماده رنگی از 10 به 50 میلی گرم در لیتر در پساب، سرعت حذف ماده رنگزا کاهش یافته است. به طوری که کارایی حذف در غلظت های 10، 15، 20، 25، 30، 35، 40، 45 و 50 میلی گرم در لیتر رنگ متیلن بلو در زمان 120 دقیقه به ترتیب برابر 100 درصد، 99/5 درصد، 92/2 درصد، 82 درصد، 70 درصد، 55 درصد، 40 درصد و 25 درصد می باشد. نتایج بیانگر این مطلب است که با زیاد شدن غلظت ملکول رنگ تحت شرایط یکسان سیستم فتوکاتالیستی جهت رنگ بری، نیازمند زمان پرتو دهی بیشتری است. اثر تجزیه رنگ توسط کاتالیست به دلیل تولید رادیکال های فعال هیدروکسیل و تجزیه ساختار رنگ با این رادیکال توجیه می شود. دلیل بسیار مهم که بیشترین احتمال را در کاهش راندمان حذف با افزایش غلظت اولیه رنگزا در این مطالعه دارد این است که، با افزایش میزان ملکول های رنگی (لخته های رنگی) موجود در فاضلاب عبوری از سطح اکسید روی تثبیت شده بر روی شیشه، جذب نور توسط فتوکاتالیست کاهش یافته (کاهش انتقال فوتون نوری به سطح کاتالیست) و فعالیت آن نیز کاهش می یابد (کاهش تولید رادیکال های OH[•]) که همان اثر UV/Screening خود رنگ است. به علاوه با ثابت ماندن تابش UV و افزایش غلظت رنگ، تعداد رادیکال های هیدروکسیل تولید شده نیز ثابت باقی می ماند، در نتیجه سرعت حذف رنگ کاهش می یابد، (16). در مطالعاتی که توسط تانگ و چن و لی و همکاران بر روی حذف رنگ با استفاده از فرآیند فتوکاتالیزوری صورت گرفت، گزارش کردند که با افزایش غلظت رنگزا، فوتون های نوری قبل از این که به سطح کاتالیست برسند توسط ملکول های رنگ جذب می شوند و افزایش غلظت رنگ باعث می شود که ملکول رنگزا فوتون منتشر شده از لامپ UV را جذب نموده و مانع از رسیدن آن به کاتالیست می شود. هم چنین با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا، محصولات واسطه تشکیل شده در اثر تجزیه ملکول رنگی نیز افزایش یافته، در نتیجه رقابت این مواد واسطه تولید شده با ملکول های رنگی مادر برای تجزیه شدن وجود دارد، (17، 13). در

مطالعه ای که در سال 2004 چاکرابارتی و دوتا با بررسی تجزیه فتوکاتالیستی رنگ متیلن بلو با استفاده از کاتالیست ZnO انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت رنگ راندمان حذف رنگ کاهش می یابد که با تحقیق حاضر هم خوانی دارد. (18)

با افزایش شدت لامپ از 2030 به 3950 میکرووات بر سانتی متر مربع راندمان حذف رنگ در زمان 120 دقیقه از 32 به 92/2 درصد افزایش یافت که در شکل شماره 9 ارائه شده است. با بالا رفتن شدت تابش پرتو فرابنفش، تعداد الکترون بیشتری تحریک می شود که این ازدیاد در تحریک الکترون ها به دلیل افزایش شدت تابش پرتو رسیده بر بستر نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی شیشه است. افزایش در تعداد الکترون های محرک شده، باعث افزایش در تولید مقدار زیادی رادیکال های فعال هیدروکسیل می شود که با بالا رفتن این رادیکال های فعال هیدروکسیل تولیدی سرعت اکسیداسیون فتوکاتالیستی افزایش می یابد، (19، 7). آکیول و همکاران در سال 2005 با بررسی تجزیه فتوکاتالیستی ریموزال رد F3B با استفاده از کاتالیست ZnO گزارش کردند که با افزایش شدت لامپ از 12 تا 30 وات کارایی حذف رنگ و TOC روند صعودی یافته است، (9). هم چنین در مطالعات دیگر که توسط هریدیا و همکاران در سال 2000 و معصوم بیگی و همکاران در سال 2009 صورت گرفت، نشان دادند که افزایش شدت تابش پرتوی فرابنفش باعث افزایش حذف باکتری اشیریشیاکلی می شود و در شدت تابش های کمتر به زمان بیشتری برای مواجهه نیاز است، (20، 7). و هم چنین در مطالعه ای که در سال 2008 توسط کامات و همکاران بر روی حذف 4 کلروکتکول (4-CC) انجام گرفت گزارش کردند که با افزایش شدت و مدت پرتو دهی، کارایی راکتور در معدنی کردن آلاینده افزایش می یابد، (4). در مطالعه دیگری توسط رضایی و همکاران با تجزیه فتوکاتالیستی متیلن بلو با استفاده از نانوذرات اکسید روی (به صورت سوسپانسیونی) به این نتیجه رسیدند که افزایش شدت تابش و یا افزایش مدت زمان پرتوتابی ارتباط مستقیمی با حذف رنگ متیلن بلو داشت. سرعت حذف رنگ متیلن بلو با غلظت

کارایی رنگ بری با افزایش شدت تابش، زمان تماس و pH رابطه مستقیم و با افزایش غلظت رنگزا رابطه معکوس دارد. بهترین کارایی به دست آمده در pH برابر 7، شدت تابش 3950 میکرووات بر سانتی متر مربع، غلظت رنگ 25 میلی گرم در لیتر با توجه به زمان تماس 120 دقیقه، 92/2 درصد به دست آمد. به طور کلی نتایج نشان داد که فرآیند فتوکاتالیستی (UV/ZnO) در مقیاس آزمایشگاهی روش مناسبی برای حذف رنگ های کاتیونی مانند رنگزای متیلن بلو از فاضلاب های رنگی می باشد. به دلیل تثبیت کردن نانوذرات بر روی شیشه، استفاده از این روش به فیلتراسیون و جداسازی نانوذرات از پساب نیاز ندارد که از لحاظ اقتصادی و صرفه جویی در وقت گزینه مناسبی است. خطرات کار با پرتو UV مسئله ای است که ممکن است برای سلامتی مضر باشد بنا بر این بایستی در این مورد احتیاط و دقت لازم را به کار برد.

سپاسگزاری

این تحقیق مربوط به بخشی از پایان نامه دوره کارشناسی ارشد گروه مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی لرستان بوده که با پشتیبانی مالی دانشگاه علوم پزشکی لرستان و همکاری دانشگاه تربیت مدرس به انجام رسیده که نویسندگان مقاله مراتب قدردانی خود را اعلام می دارند.

References

- 1-Lucas MS, Peres JA. Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/ H₂O₂/ solar light processes. *Dyes Pigm* 2007;74:622-9.
- 2-Aksu Z. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. *Process Biochem* 2005;40:997-1026.
- 3-Somasiri W, Li XF, Ruan WQ, Jian C. Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor of colour and reduction of COD in real textile wastewater. *Bioresour Technol* 2008;99:3692-9.
- 4-Kamat PS, Huehn R, R. N. Semiconductor nanostructures for simultaneous detection and degradation of organic con-

3 و 5 میلی گرم در لیتر در طی فرآیند فتوکاتالیستی با افزایش شدت تابش تا 240 میکرووات بر سانتی متر مربع (دو لامپ 8 وات UVA) افزایش یافت. (21)

در این مطالعه چگونگی رنگ بری رنگزای متیلن بلو به عنوان یک شاخص رنگی با استفاده از روش فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. در ارتباط با تأثیر شکل راکتور در این طراحی باید در نظر داشت که این شکل امکان حداقل فاصله بین سطح کاتالیست و منبع تابش اشعه با امکان تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل (نحوه جایگزینی مناسب لامپ در راکتور) از طریق تحریک بیشتر کاتالیست را مقدور می سازد. علاوه بر آن عبور آب با یک لایه نازک از روی سطح کاتالیست واکنش موثرتری بین رادیکال هیدروکسیل تولیدی و آلاینده مورد نظر را فراهم نمود. فاصله کم لامپ ها با محتوای راکتور و عبور جریان نازک آب از روی کاتالیست از مهم ترین مزایای این راکتور است که تا به حال در تحقیقات صورت گرفته در زمینه فتوکاتالیستی، راکتورهای استفاده شده دارای چنین مزایایی نبوده اند. اصولاً کاربرد چنین راکتوری با ساختار خاص، جهت رفع محدودیت های فرآیند فتوکاتالیستی بوده است. نتایج آزمایشات صورت گرفته مبین آن است که اکسیداسیون رنگزا توسط پرتو فرابنفش و در غیاب کاتالیست اکسید روی کارایی اندکی را برای حذف رنگزا از محلول نشان داده است به دلیل این که فتولیز قادر به تولید عامل اصلی تجزیه (رادیکال های هیدروکسیل) به اندازه کافی نمی باشد.

taminants in water. *Photochem Photobiol Chem* 2008;42:37-57.

5-Xie W, Li Y, Sun W, Huang J, Xie H, Zhao X. Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability. *Photochem Photobiol Chem* 2010;216:149-55.

6-Ren C, Yang B, Wu M, Xu J, Fu Z, Guo T, et al. Synthesis of Ag/ZnO nanorods array with enhanced photocatalytic performance. *J Hazard Mater* 2010;182:123-9.

7-Masoumbeigi H, Rezaee A, Khataee A, SJ. H. [Effect of UV radiation intensity on photocatalytic removal of E. coli using

- immobilized ZnO nanoparticles]. Kowsar Med J 2009;14:149-56.(Persian)
- 8-Eaton AD, Franson MAH, American Public Health A, American Water Works A, Water Environment F. Standard methods for the examination of water & wastewater. 21th Edition. Washington; 2005.
- 9-Akyol A, Bayramoğlu M. Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst. J Hazard Mater 2005;124: 241-6.
- 10-Monteagudo JM, Durán. Fresnel Lens to concentrate solar energy for the photocatalytic decoloration and mineralization of orang II in aqueous solution. Chemosphere 2006;65:1242-8.
- 11-Movahedian Attar H, Rezaee R. [Investigating the Efficiency of Advanced Photochemical Oxidation (APO) Technology in Degradation of Direct Azo Dye by UV/H₂O₂ Process]. Water & Wastewater 2006; 59:75-83.(Persian)
- 12-Mahmoodi NM, Amiri M. [Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nano photocatalysis]. Photochem Photobiol Biol 2009; 94:125-31.(Persian)
- 13-Tang, C, Chen V. The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor. J Water Res 2004;38:2775-81.
- 14-Leng WH, Zhu WC, Zhang J, Ni Z, Zhang JQ, Cao CN. Photoelectrocatalytic destruction of organics using TiO₂ as photoanode with simultaneous production of H₂O₂ at the cathode. Appl Catal A 2006; 300:24-35.
- 15-Lachheb H, Puzeat E, Houas A, Ksibi M, Elaloui E, Guillard C, et al. Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania. Appl Catal B 2002; 39:75-90.
- 16-Konstantinou IK, Albanis TA. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. Appl Catal B 2004;49:1-14.
- 17-Lee JM, Kim MS, Hwang B, Bae W, Kim BW. Photodegradation of acid red 114 dissolved using a photo-Fenton process with TiO₂. Dyes Pigm 2003;56:59-67.
- 18-Chakrabarti S, Dutta BK. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. J. Hazard Mater 2004;112:269-78.
- 19-Khan AA, Husain Q. Potential of immobilized bitter gourd peroxidases in the decolorization and removal of textile dyes from polluted wastewater and dyeing effluent. Chemosphere 2005;60:291-301.
- 20-Heredia M, Duffy J. Photocatalytic destruction of water pollutants using a TiO₂ film in pet bottles. Proceed Solar Confer 2007;1:277-84.
- 21-Masombaigi H, Rezaee A, Nasiri A. [Photocatalytic degradation of methylene blue using ZnO Nano-particles]. Iran J Health Environ 2009;2:188-95.(Persian)



Study of the Effective Parameters on Decolorization of Methylene Blue Using UV Radiation in the Presence of Immobilized Catalyst

Noori Motlagh Z¹, Darvishi R², Shams Khoram Abadi G.H^{*3}, Ghodini H³, Foroughi M⁴

(Received: 3 Mar. 2012

Accepted: 3 Nov. 2012)

Abstract

Introduction: Synthetic dyes are used in various industries such as cosmetics and health products, leather, food, leather, plastic, paper and textile industries. Methylene blue is an important chemical aromatic dye which commonly used in textile industries. Due to being aromatic, it is often toxic, carcinogenic, mutagenic and resistant to biodegradation. In this study, the efficiency of UV/ZnO system was assessed through the immobilization of nanoparticles on glass as one of the advanced oxidation processes (AOP) for the decolorization of methylene blue.

Materials & Methods: This study was conducted as a batch process in a laboratory scale. The nanoparticle powders were immobilized on glass plate with thermal method. The nanoparticles were characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). Also, UV/vis spectrophotometric was used to assess dye decolorization and the effects of important parameters such as the effect of UV, dye concentration, pH and different intensities of light on the efficiency of process were investigated.

Findings: This study showed that the UV agent in the absence of zinc oxide catalyst cannot remove the methylene blue dye, because it cannot individually generate enough decomposing agents (hydroxyl radical). Also, the results showed that the best pH value and radiation intensity were 7 and 3950μW/cm² in 120 minutes, respectively. The dye decolorization was enhanced with decreasing initial dye concentration.

Discussion & Conclusion: The results showed that in this process, the methylene blue dye can be decolorized using immobilized zinc oxide nanoparticles in the presence of UV-C radiation. Due to catalyst immobilization, the recycling and separation of nanoparticles are not necessary in this method. Therefore, by optimization of desired effective parameters it may lead to the complete decolorization of methylene blue in a pilot scale.

Keywords: methylene blue, UV radiation, advanced oxidation, catalyst immobilization.

1. Dept of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Ilam University of Medical Sciences, Ilam, Iran

2. Dept of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran

3. Dept of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Lorestan University of Medical Sciences, Lorestan, Iran

4. Dept of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

*(corresponding author)