

رنگبری و معدنی شدن رنگزای بازیگ با استفاده از فرآیند نانوفوتوکاتالیز: مطالعه در مقیاس پایلوت

نیاز محمد محمودی^{۱*}، مختار آرامی^۲، کمال الدین قرنجیگ^۱، فرحناز نورمحمدیان^۱

۱- گروه پژوهشی مواد رنگزای آلی، پژوهشگاه صنایع رنگ، تهران، ایران

۲- دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۸۵/۱۲/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۸۶/۵/۲۲ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۸۶/۸/۳۰

چکیده

در این تحقیق، رنگبری و معدنی شدن رنگزای بازیگ آبی ۴۱ با فرآیند نانوفوتوکاتالیزی در حضور نانوذرات تیتانیای تثبیت شده در داخل راکتور ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. فرآیند رنگبری و معدنی شدن رنگزای بازیگ در مقیاس پایلوت (۱۰ لیتر) انجام شد. دستگاه‌های اسپکتروفوتومتر و یون کروماتوگراف برای بررسی جزئیات رنگبری و معدنی شدن رنگزای بازیگ مورد استفاده قرار گرفتند. تأثیر عوامل مؤثر در راندمان فرآیند رنگبری از جمله غلظت آب اکسیژنه، غلظت رنگزا و حضور آنیون‌ها (نیترات، کلرید، سولفات، بیکربنات و کربنات) مطالعه شد. نتایج آزمایشات نشان داد که فرآیند رنگبری از سینتیک مرتبه اول تبعیت می‌کند. مقدار یون‌های نیترات و سولفات به عنوان محصولات فرآیند معدنی شدن رنگزا، اندازه‌گیری شدند. این تحقیق نشان داد که با بهینه‌سازی عوامل عملیاتی مؤثر، می‌توان فرآیند رنگبری و معدنی شدن رنگزای بازیگ آبی ۴۱ را در مقیاس‌های بزرگ‌تر انجام داد.

واژه‌های کلیدی: نانوفوتوکاتالیز، رنگبری، معدنی شدن، نانوذرات تیتانیا، مقیاس پایلوت.

Decolorization and Mineralization of Basic Dye using Nanophotocatalysis: Pilot Scale Study

N. M. Mahmoodi*, M. Arami, K. Gharanjig, F. Nourmohammadian

Abstract

In this research, decolorization and mineralization of Basic Blue 41 (BB 41) were investigated by nanophotocatalytic process using immobilized titania nanoparticles in a batch photoreactor. Photocatalytic decolorization and mineralization processes of dye solutions were performed at pilot scale (10 L). To obtain the details of the photocatalytic degradation of BB 41, UV-Vis and Ion Chromatography (IC) analyses were employed. The effects of major variables governing the efficiency of the process such as H_2O_2 dosage, dye concentration and anions (NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- and CO_3^{2-}) were investigated. Kinetic analysis indicates that the photocatalytic decolorization rates can usually be approximated first-order model. The nitrate and sulfate anions were measured as photocatalytic mineralization products of BB 41. The results show that the employment of desired operational parameters may lead to complete decolorization and mineralization of BB 41 at pilot scale. *J. Color Sci. Tech.* 1(2007), 1-6. © Institute for Colorants, Paint and Coatings.

Keyword: Nanophotocatalysis, Decolorization, Mineralization, Titania nanoparticles, Pilot scale.

۱- مقدمه

فوتوکاتالیست، الکترون گرفته و از این طریق نیز رادیکال هیدروکسیل تولید نماید. رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده با آلایندگی‌های آلی واکنش داده و اکثر آنها را به ترکیبات معدنی مانند آب، دی‌اکسیدکربن و اسیدهای معدنی تبدیل می‌کنند [۸].

هدف از این تحقیق، بررسی جزئیات رنگبری و معدنی شدن رنگزای بازیگ آبی ۴۱ در مقیاس پایلوت و بهینه‌سازی عوامل مؤثر در راندمان فرآیند مانند غلظت آب اکسیژنه، غلظت رنگزا و حضور آنیون‌ها به صورت نمک‌های معدنی می‌باشد.

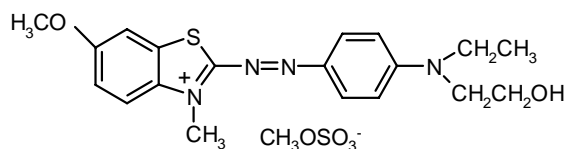
۲- بخش تجربی

مواد

رنگزای بازیگ آبی ۴۱ (C. I. Basic Blue 41) از شرکت بایر AG (آلمان) خریداری شد. مشخصات رنگزا در جدول ۱ و ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ ارائه شده است. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (دگوسا P25، ۳۰ نانومتر)، آب اکسیژنه ۳۰٪ و سایر مواد مورد استفاده با درصد خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک (Merck) تهیه شدند. وسایل به کار رفته در این تحقیق عبارتند از: دو عدد لامپ فرابنفش ۱۵ وات (از شرکت Philips)، pH متر (Hach)، اسپکتروفوتومتر UV/Vis (CECIL 2021)، یون کروماتوگراف (METROHM 761 Compact)، پمپ هوادهی (Hailea) و پمپ شناور (Marquis 250L/H).

جدول ۱: مشخصات رنگزای بازیگ آبی ۴۱.

| خواص | |
|-----------------|---|
| عدد کالراندکس | ۱۱۱۰۵ |
| فرمول مولکولی | C ₂₀ H ₂₆ N ₄ O ₆ S |
| وزن مولکولی | ۴۵۰ g/mol |
| شرکت سازنده | Bayer AG |
| λ_{max} | ۶۰۰ nm |



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزای بازیگ آبی ۴۱.

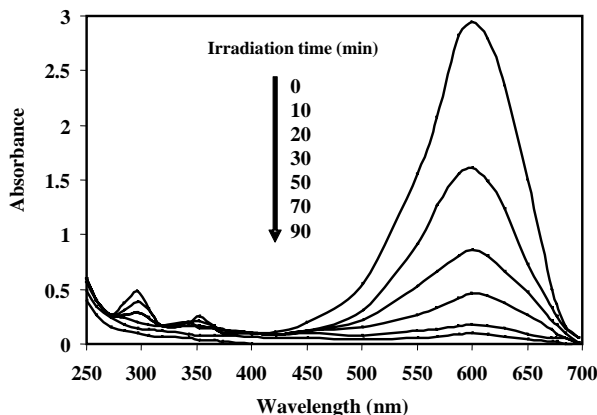
روش‌های کار

در این تحقیق از فوتوراکتور کاتالیزوری مناسب دارای منبع نور فرابنفش (دو عدد لامپ فرابنفش ۱۵ وات) و نانوفوتوکاتالیست تیتانیوم (دی‌اکسیدتیتانیوم) استفاده شده است. نانوفوتوکاتالیست در جدار

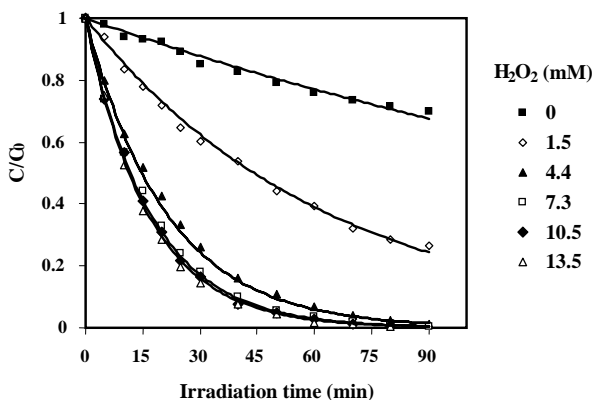
تخلیه پساب‌های رنگی و غیر رنگی صنایع مختلف مانند نساجی، کاغذ، آرایشی و بهداشتی، کشاورزی، پلاستیک و چرم معضلات زیست‌محیطی شدیدی را به وجود می‌آورد. زیرا سمی بودن برخی از رنگزها فقط سبب آسیب دیدن مناظر زیبای طبیعی نمی‌شوند بلکه به اکوسیستم‌های آبی نیز ضرر می‌رسانند. برای مثال از نفوذ نور به داخل آب جلوگیری کرده و باعث مختل شدن فرآیند فوتوسنتز می‌گردند. در سال‌های اخیر، صنایع تحت فشار شدید مسئولین و افکار عمومی قرار دارند تا پساب‌های خود را قبل از تخلیه به محیط‌های طبیعی، به نحو مطلوبی تصفیه نمایند. از اینرو یافتن روش‌های مؤثر تصفیه امری ضروری و اجتناب‌ناپذیر است [۶-۱].

فرآیند نانوفوتوکاتالیزی با استفاده از نیمه‌هادی‌های نانوساختار مانند نانوذرات تیتانیا به عنوان گزینه‌ای مؤثر در تجزیه و معدنی شدن ترکیبات آلی ظاهر شده است. از مزایای این روش نسبت به سایر روش‌ها می‌توان به معدنی شدن کامل ترکیبات آلی، نداشتن معضل پسماند و انجام فرآیند در دما و فشار ملایم اشاره نمود [۱].

تحقیقات زیادی برای فهم فرآیندهای بنیادی و افزایش راندمان تجزیه فوتوکاتالیزی آلایندگی‌ها به وسیله شیمی‌دانان، فیزیکدانان و مهندسان شیمی انجام شده و در حال انجام است [۱۲-۸،۳-۱]. نیمه‌هادی به دلیل ساختار الکترونی خود به عنوان تحریک‌کننده فرآیندهای ردوکس القا شده با نور عمل می‌کند که به وسیله نوار ظرفیت پر و نوار هدایت خالی مشخص می‌شود. وقتی فوتونی ($h\nu$) با انرژی برابر یا بیش از انرژی ظرفیت نوری (E_g) نیمه‌هادی به آن بتابد یک الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت منتقل شده و یک حفره در نوار ظرفیت بجای می‌گذارد. الکترون‌های نوار هدایت برانگیخته و حفرات نوار ظرفیت می‌توانند با هم ترکیب شده و انرژی آزاد نمایند و یا با الکترون‌دهنده‌ها و الکترون‌گیرنده‌های جذب شده روی سطح نیمه‌هادی، واکنش دهند. حفره‌های نوار ظرفیت اکسیدکننده‌های قوی هستند که می‌توانند ترکیبات را به طور مستقیم اکسید نمایند یا با الکترون‌دهنده‌هایی مانند آب یا یون‌های هیدروکسید واکنش داده و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید نمایند که این رادیکال‌ها سبب تجزیه آلایندگی‌ها از جمله رنگزها می‌شوند. از ترکیبات الکترون‌گیرنده می‌توان به اکسیژن مولکولی اشاره نمود که با گرفتن الکترون به آنیون سوپراکسید تبدیل و در نهایت آنیون نیز می‌تواند رادیکال هیدروکسیل تولید نماید به همین دلیل در طول فرآیند رنگبری و تجزیه فوتوکاتالیزی آلایندگی‌ها، محلول‌ها هوادهی می‌شوند. با افزایش مقداری آب اکسیژنه، سرعت فرآیند فوتوکاتالیزی افزایش می‌یابد. در طی فرآیند، آب اکسیژنه از طریق واکنش با آنیون سوپراکسید یا به وسیله فوتولیز مستقیم، رادیکال‌های هیدروکسیل تولید می‌کند. علاوه بر آن آب اکسیژنه می‌تواند مانند اکسیژن مولکولی از نوار هدایت



شکل ۲: تغییرات طیف‌های UV/Vis رنگزای بازیگ آبی ۴۱ در فواصل زمانی مختلف تابش (غلظت رنگزا ۰/۱۱ mM، pH ۵/۵ و غلظت آب اکسیژنه ۷/۳ mM).



شکل ۳: نمودار تغییرات کسر باقیمانده محلول رنگزا برحسب زمان در طول موج ۶۰۰nm (غلظت رنگزا ۰/۱۱ mM، pH ۵/۵ و غلظت آب اکسیژنه ۷/۳ mM).

جدول ۲: پارامترهای ثابت سرعت و ضریب همبستگی در فرآیند رنگبری در غلظت‌های مختلف آب اکسیژنه.

| H ₂ O ₂ (mM) | k (min ⁻¹) | R ² |
|------------------------------------|------------------------|----------------|
| ۰ | ۰/۰۰۴۳ | ۰/۹۸۱ |
| ۱/۵ | ۰/۰۱۵۷ | ۰/۹۹۴ |
| ۴/۵ | ۰/۰۴۷ | ۰/۹۹۴ |
| ۷/۳ | ۰/۰۵۸۸ | ۰/۹۹۳ |
| ۱۰/۵ | ۰/۰۶۱۱ | ۰/۹۹۸ |
| ۱۳/۵ | ۰/۰۶۲۰ | ۰/۹۹۵ |

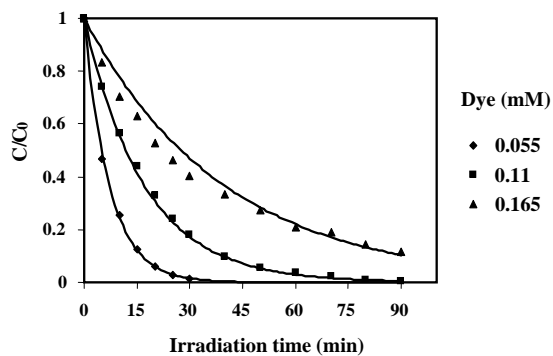
داخلی راکتور نشانده شده است [۱]. محلول‌های رنگی با حجم ۱۰ لیتر به داخل فوتوراکتور کاتالیزوری پمپ می‌شوند. از آب اکسیژنه با غلظت‌های متفاوت به عنوان اکسیدکننده استفاده شده است. در طول فرآیند، محلول‌های مورد آزمایش هوادهی شده و در فواصل زمانی مختلف فرآیند فوتوکاتالیزی، از محلول‌ها نمونه‌برداری صورت گرفته و طیف UV/Vis آنها با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر رسم گردید. میزان رنگبری رنگزا در طول موج ماگزیمم (۶۰۰ nm) بررسی شد. از یون کروماتوگراف به منظور بررسی تولید اسیدهای کربوکسیلیک و یون‌های معدنی در حین فرآیند استفاده شد (METROSEP Anion Dual 2). $NaHCO_3$ ۲ mM، Na_2CO_3 ۱/۳ mM به عنوان شوینده، دبی جریان ۰/۸ ml/min، دمای ۲۰°C، فشار ۳/۴ MPa و آشکارساز هدایت‌سنجی). آزمایشات در دما و فشار اتمسفری انجام گرفته است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر غلظت آب اکسیژنه در فرآیند رنگبری

رنگزای بازیگ آبی ۴۱ در ناحیه مرئی (λ_{max} ۶۰۰ nm) به دلیل وجود کروموفور آزو جذب قوی دارد. کروموفور در ناحیه مرئی و حلقه‌های آروماتیک موجود در ساختار رنگزا در ناحیه فرابنفش جذب می‌دهند. پس از گذشت مدتی از زمان فرآیند تصفیه، در حضور آب اکسیژنه محلول‌های رنگی رنگزای بازیگ آبی ۴۱ کاملاً رنگبری می‌گردند (شکل ۲).

غلظت آب اکسیژنه عامل کلیدی در رنگبری محلول‌های رنگی برحسب غلظت آلاینده و ساختار شیمیایی آن می‌باشد. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود سرعت رنگبری محلول‌های رنگی با افزایش غلظت آب اکسیژنه از صفر تا ۷/۳ mM افزایش می‌یابد با این وجود در غلظت‌های بالاتر از ۷/۳ mM افزایش اندکی در سرعت رنگبری مشاهده می‌شود این روند را می‌توان به این صورت توضیح داد که در غلظت‌های بالاتر، آب اکسیژنه می‌تواند به عنوان از بین برنده رادیکال‌های هیدروکسیل عمل کرده و در نتیجه نمی‌توان انتظار داشت که با چند برابر شدن غلظت آن به همان نسبت نیز زمان رنگبری کاهش یابد. درصد بالای رنگبری را می‌توان به از بین رفتن کروموفور نسبت داد که عامل رنگی شدن محلول بوده و محل بسیار مناسبی برای حمله رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشند [۱۰، ۹]. به طور کلی، تمام جذب‌های موجود در ناحیه UV-Vis پس از اتمام فرآیند (۹۰ دقیقه فرآیند تصفیه، شکل ۲) ناپدید می‌شوند. این پدیده، تخریب کامل کروموفور (پیوندهای آزو) و حلقه‌های آروماتیک رنگزا را نشان می‌دهد. با توجه به شکل ۳ تغییرات غلظت رنگزا بر حسب زمان تابش در حضور غلظت‌های مختلف آب اکسیژنه به صورت نمایشی می‌باشد. یعنی فرآیند رنگبری رنگزای بازیگ آبی ۴۱ از مرتبه اول تبعیت می‌کند. ثابت‌های سرعت رنگبری و ضرایب همبستگی در جدول ۲ ارائه شده است.



شکل ۴: بررسی تأثیر غلظت رنگزا در فرآیند رنگبری (۵/۵ pH و غلظت آب اکسیژنه ۷/۳ mM).

جدول ۳: پارامترهای ثابت سرعت و ضریب همبستگی در فرآیند رنگبری در غلظت‌های مختلف رنگزا.

| غلظت رنگزا (mM) | $k (min^{-1})$ | R^2 |
|-----------------|----------------|-------|
| ۰/۰۵۵ | ۰/۱۴۰۱ | ۰/۹۹۹ |
| ۰/۱۱ | ۰/۰۵۸۸ | ۰/۹۹۳ |
| ۰/۱۶۵ | ۰/۰۲۵۲ | ۰/۹۸۰ |

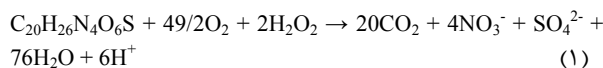
۳-۳- تأثیر آنیون‌های معدنی در فرآیند رنگبری

وجود یون‌های معدنی در پساب‌های رنگی صنایع نساجی متداول است. کلرید سدیم اثر پوششی روی بار سطحی لیف دارد و اتصال رنگزا به لیف را بهبود می‌بخشد. کربنات سدیم برای تنظیم pH حمام رنگ به کار می‌رود. نقش مهم این ترکیب، تثبیت مولکول‌های رنگزا روی الیاف و بهبود ثبات رنگ می‌باشد. بنابراین پساب صنایع نساجی حاوی مقادیر قابل ملاحظه‌ای از این آنیون‌ها می‌باشد. بنابراین بررسی تأثیر آنیون‌ها در کارایی فرآیند رنگبری ضروری است [۹، ۱۰].

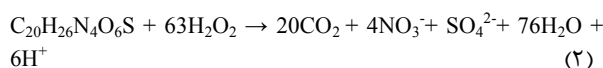
برای بررسی تأثیر آنیون‌ها در فرآیند رنگبری رنگزای بازیک آبی ۴۱ نمک‌های کلرید سدیم، نیترات سدیم، سولفات سدیم، بیکربنات سدیم و کربنات سدیم انتخاب شدند. مقادیر یکسانی از این آنیون‌ها (۱ mM) در شرایط pH طبیعی و مقدار آب اکسیژنه ۷/۳ mM استفاده شدند. شکل ۵ اثر این آنیون‌ها را در فرآیند رنگبری رنگزای بازیک آبی ۴۱ نشان می‌دهد. پارامترهای ثابت سرعت (k) و ضریب همبستگی (R^2) فرآیند رنگبری در جدول ۴ نشان داده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود از بین آنیون‌های انتخاب شده، کربنات و بیکربنات بیشترین تأثیر بازدارندگی را در فرآیند رنگبری داشته‌اند. اثر بازدارندگی آنیون‌ها ناشی از خواص گیراندازی رادیکال‌های هیدروکسیل و حفرات مثبت ایجاد شده در سطح کاتالیست می‌باشد که این اثر برای یون‌های کربنات و بیکربنات شدیدتر است.

واکنش رنگزای بازیک آبی ۴۱ با آب اکسیژنه در حضور اکسیژن به صورت زیر می‌باشد:



بر اساس این معادله، از لحاظ تئوری ۲ مول آب اکسیژنه برای تجزیه کامل یک مول رنگزا کافی است. اما در این تحقیق نسبت مولی بهینه غلظت آب اکسیژنه به غلظت رنگزا ۷۳ می‌باشد که نسبت به مقدار تئوری (۲) خیلی زیاد است. در معادله (۱) اکسیژن نقش غالب را در تجزیه رنگزا دارد. اگر فرض کنیم که تنها آب اکسیژنه به عنوان اکسید کننده غالب استفاده شود مقدار آب اکسیژنه مورد نیاز ۶۳ مول برای یک مول رنگزا می‌باشد که در معادله (۲) ارائه شده است:

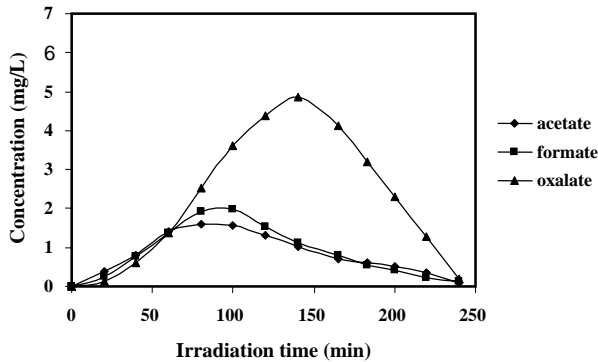


بنابراین مقدار بهینه تجربی به دست آمده (نسبت مولی بهینه غلظت آب اکسیژنه به غلظت رنگزا) ۷۳ تنها مقداری بزرگ‌تر از مقدار تئوری نسبت مولی (۶۳) می‌باشد.

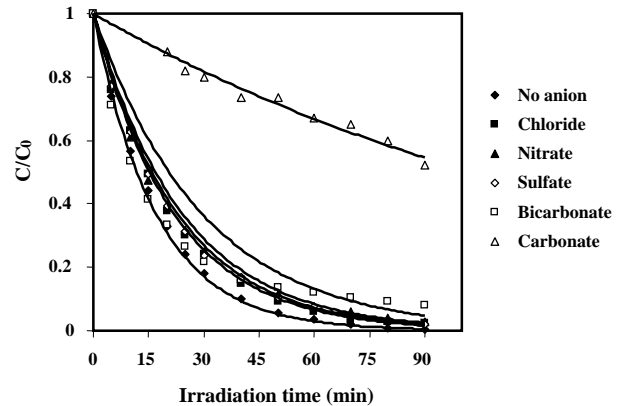
۳-۲- تأثیر غلظت رنگزا در فرآیند رنگبری

برای بررسی تأثیر غلظت رنگزا در فرآیند رنگبری، غلظت رنگزای بازیک آبی ۴۱ از ۰/۰۵۵ تا ۰/۱۶۵ میلی مولار تغییر داده شد در حالی که متغیرهای دیگر ثابت نگهداشته شدند (pH طبیعی ۵/۵ و آب اکسیژنه ۷/۳ mM). شکل ۴ تغییرات کسر باقیمانده رنگزا (C/C_0) که C_0 غلظت اولیه رنگزا و C غلظت رنگزا در زمان t می‌باشد را برای غلظت‌های اولیه مختلف رنگزا (۰/۰۵۵، ۰/۱۱ و ۰/۱۶۵) نشان می‌دهد. نمایی بودن روند تغییرات بیانگر پیروی فرآیند رنگبری رنگزای بازیک آبی ۴۱ از سینتیک مرتبه اول می‌باشد. ثابت‌های سرعت رنگبری و ضرایب همبستگی در جدول ۳ ارائه شده است.

همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت رنگزا، ثابت سرعت رنگبری کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت رنگزا، احتمال رقابت حدواسط‌های تشکیل شده در اثر تجزیه با مولکول‌های رنگزای مادر وجود دارد و این مزاحمت در مقادیر زیاد حدواسط‌های تولید شده در غلظت‌های اولیه بالای رنگزا افزایش می‌یابد [۱، ۹]. همچنین با توجه به اینکه مقدار ۷/۳ mM آب اکسیژنه به عنوان مقدار مطلوب برای ۰/۱۱ mM از رنگزا تعیین شده است، با افزایش غلظت رنگزا و ثابت ماندن غلظت آب اکسیژنه تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده نیز ثابت باقی می‌ماند.



شکل ۶: روند تولید و تجزیه اسیدهای کربوکسیلیک در طی فرآیند رنگبری و معدنی شدن رنگزا (غلظت رنگزا ۰/۱۱ mM، pH ۵/۵ و غلظت آب اکسیژنه ۷/۳ mM).



شکل ۵: بررسی تأثیر یون‌های معدنی در فرآیند رنگبری رنگزا (غلظت رنگزا ۰/۱۱ mM، pH ۵/۵، غلظت آب اکسیژنه ۷/۳ mM و غلظت آنیون ۱ mM).

جدول ۴: پارامترهای ثابت سرعت و ضریب همبستگی در فرآیند رنگبری در حضور آنیون‌های معدنی مختلف.

| آنیون | $k (min^{-1})$ | R^2 |
|------------|----------------|-------|
| بدون آنیون | ۰/۰۵۸۸ | ۰/۹۹۳ |
| سولفات | ۰/۰۴۱۳ | ۰/۹۹۸ |
| کلرید | ۰/۰۴۵۶ | ۰/۹۹۰ |
| نیترات | ۰/۰۴۱۳ | ۰/۹۹۰ |
| بیکربنات | ۰/۰۳۳۸ | ۰/۷۸۸ |
| کربنات | ۰/۰۰۶۷ | ۰/۹۷۵ |

لازم به یادآوری است که آنیون رادیکال‌های حاصل از واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل با آنیون‌ها (واکنش گیراندازی)، واکنش پذیری کمتری نسبت به رادیکال هیدروکسیل دارند. به هر حال توجیه تأثیر آنیون‌ها در فرآیند رنگبری به دلیل مکانیسم‌های مختلف واکنش مانند واکنش رادیکال‌های هیدروکسیل با آنیون‌ها، اکسیداسیون مستقیم به وسیله حفرات مثبت در سطح کاتالیست و واکنش آنیون رادیکال‌ها با خود آنیون‌ها، مشکل است.

۳-۴- فرآیند معدنی شدن رنگزای بازیگ آبی ۴۱

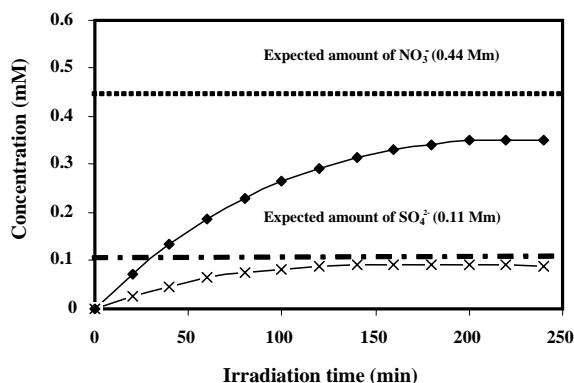
در طی فرآیند تجزیه رنگزا، حدواسط‌های گوناگونی تولید می‌شوند در نتیجه تجزیه رنگزا به عنوان یک فرآیند کلی تجزیه شامل تجزیه مولکول‌های ماده رنگزا و حدواسط‌های تولید شده در نظر گرفته می‌شود. هیدروکسیلاسیون بیشتر حدواسط‌های آروماتیک منجر به شکستن حلقه‌های آروماتیک و تشکیل ترکیبات آلیفاتیک اکسیژن‌دار می‌شود [۱۱، ۱]. در این تحقیق، اسیدهای کربوکسیلیک فرمیک، استیک و اگزالیک به عنوان حدواسط‌های مهم در تجزیه رنگزای بازیگ آبی ۴۱ مشاهده شدند (شکل ۶).

اسیدهای کربوکسیلیک در ابتدای واکنش در اثر تجزیه مولکول‌های رنگزای مادر و حدواسط‌های آروماتیک، تولید شده و با گذشت زمان به دی‌اکسید کربن و آب تبدیل می‌شوند. همچنین تولید آنیون‌های معدنی در محلول ناشی از معدنی شدن رنگزای بازیگ آبی ۴۱ می‌باشد. هترواتم‌های موجود در مولکول رنگزا مانند گوگرد و نیتروژن در طول فرآیند معدنی شدن به بزرگترین درجه اکسیداسیون یعنی سولفات و نیترات تبدیل می‌شوند [۹، ۱۰، ۱۲].

استوکیومتری کلی معدنی شدن رنگزای بازیگ آبی ۴۱ در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه در معادله (۲) نشان داده شده است. روند تولید آنیون‌های سولفات و نیترات در اثر معدنی شدن رنگزا در شکل ۷ ارائه شده است. مقدار آنیون‌های سولفات و نیترات بتدریج افزایش یافته و به مقدار حداکثر می‌رسند. همان طور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود مقدار یون سولفات آزاد شده (۰/۰۹ mM) از مقدار مورد انتظار استوکیومتری (۰/۱۱ mM) کمتر است علت این پدیده را می‌توان به جذب سطحی برگشت‌ناپذیر یون‌های سولفات در سطح کاتالیست نسبت داد. هرچند این مقدار جزئی جذب سطحی شده اثر بازدارندگی بر فعالیت کاتالیست ندارد. همچنین مقدار نیترات آزاد شده (۰/۳۵ mM) از مقدار مورد انتظار استوکیومتری (۰/۴۴ mM) کمتر است (شکل ۷). این پدیده به جذب سطحی نیترات در سطح کاتالیست برمی‌گردد و احتمالاً مقداری از نیتروژن به N_2 و یا NH_3 تبدیل شده و وارد فاز گاز می‌شود. یادآوری می‌شود در پیوند آزو، هر اتم نیتروژن دارای درجه اکسیداسیون +۱ می‌باشد. این درجه اکسیداسیون برای آزاد شدن گاز N_2 طی دو مرحله متوالی مناسب است. آزاد شدن گاز N_2 حالت ایده‌آل واکنش آلودگی‌زادگی با محصولات حاوی نیتروژن بی‌ضرر می‌باشد [۹].

۵- مراجع

1. N. M. Mahmoodi, M. Arami, Bulk phase degradation of Acid Red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium (IV) oxide nanoparticles. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 182(2006), 60–66.
2. M. A. Behnajady, N. Modirshahla, N. Daneshvar, M. Rabbani, Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO₂ on glass plates. *Chem. Eng. J.* 127(2007), 167-176.
3. J. Saien, A. R. Soleymani, Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study. *J. Hazard. Mater.* 144(2007), 506-512.
4. T. Robinson, B. Chandran, P. Nigam, Removal of dyes from a synthetic textile dye effluent by biosorption on apple pomace and wheat straw. *Water Res.* 36(2002), 2824–2830.
5. D. Mohan, K. P. Singh, G. Singh, G. Singh, K. Kumar, Removal of dyes from wastewater using flyash, a low-cost adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.* 41(2002), 3688–3695.
6. P. Nigam, G. Armour, I. M. Banat, D. Singh, R. Marchant, Physical removal of textile dyes and solid state fermentation of dye-adsorbed agricultural residues. *Bioresour. Technol.* 72(2000), 219–226.
7. K. R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, Dye removal using low cost adsorbents. *Water Sci. Technol.* 36(1997), 189–196.
8. M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, D. W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.* 95(1995), 69-96.
9. 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.
10. 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.
11. K. Tanaka, S. M. Robledo, T. Hisanaga, R. Ali, Z. Ramli, W. A. Bakar, Photocatalytic degradation of 3,4-xylyl N-methylcarbamate (MPMC) and other carbamate pesticides in aqueous TiO₂ suspensions. *J. Mol. Catal. A: Chem.* 144 (1999), 425–30.
12. A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J. M. Hermann, Photocatalytic degradation pathway of Methylene Blue in Water. *Appl. Catal. B: Environ.* 31(2001), 145-157.



شکل ۷: روند تولید یون‌های سولفات و نیترات در طی فرآیند رنگبری و معدنی شدن رنگزا (غلظت رنگزا ۰/۱۱ mM، pH ۵/۵ و غلظت آب اکسیژنه ۷/۳ mM).

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق رنگبری و معدنی شدن رنگزای بازیک آبی ۴۱ با فرآیند نانوفوتوکاتالیزی با استفاده از نانوذرات تیتانیا در مقیاس پایلوت (۱۰ لیتر) بررسی شد. فرآیند رنگبری و معدنی شدن با موفقیت انجام شد. سرعت رنگبری رنگزا با افزایش غلظت آب اکسیژنه از صفر تا ۷/۳ mM افزایش یافته و سپس تغییرات سرعت رنگبری ناچیز است. سینتیک رنگبری از مرتبه اول تبعیت می‌کند. بررسی اثر آنیون‌های معدنی (کلرید، نیترات، سولفات، کربنات و بیکربنات) بر فرآیند رنگبری نشان داد که کربنات بیشترین تأثیر بازدارندگی را دارد. تثبیت نانوذرات تیتانیا بر روی بستری مناسب، معضل فیلتراسیون را حل می‌کند. از این رو، این روش را می‌توان برای تصفیه حجم‌های زیادی از محلول‌های رنگی استفاده نمود. می‌توان نتیجه گرفت که فرآیند تصفیه فوتوکاتالیزی قادر است رنگزای بازیک آبی ۴۱ را به مواد معدنی مانند آب، دی‌اکسید کربن و اسیدهای معدنی تبدیل نماید بدون این که به فشار یا حرارت بالا نیاز باشد.