



## بررسی اثر پارامترهای کلیدی بر رنگبری رنگزای ایندیگوکارمین با استفاده از روش UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Aeration

رضامرندی<sup>۱\*</sup>، محمدابراهیم علیا<sup>۲</sup>، یاسر آخی<sup>۳</sup>

- ۱- استادیار، دانشکده مهندسی محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۹۵۸۵/۹۳۶  
 ۲- استادیار، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴  
 ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران شمال، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۹۵۸۵/۹۳۶  
 تاریخ دریافت: ۸۹/۴/۲۲ تاریخ پذیرش: ۸۹/۱۲/۲۳ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۰/۶/۲۰

### چکیده

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) از فرآیندهای مؤثر در تصفیه آب آلوده به انواع آلاینده‌های آلی مضر می‌باشند. در این تحقیق رنگبری ماده رنگزای ایندیگوکارمین (Acid Blue 74) با فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Aeration در یک راکتور فوتوشیمیایی ناپیوسته مجهز به لامپ UV(15W) و دمنده هوا مطالعه شد. رنگبری در یک زمان کوتاه کامل شده و با توجه به غلظت AB74 از یک سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند. سرعت رنگبری به وسیله آنالیز اسپکتروفوتومتری در ماکزیمم طول موج جذب رنگزا، بررسی شد. تأثیر پارامترهای کلیدی از جمله غلظت ابتدایی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، pH و غلظت ابتدایی رنگزا روی درصد رنگبری مطالعه گردید. نتایج نشان می‌دهد که سرعت رنگبری با افزایش غلظت H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> تا ۰.۰۲۹۴ mol.L<sup>-1</sup> افزایش می‌یابد. بیشترین سرعت رنگبری در pH=۳ بوده و سرعت آغازین واکنش با افزایش غلظت ابتدایی رنگزا تا ۶.۴۳×۱۰<sup>-۵</sup> M افزایش می‌یابد.

واژه‌های کلیدی: رنگبری، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، پسابهای صنعتی، رنگزا.

## Effect of Key Operating Parameters on Decolorization of Indigo Carmine Dye by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Aeration Process

R. Marandi<sup>\*1</sup>, M. E. Olya<sup>2</sup>, Y. Akhi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Department of Environmental Engineering, Islamic Azad University, Tehran North Branch, P.O.Box 19585/936, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Department of Environmental research, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 12-07-2010

Accepted: 14-03-2011

Available online: 11-09-2011

### Abstract

Advanced Oxidation Processes (AOPs) are the effective processes in treatment of the various wastewaters contaminated with hazardous organic pollutants. In this work, decolorization of Acid Blue 74 in the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process by using a batch photochemical reactor equipped with a 15 W low pressure mercury lamp (Osram) and aeration system as stirrer was studied. At the short time decolorization was complete and follows first order kinetic with respect of dye concentration. The rate of decolorization at the maximum absorption wavelength was monitored with spectrophotometric analysis. Effect of the important parameters such as initial concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pH and initial concentration of dye on the dye decolorization was studied. It was found that the rate of decolorization increase with increase in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration up to 0.0294 mole.L<sup>-1</sup>. The great rate of decolorization observed at the pH=3. With increasing the initial concentration of the dye up to 6.43×10<sup>-5</sup>M, initial reaction rate was increased. J. Color Sci. Tech. 5(2011), 153-160 © Institute for Color Science and Technology.

**Keywords:** Decolorization, Advanced oxidation processes, Industrial wastewaters, Dye

## ۱- مقدمه

مولکول و طبیعت گروه‌های استخلاف شده روی گروه‌های آروماتیک رنگزها می‌باشد.

عامل تخریب در فرآیند رنگبری با سیستم UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> رادیکال بسیار فعال هیدروکسیل (°OH) با پتانسیل اکسیداسیون ۲,۸ eV می‌باشد [۷,۱۰] که می‌تواند بسیاری از ترکیبات آلی را اکسید کند و به صورت غیر انتخابی به مولکول حمله می‌کند که یک مزیت به شمار می‌رود. از دیگر مزایای این سیستم‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌توان به عدم تشکیل لجن در طی تصفیه، قابلیت اجرا در شرایط محیطی، و توانایی تبدیل بعضی از ترکیبات آلی پایدار همچون کلروبنزن، ۴,۱-دی کلروبنزن، نیتروزو دی متیل آمین (NDMA)، وینیل کلراید به CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> اشاره کرد، در ضمن اکسیژن تولید شده در این فرآیند برای تصفیه بیولوژیکی هوای - در صورت جفت شدن با آن - مفید می‌باشد [۶,۸,۱۱,۱۲]. هدف اصلی این تحقیق بررسی تأثیر عامل‌های کلیدی مؤثر بر فرآیند رنگبری از جمله غلظت ابتدایی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، pH، غلظت ابتدایی رنگزا با استفاده از سیستم UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Aeration می‌باشد.

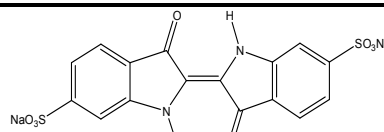
به منظور نفوذ مؤثر نور UV در پساب بهترین مکان برای قرارگیری لامپ درون محلول می‌باشد که این موضوع مشکلات طراحی را به همراه دارد زیرا در این صورت هم‌زدن محلول به منظور انتقال جرم به روش مکانیکی سخت‌تر شده و ممکن است سبب تصادم گردد. در این تحقیق به منظور رفع این مشکل اقدام به طراحی یک راکتور با همزن هوا گردید. از سوی دیگر، با توجه به اینکه اکنون در بیشتر سیستم‌های تصفیه، از سیستم‌های هوادهی استفاده می‌شود، لذا به طور همزمان می‌توان از هوای تولیدی برای این قسمت هم استفاده کرد که این مساله کاهش بار اقتصادی و افزایش کارایی سیستم اکسیداسیون را به همراه دارد و از این رو طراحی این نوع راکتور یک مزیت به شمار آمده و احتمال اجرایی شدن آن در مقیاس‌های بزرگ‌تر، زیاد می‌باشد.

## ۲- بخش تجربی

## ۲-۱- مواد

5,5'-Indigotin disulfonic acid disodium salt (85%) که دارای نام تجاری C.I. Acid Blue 74 یا AB74 می‌باشد از شرکت مرک تهیه شد. مشخصات رنگزا در جدول ۱ ارائه شده است. هیدروژن پراکسید W/W ۳۰٪، اسیدسولفوریک (۹۸٪)، هیدروکسید سدیم (>۹۸٪)، همگی از شرکت مرک تهیه شدند.

جدول ۱: برخی خواص فیزیکی و شیمیایی رنگزا تصفیه شده.

ساختار	$\epsilon \times 10^3$ (L.mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> )	$\lambda_{max}$ (nm)	Mw (g.mol <sup>-1</sup> )	Colour Index	فرمول مولکولی	رنگزا
	۲۲,۳۳	۶۱۰	۴۶۶,۳۶	۷۳۰۱۵	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	AB74

رنگزهای سنتزی به شکل گسترده‌ای در صنایع مختلفی نظیر نساجی، آرایشی و بهداشتی، غذایی، داروسازی و ... استفاده می‌شوند. در صنایع نساجی، مقادیر قابل ملاحظه‌ای رنگزا - حدود ۱۰ الی ۱۵ درصد- در طی فرآیند تولید وارد پساب می‌شود که علاوه بر آلودگی ظاهری آب، باعث اختلال در فوتوسنتز گیاهان می‌شوند و عموماً سمی و عامل بیماری‌هایی نظیر سرطان، تومور، بیماری‌های پوستی و گوارشی، ... می‌باشند که یک تهدید جدی برای محیط زیست محسوب می‌شوند [۱-۴]. این رنگزها عموماً زیست تخریب ناپذیر بوده و با روش‌های رایج تصفیه نظیر تصفیه بیولوژیکی، جذب سطحی، تعویض یون، انعقاد و لخته‌سازی، اولترا فیلتراسیون و ... به شکل کارآمدی تصفیه نمی‌شوند زیرا از میان تعداد زیادی از رنگزهای مختلف آزمایش شده تنها چند رنگزا تصفیه بیولوژیکی شده اند [۵] و روش‌های دیگر نیز تنها در انتقال آلودگی از یک فاز به دیگری مؤثر می‌باشند [۴].

طبقه رنگزهای ایندیگوئید شامل صدها مشتق می‌باشد و طیف وسیعی را در بر می‌گیرد، از میان آنها ایندیگوکارمین به طور گسترده‌ای در صنایع نساجی و بخصوص در رنگرزی انواع البسه کتانی (جین) به کار می‌رود.

در طول دو دهه گذشته با توجه به افزایش آگاهی‌ها از این موضوع که سلامت انسان و زیست بوم به وسیله آلودگی‌های محیط زیستی تهدید می‌شود، مقررات تنظیم شده زیست محیطی سخت‌تر شده‌اند. بنابراین در ۱۵ - ۱۰ سال اخیر تکنولوژی‌های مختلف تصفیه به منظور کاهش قیمت و سازگاری با مقررات زیست‌محیطی توسعه یافت. یک گروه از این تکنولوژی‌ها فرآیندهای اکسایش پیشرفته می‌باشند. این فرآیندها معمولاً شامل تولید و استفاده از گونه‌های اکسیدکننده ناپایدار قوی و غیر انتخابی عموماً رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد که منجر به معدنی سازی حتی آلودگی‌های مقاوم نیز می‌شود [۶].

ترکیب پرتو UV و هیدروژن پراکسید به عنوان یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به شکل موفقیت‌آمیزی در تصفیه انواع آلاینده‌های آب به کار برده شده است [۷].

پرتو UV در حضور H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> منجر به تخریب و معدنی‌سازی انواع رنگزهای آزو، آنتراکینوئین و ... می‌شود [۸]. گالیندو و کالت [۹] اثبات کرده اند که فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> قادر به تخریب کامل گروه کروموفوری رنگزهای آزو می‌باشد و سرعت واکنش رنگزهای آزو وابسته به ساختار

۲-۲- روش کار

مقادیر تعیین شده رنگزا به خوبی در آب مقطر حل شد و pH ابتدایی آنها با استفاده از pH متر GP353 ساخت شرکت EDT اندازه گیری شد (۵,۶ ≤ pH ≤ ۵,۹)، هر محلول به راکتور منتقل شد و در شرایط طراحی شده برای آزمایش تحت تابش نور UV قرار گرفت.

طیف جذبی رنگزا با استفاده از اسپکتروفوتومتر 4802 UV/VIS Double Beam ساخت شرکت Unico ثبت شد. راکتور مورد استفاده در این تحقیق یک فوتو راکتور ستونی ناپیوسته دارای یک لامپ Osram 15W low-pressure mercury با بیشترین تابش در ۲۵۳,۷nm می باشد (۹۰٪) که شمای آن در شکل ۱ نشان داده شده است.

مقدار جذب محلول AB74 در طول موج بیشینه (λmax=610nm) اندازه گیری شد. غلظت های مختلف محلول رنگزا پرتو افشانی شده نیز با آزمون اسپکتروفوتومتری و درصد رنگبری با استفاده از رابطه Decolorization (%) = (1 - C/C₀) × 100 تعیین شد.

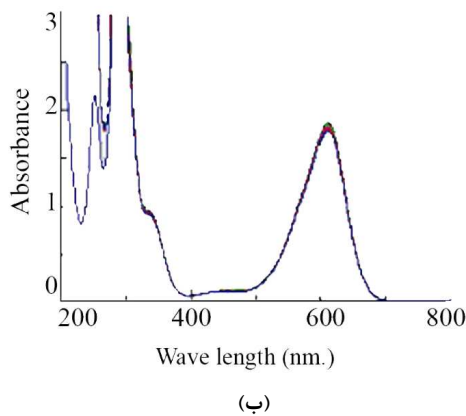
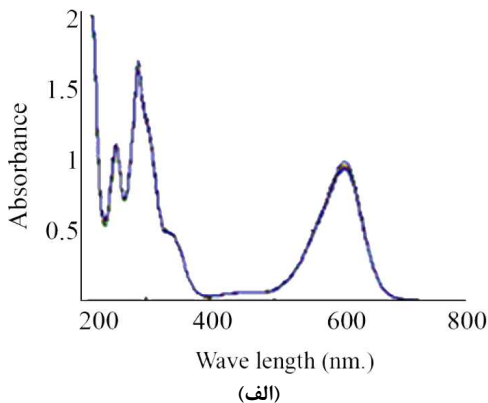
که در این رابطه، C و C₀ به ترتیب غلظت های محلول در زمان t و t₀ می باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر UV و H₂O₂ بر فرآیند رنگبری

به منظور مطالعه سینتیک رنگبری، در وقفه های زمانی معین نمونه گیری صورت گرفته و مقدار جذب آنها قرائت شد. برای تعیین میزان تاثیر UV و H₂O₂ به تنهایی روی فرآیند رنگبری مقدار جذب نمونه های تحت تابش و همچنین مخلوط محلول های رنگی و پراکسید هیدروژن در فواصل ۵ دقیقه ای تا زمان پایانی ۶۰ دقیقه قرائت شد

که انطباق طیف این اندازه گیری ها بر روی یکدیگر ثابت کرد که نه H₂O₂ و نه UV به تنهایی قادر به رنگبری AB74 نمی باشند (شکل ۲). بنابراین ترکیب پرتو UV و H₂O₂ برای تولید رادیکال های OH به وسیله فوتولیز H₂O₂ لازم است.

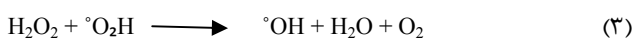
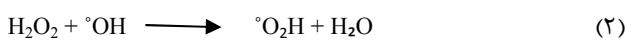


شکل ۲: اثر UV تنها (a) و H₂O₂ تنها (b) بر فرآیند رنگبری t<sub>irradiation</sub> = 0 - 60 [H₂O₂]/[Dye] = 50, min

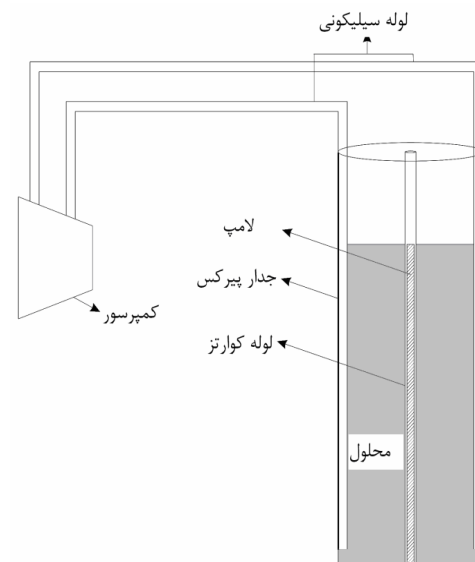
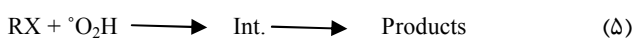
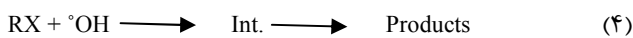
همان گونه که ذکر شد این رادیکال بسیار فعال بوده و به صورت غیر انتخابی به مولکول رنگزا حمله می کند. نتیجه این فرآیند تخریب رنگزا مطابق واکنش های زیر می باشد [۱۳, ۱۴]:



انتشار

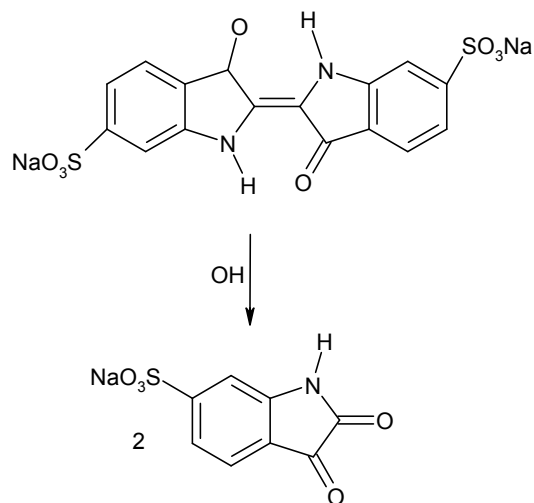


تخریب



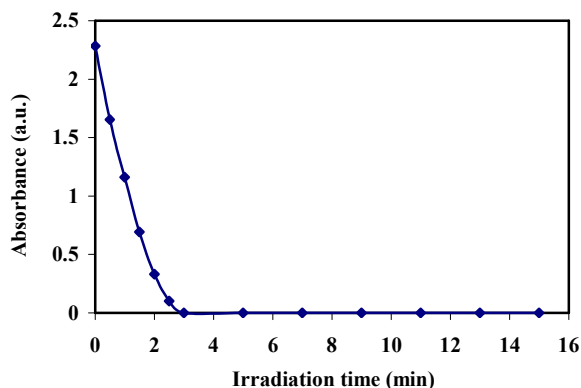
شکل ۱: شمای فوتوراکتور مورد استفاده.

نسبت به افزایش  $^{\circ}\text{OH}$  به حلقه فنیلی یا نفتیلی ارجحیت دارد [۱۵]. مطالعات  $^1\text{H}$ NMR آشکار کرده است که رنگزا ابتدا به Isatinsulfonic acid (ISA) [واکنش (۱۳)] و سپس به فرمیک اسید و دیگر اسیدهای آلیفاتیک تبدیل می‌شود که مسئول کاهش pH محلول در فرآیند تصفیه از ۵٫۸ به ۳٫۸ می‌باشد [۱۶-۱۸].



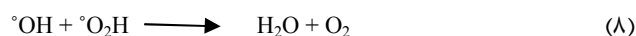
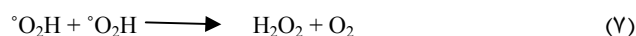
(۱۳)

طیف‌های جذبی محلول رنگزا قرار گرفته در معرض نور UV ثبت شد، پیک جذبی جدیدی در نزدیک جذب بیشینه ظاهر نشد که می‌توان نتیجه گرفت باند جذبی به وسیله محصولات حد واسطه اکسیداسیون مختل نمی‌شود. همانگونه که شکل ۳ نشان می‌دهد مقدار جذب محلول تحت تابش قرار گرفته رنگزا AB74 در  $\lambda_{\text{max}}$  بعد از مدت زمان کوتاهی به صفر می‌رسد که این به معنای حذف گروه کروموفوری AB74 یا به عبارت دیگر رنگبری کامل محلول رنگی می‌باشد.



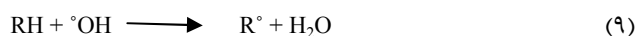
شکل ۳: نمودار تغییرات جذب محلول رنگزا در زمان‌های متفاوت  
[AB74]=50mg.L<sup>-1</sup>, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[AB74]=50, pH=Neutral

پایان

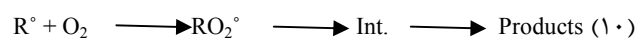


مرحله اصلی در فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> حمله فوتون به H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و تشکیل رادیکال هیدروکسیل می‌باشد [واکنش (۱)].

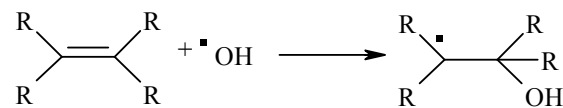
رادیکال‌های هیدروکسیل اکثراً از طریق حمله به هیدروژن سبب اکسیداسیون ترکیبات آلی می‌شوند [واکنش (۹)].



این واکنش رادیکال‌های آلی تولید می‌کند که با افزایش اکسیژن مولکولی به آنها رادیکال‌های پراکسیل تولید می‌شود. این حدواسطه‌ها نیز در واکنش‌های زنجیری اکسیداسیونی شرکت می‌کنند که در نهایت دی‌اکسید کربن، آب و نمک‌های معدنی تولید می‌کنند [واکنش (۱۰)].



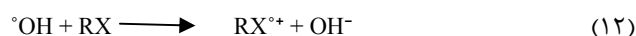
افزایش الکتروفیلی  $^{\circ}\text{OH}$  به سیستم  $\pi$  ترکیب آلی، یک ساز و کار دیگر تخریب اکسیداسیونی می‌باشد [واکنش (۱۱)].



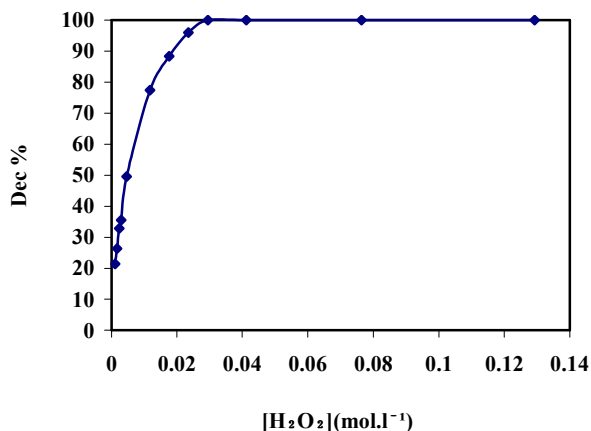
(۱۱)

این واکنش منجر به تولید رادیکال‌های آلی می‌شود و واکنش‌های متعاقب آن شبیه آنچه که برای جذب هیدروژن ذکر شد می‌باشد [واکنش (۱۰)].

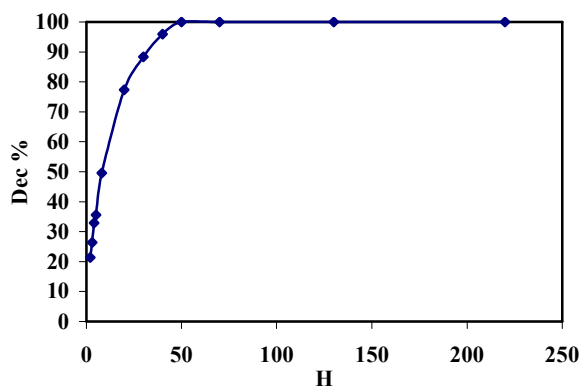
سرانجام در مواردی که جذب هیدروژن یا افزایش الکترونی به وسیله مزاحمت استخلاف‌های هالوژن و ... دشوار باشد، انتقال الکترون به  $^{\circ}\text{OH}$  [واکنش (۱۲)] رخ می‌دهد.



افزایش  $^{\circ}\text{OH}$  به حلقه آروماتیک مولکول تنها زمانی که فاقد هیدروژن ناپایدار باشد رخ می‌دهد. در حضور هیدروژن ناپایدار، جذب آن (که در فرم هیدرازون به N و در فرم آزو به اتم O متصل است)



شکل ۴: اثر غلظت ابتدایی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> روی درصد رنگبری AB74. [AB74]=4.3×10<sup>-5</sup>mol.l<sup>-1</sup>, pH=Natural, t=90s



شکل ۵: نمودار درصد رنگبری در برابر نسبت غلظت وزنی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> به غلظت وزنی AB74. [AB74]=4.3×10<sup>-5</sup>mol.l<sup>-1</sup>, pH=Natural, t=90s

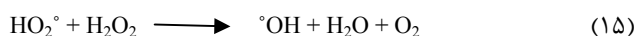
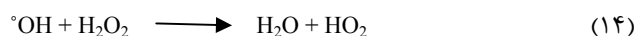
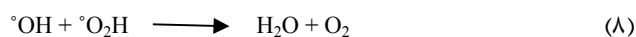
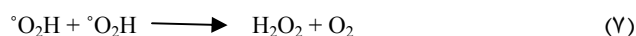
اما این رادیکال‌ها به جای واکنش با مولکول رنگزا به شکل تبعیض آمیزی با مقدار اضافی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> واکنش می‌دهند و بنابراین پس از مقدار بهینه بازده رنگبری ثابت می‌ماند.

### ۳-۳-۳ اثر pH بر فرآیند رنگبری

با توجه به شرایط و حالات مختلف حاکم بر پساب‌های خروجی از یک واحد صنعتی که می‌تواند pHهای مختلفی داشته باشند تأثیر pH روی درصد رنگبری در محدوده ۳-۸ pH که در حدود پساب خروجی صنعتی می‌باشد بررسی شد. بدین منظور غلظت‌های متفاوتی از اسید یا باز تهیه شد تا حداقل مقدار ممکن از آنها برای پرهیز از تغییر حجم به مخلوط واکنش اضافه شود. درصد رنگبری AB74 به عنوان تابعی از pH واکنش در شکل ۶ نشان داده شده است. درصد رنگبری در pH=۳ در بالاترین مقدار قرار دارد و پس از آن با افزایش pH تا ۸ کاهش در درصد رنگبری مشاهده می‌شود.

### ۳-۲-۲ اثر غلظت ابتدایی هیدروژن پراکسید بر فرآیند رنگبری

غلظت ابتدایی هیدروژن پراکسید یک عامل مؤثر بر سینتیک تخریب رنگزا در فرآیند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> می‌باشد. در حقیقت °OH تولید شده از طریق فوتولیز H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> باید با مولکول‌های رنگزا واکنش دهد، اما می‌تواند با H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> اضافی نیز واکنش دهد. مقدار اضافی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و غلظت بالای °OH منجر به ایجاد یک واکنش رقابتی با تخریب رنگزا می‌شود که یا تأثیر بازدارندگی در تخریب رنگزا دارد و یا مصرف بی‌هوده H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> می‌باشد که فقط هزینه فرآیند را افزایش می‌دهد [۱۵]. رادیکال‌های هیدروکسیل می‌توانند طبق واکنش‌های زیر مجدداً ترکیب شده یا واکنش دهند [۷، ۱۹].

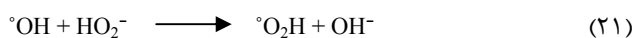
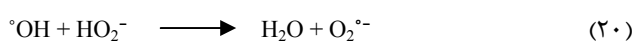


واکنش‌های (۸) و (۱۴) مصرف کننده °OH هستند، بنابراین احتمال کاهش تخریب رنگزا وجود دارد (در صورتی که کاهش غلظت °OH محسوس باشد). در نتیجه یک مرحله مهم در بهینه کردن فرآیند تعیین مقدار بهینه غلظت هیدروژن پراکسید است. نتایج نشان داده شده در شکل ۴ تأییدی بر مطالب فوق بوده و نشان می‌دهد که مقدار بهینه هیدروژن پراکسید در شرایط آزمایشی این تحقیق ۰.۰۲۹۴ mol.l<sup>-1</sup> می‌باشد.

شکل ۵ مقدار بهینه نسبت غلظت جرمی هیدروژن پراکسید به غلظت جرمی رنگزا را ۵۰، معادل نسبت مولی ۶۸۵،۵ نشان می‌دهد که این مقدار وابسته به نوع راکتور، حجم آن و نوع لامپ به کار رفته می‌باشد. به عنوان مثال مقادیر بهینه نسبت غلظت مولی هیدروژن پراکسید به غلظت مولی رنگزا در دو راکتور فوتوشیمیایی مطالعه شده توسط گالیندو و آل‌بویه به ترتیب برابر با ۵۰۰۰ [۱۶] و ۱۰۰۰ [۱۵] گزارش شده است.

در این تحقیق، این مقدار به حدود ۶۸۵،۵ کاهش یافت که این نشان دهنده کارایی بالای فوتوراکتور طراحی شده می‌باشد که باعث کاهش هزینه می‌شود.

در غلظت پایین H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، تشکیل °OH مرحله تعیین کننده سرعت می‌باشد. غلظت کم H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> نمی‌تواند مقدار کافی رادیکال‌های هیدروکسیل تولید کند و بنابراین سرعت اکسیداسیون کم است. در حضور غلظت بالای H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> انتظار می‌رود که مقادیر بیشتری °OH تولید شود



واکنش‌پذیری  $\text{O}_2^{\cdot-}$  و  $\text{HO}_2^{\cdot}$  با آلودگی‌های آلی بسیار پایین می‌باشد.

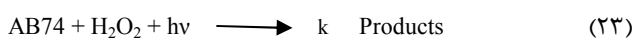
#### ۴-۳- اثر غلظت ابتدایی رنگزا بر فرآیند رنگبری

غلظت‌های ابتدایی رنگزا به گونه‌ای انتخاب شد که جذب آنها از قانون بیر پیروی کند زیرا غلظت رنگزا در نمونه‌ها با استفاده از این قانون تعیین شد.

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (22)$$

که A: مقدار جذب نمونه، l: طول سل،  $\epsilon$ : ضریب جذب مولی رنگزا و C: غلظت رنگزا می‌باشد.

واکنش کلی حذف رنگزا تحت فرآیند  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  را می‌توان به صورت زیر ارائه کرد:



هنگامی که سینتیک رنگبری مطالعه شد پی برده شد که ارتباط بین  $\text{Ln}C/C_0$  و زمان پرتودهی همان‌گونه که در شکل ۷ نشان داده شده است خطی می‌باشد، این نمودار یک واکنش مرتبه اول می‌باشد بنابراین سینتیک تخریب رنگزا باید طبق معادله زیر تشریح شود:

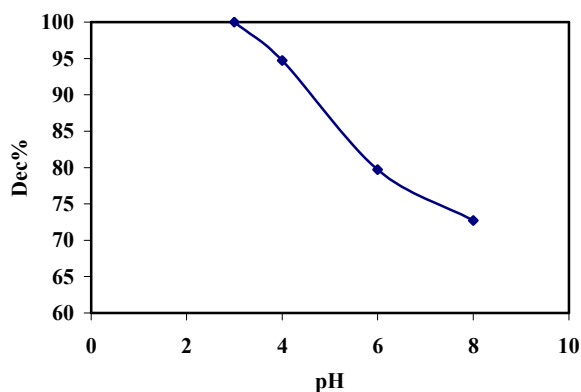
$$-dC/dt = kt \quad (24)$$

که k: ثابت سرعت واکنش کلی ( $\text{s}^{-1}$ )، C: غلظت رنگزا در لحظه مورد نظر و t: زمان پرتودهی (s) می‌باشد. پس از انتگرال‌گیری این معادله در شرایط مرزی ( $t=0$  و  $C=C_0$ ) خواهیم داشت:

$$\text{Ln}C/C_0 = -kt \quad (25)$$

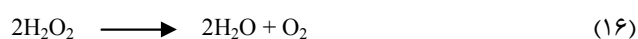
که C: غلظت رنگزا در زمان مورد نظر ( $\text{mg.l}^{-1}$ )،  $C_0$ : غلظت رنگزا در  $t=0$ ، k: ثابت سرعت مرتبه اول ( $\text{s}^{-1}$ ) و t: زمان پرتودهی یا واکنش (s) می‌باشد.

شیب خطوط در شکل ۷ ثابت‌های سرعت مرتبه اول را نتیجه می‌دهند.

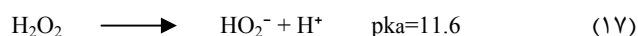


شکل ۶: تأثیر pH روی درصد رنگبری AB74.  $[\text{AB74}] = 4.3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ .  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.0294 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $t = 60\text{s}$

این اثر را می‌توان اینگونه تفسیر نمود که اولاً سرعت خود تخریبی  $\text{H}_2\text{O}_2$  [واکنش (۱۶)] به طور چشمگیری به pH وابسته است. عملاً  $\text{H}_2\text{O}_2$  را در شرایط اسیدی ضعیف ( $\text{pH} = 5$ ) می‌سازند زیرا سرعت خود تخریبی آن در pH بالا فراوان است. ثابت سرعت واکنش مرتبه اول خود تخریبی به ترتیب  $2.29 \times 10^{-2}$  و  $7.4 \times 10^{-2}$  در  $\text{pH} = 7$  و  $\text{pH} = 10.5$  می‌باشد [۲۰].



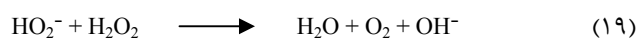
ثانیاً در pHهای قلیایی غلظت باز مزدوج  $\text{H}_2\text{O}_2$  افزایش می‌یابد [واکنش (۱۷)].



$\text{HO}_2^-$  ضریب جذب مولی بیشتری نسبت به  $\text{H}_2\text{O}_2$  در  $254 \text{ nm}$  دارد ( $240 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  در برابر  $18.61 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) که تمایل بیشتری برای جذب نور دارد و متعاقباً باید طبق واکنش (۱۸) منجر به افزایش تولید  $^{\circ}\text{OH}$  شود [۲۱].



اما  $\text{HO}_2^-$  طبق واکنش (۱۹) با یک مولکول  $\text{H}_2\text{O}_2$  واکنش داده بنابراین غلظت  $^{\circ}\text{OH}$  کمتر از مقدار مورد انتظار است [۲۱].

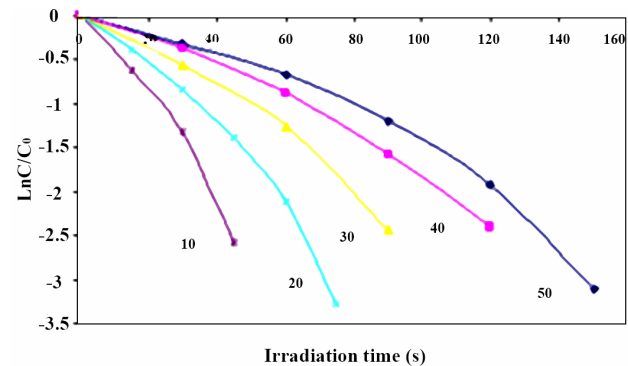


به علاوه تحت این شرایط غیر فعال‌سازی  $^{\circ}\text{OH}$  یک عامل بسیار مهم‌تر است که از طریق واکنش‌های زیر رخ می‌دهد [۱۹].

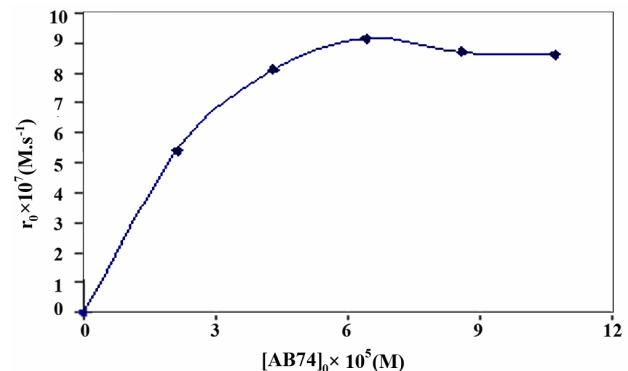
شکل ۸ وابستگی سرعت آغازین واکنش ( $r_0$ ) را به غلظت ابتدایی رنگزا نشان می‌دهد. همان‌گونه که شکل نشان می‌دهد سرعت واکنش تا غلظت ابتدایی  $6.43 \times 10^{-5} M$  افزایش یافته و پس از آن کاهش می‌یابد این پدیده ناشی از دو حقیقت متضاد است، از یکسو با افزایش تعداد مولکول‌های رنگزا در واحد حجم احتمال برخورد بین این مولکول‌ها و اکسید کننده‌ها افزایش می‌یابد و از سوی دیگر چون ضریب جذب مولی AB74 در  $254 \text{ nm}$  تقریباً  $1000$  برابر ضریب جذب مولی  $H_2O_2$  در همین طول موج می‌باشد،  $18.7 \times 10^3 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  در برابر  $18.61 \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  بنابراین افزایش غلظت رنگزا همانند یک صافی مؤثر عمل کرده و محلول را نسبت به نور UV نفوذناپذیر می‌کند و بنابراین  $H_2O_2$  کسر کمتری از نور UV را دریافت کرده و متعاقباً رادیکال‌های OH کمتری تولید شده و سرعت رنگبری نیز کاهش می‌یابد [۱۶].

#### ۴- نتیجه‌گیری

مشاهدات این تحقیق به خوبی اهمیت انتخاب مقدار بهینه عامل‌های مؤثر بر رنگبری را برای به دست آوردن سرعت واکنش بیشتر نشان می‌دهد. سرعت رنگبری با افزایش غلظت ابتدایی  $H_2O_2$  تا  $0.0294 \text{ mol.l}^{-1}$  افزایش می‌یابد و پس از آن ثابت است.  $pH=3$  سرعت رنگبری در بالاترین مقدار می‌باشد. افزایش غلظت ابتدایی رنگزا تاثیر دوگانه داشته تا  $6.43 \times 10^{-5} M$  باعث افزایش سرعت اولیه واکنش و پس از آن سبب کاهش می‌شود. با توجه به این نتایج می‌توان گفت فرآیند UV/ $H_2O_2$  در حضور هوا می‌تواند به عنوان یک روش مناسب و سریع برای رنگبری پساب‌های صنایع نساجی که با روش‌های معمول به راحتی تصفیه نمی‌شوند و یا احتیاج به زمان طولانی برای عمل تصفیه دارند به کار گرفته شود.



شکل ۷: نمودار  $\ln C/C_0$  در برابر زمان پرتودهی غلظت‌های مختلف رنگزا برحسب  $(\text{mg.L}^{-1})$ ،  $H=50$ ،  $pH=\text{Natural}$ .



شکل ۸: تاثیر غلظت ابتدایی رنگزا روی سرعت آغازین واکنش  $H=50$ ،  $pH=\text{Natural}$ .

#### ۵- مراجع

1. P. Borker, A. V. Salker, Photocatalytic degradation of textile azo dye over  $Ce_{1-x}Sn_xO_2$  series. *Mater. Sci. Eng. B.* 133 (2006), 55-60.
2. N. M. Mahmoodi, M. Arami, K. Gharanjig, F. Nourmohammadian, Decolorization and mineralization of basic dye using nanophotocatalysis: Pilot Scale Study. *J. Color Sci. Tech.* 1 (2007), 1-6. (in Persian)
3. I. K. Konstantinou, T. A. Albanis,  $TiO_2$ -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl. Catal. B: Environ.* (2004), 1-14.
4. A. G. S. Prado, L. B. Bolzon, C. P. Pedroso, A. O. Moura, L. L. Costa,  $Nb_2O_5$  as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Appl. Catal. B: Environ.* 82 (2008), 219-224.
5. E. Forgacs, T. Cserhati, G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review. *Environ. Int.* 30(2004), 953-971.
6. K. Topuduti, S. Tay, E. Monschein, Advanced photochemical oxidation processes. U. S. Environmental Protection Agency Publication, December 1998, Section 1.
7. M. Muruganandham, M. Swaminathan, Photochemical oxidation of reactive azo dye with UV- $H_2O_2$  process. *Dyes Pigm.* 62(2004), 269-275.
8. Y. M. Slokar, A. Majcen Le Marechal, Methods of decoloration of textile wastewaters. *Dyes Pigm.* 37 (1998) 335-356.
9. C. Galindo, A. Kalt, UV/ $H_2O_2$  oxidation of azo dyes in aqueous media: Evidence of a structure-degradability relationship. *Dyes Pigm.* 42(1999), 199-207.
10. S. F. Kang, C. H. Liao, S. T. Po, Decolorization of textile wastewater by photo-Fenton oxidation technology. *Chemosphere.* 41(2000), 1287-1294.
11. C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, Total mineralization of an

- azo dye (Acid Orange 7) by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation. *J. Adv. Oxid. Technol.* 4(1999), 400-407.
12. A. M. L. Marechal, Y. M. Slokar, T. Taufer, Decoloration of chlorotriazine reactive azo dyes with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. *Dyes Pigm.* 33(1997), 281-298.
  13. A. Mohey El-Dein, J. A. Libra, U. Wiesmann, Mechanism and kinetic model for the decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation. *Chemosphere.* 52(2003), 1069-1077.
  14. O. M. Alfano, R. J. Brandi, A. E. Cassano, Degradation kinetics of 2,4-D in water employing hydrogen peroxide and UV radiation. *Chem. Eng.* 82(2001) 209-218.
  15. A. Aleboyeh, H. Aleboyeh, Y. Moussa, Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange. *Dyes Pigm.* 57(2003), 67-75.
  16. C. Galindo, P. Jacques, A. Kalt, Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 141 (2001), 47-56.
  17. C. Galindo, A. Kalt., UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation of monoazoique dyes in aqueous media: a kinetic study. *Dyes Pigm.* 40 (1998), 27-35.
  18. K. Takeuchi, T. Ibusuki, Quantitative determination of aqueous-phase ozone by chemiluminescence using indigo-5,5'-disulfonate. *Anal. Chem.* 61(1989), 619-623.
  19. M. W. Chang, C. C. Chung, J. M. Chern, T. S. Chen, Dye decomposition kinetics by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Initial rate analysis by effective kinetic modelling methodology. *Chem. Eng. Sci.* 65 (2010), 135-140.
  20. W. Chu, Modeling the quantum yields of herbicide 2,4-D decay in UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. *Chemosphere.* 44 (2001), 935-941.
  21. F. J. Beltran, M. Gonzalez, J. F. Gonzalez. Industrial wastewater advanced oxidation. Part 1. UV radiation in the presence and absence of hydrogen peroxide or UV radiation. *Wat. Res.* 31 (1997), 2405-2414.