



از ناسیون فوتوکاتالیزوری رنگزاهای آزوی راکتیو با استفاده از فوتوکاتالیزور اکسید روی

مرضیه بشیری^۱، بابک نوروزی^۲، نیاز محمد محمودی^{۳*}، علیرضا تهرانی بقاء^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی نساجی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹۹۶۱-۳۷۶۹

۲- استادیار، گروه مهندسی نساجی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹۹۶۱-۳۷۶۹

۳- استادیار، گروه پژوهشی رنگ و محیط زیست، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۶۷۶۵-۶۵۴

تاریخ دریافت: ۸۹/۱۱/۲۵ تاریخ پذیرش: ۹۰/۵/۱ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۱/۳/۲۰

چکیده

در این تحقیق، از ناسیون فوتوکاتالیزوری دو ماده رنگزای آزوی راکتیو ۲ (RR2) Reactive Red 2 و ۱۲۰ (RR120) Reactive Red 120 در محلول آبی تحت اثر پرتو فرابنفش با استفاده از اکسید روی به عنوان فوتوکاتالیزور مورد مطالعه قرار گرفت. تأثیر عوامل مؤثر بر میزان رنگبری مثل مقدار فوتوکاتالیزور، pH اولیه محلول، غلظت اولیه رنگزا و همچنین اثر نمکها بررسی شد. اسپکتروفوتومتر UV/vis جهت تعیین میزان رنگبری مورد استفاده قرار گرفت. نتایج، مناسبترین رنگبری را در pH برابر ۳ و مقدار اکسید روی برابر ۱۵ mmol/l نشان داد. محلولهای رنگزا با غلظت اولیه کمتر مقادیر رنگبری بیشتری را نشان داد. نمک سدیم سولفات تأثیر چشمگیری بر فرآیند رنگبری نداشت اما نمکهای سدیم بی کربنات و سدیم کربنات مدت زمان رنگبری را افزایش می دهد. همچنین نتایج نشان داد که فرآیند از ناسیون فوتوکاتالیزوری برای رنگبری کامل رنگزاهای راکتیو فرآیند مؤثر و کارا می باشد.

واژه های کلیدی: از ناسیون فوتوکاتالیزوری، رنگزای راکتیو، پرتو فرابنفش، فوتوکاتالیزور، رنگبری.

Photocatalytic Ozonation of Reactive Azo Dyes Using Zinc Oxide Photocatalyst

M. Bashiri¹, B. Noroozi¹, N. M. Mahmoodi^{2*}, A. R. Tehrani-Bagha²

¹ Textile Engineering Department, University of Guilan, P.O. Box: 419961-3769, Rasht, Iran

² Department of Environmental Research, Institute for Color Science and Technology, P.O.Box: 16765-654, Tehran, Iran

Received: 14-02-2011

Accepted: 23-07-2011

Available online: 09-06-2012

Abstract

In this study, the photocatalytic ozonation of Reactive Red 2 (RR2) and Reactive Red 120 (RR120) in aqueous solutions under UV irradiation was investigated using ZnO as a photocatalyst. The effect of operating parameters such as catalyst dosage, pH, initial dye concentration and salt on the decolorization was studied. UV/vis spectrophotometric was used to assess dye decolorization. The results showed that the best pH value and ZnO dosage were 3 and 15 mmol/l, respectively. The dye decolorization enhanced with decreasing initial dye concentration. Sodium sulfate had no significant effect on dye decolorization process but sodium bicarbonate and sodium carbonate increased decolorization time. The results shown that the photocatalytic ozonation process was an effective method to degrade reactive dyes. *J. Color Sci. Tech.* 6(2012),19-25 © Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Photocatalytic ozonation, Reactive dye, UV Irradiation, Photocatalyst, Dye removal.

۱- مقدمه

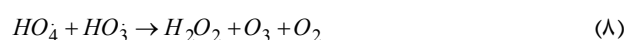
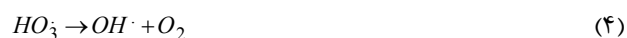
مواد شیمیایی مختلف در نساجی نظیر مواد خیس کننده، مواد رنگزا، مواد فعال سطحی، تثبیت کننده‌ها، نرم کننده‌ها و بسیاری مواد افزودنی دیگر در فرآیندهای مختلف سفیدگری، رنگرزی و تکمیل مورد استفاده قرار می‌گیرند. در نتیجه واکنش‌های ناقص انجام شده بین مواد شیمیایی و منسوج، کارخانجات نساجی پساب‌های آلوده قابل توجهی را ایجاد می‌کنند [۱].

مواد رنگزای مصنوعی که در زندگی روزمره انسان‌ها کاربردهای ویژه‌ای دارند، تقریباً گروه بزرگی از مواد شیمیایی آلی را تشکیل می‌دهند. این مواد رنگزا با وجود تغییر شکل محیط اطراف ما، آلودگی‌هایی را به همراه دارند و در نتیجه مشکلات زیست محیطی بسیاری را از طرف صنایعی از جمله صنعت نساجی که پساب‌های رنگی مضر تولید می‌کنند به وجود می‌آورند [۶-۲].

معدنی کردن کامل آلودگی‌های آلی و رنگبری مواد رنگزا، مناسب‌ترین روش در راستای کاهش اثرات محیطی آنهاست [۸، ۷]. روش‌های مختلفی جهت حذف مواد رنگزا از پساب از جمله تصفیه بیولوژیکی برای تجزیه ساختار مواد رنگزا، لخته‌سازی، روش‌های جذب، فرآیندهای غشایی و اکسیداسیون پیشرفته (AOP) پیشنهاد شده است [۹]. روش‌های نامبرده بجز روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، عموماً احتیاج به زمان‌های طولانی برای رنگبری دارند و در بسیاری از مواقع حذف کامل مواد رنگزا اتفاق نمی‌افتد. در مقابل، روش‌های اکسیداسیون پیشرفته بر پایه واکنش‌های کاتالیزوری و فوتوکاتالیزوری، از ناسیون و ... قادرند تخریب و تجزیه مواد رنگزای آلی را در زمان نسبتاً کوتاه و با بازدهی بالا انجام دهند [۱۰].

روش‌های اکسیداسیون پیشرفته در حقیقت شامل تولید یک عامل اکسیدکننده بسیار قوی و غیر انتخابی، رادیکال هیدروکسیل (OH^\cdot)، برای تخریب آلودگی‌های مضر و مقاوم در آب‌های زیرزمینی و سطحی و همچنین پساب‌های صنعتی است [۱۱]. بعضی از مهمترین روش‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌توانند ترکیبی از بعضی مواد شیمیایی و ازن و یا ترکیبی از پرتو فرابنفش (UV) و برخی مواد شیمیایی باشد. از این گروه‌ها می‌توان به ترکیب‌های O_3/H_2O_2 ، O_3/UV ، H_2O_2/UV ، H_2O_2/O_3 ، H_2O_2/Fe^{+2} (معرف فنتون) اشاره نمود [۱۲].

ازن، به واسطه قدرت بالای اکسیدکنندگی و ضدعفونی‌کنندگی، اخیراً توجه بسیاری را در امر تصفیه آب و پساب به سوی خود جلب کرده است [۱۳]. در تحقیقات انجام گرفته توسط محققان مختلف [۱۴-۱۸]، ازن به منظور حذف رنگ و بو همچنین حذف ترکیبات آلی و غیر آلی از آب و پساب به کار می‌رود. در فرآیند رنگبری، ازن پیوندهای دوگانه در مولکول ماده رنگزا را می‌شکند. شکستن پیوندهای ماده رنگزا در فرآیند ازن‌نسیون به وسیله ازن به طور مستقیم و یا رادیکال هیدروکسیل به طور غیرمستقیم طبق سازوکارهای ارائه شده در واکنش‌های ۱ تا ۸ انجام می‌شود: [۱۹]



از ناسیون کاتالیزوری یکی از روش‌های ازن‌نسیون است، که اگرچه در زمینه حذف مواد آلی با این روش تحقیقات زیادی صورت گرفته است اما مطالعات در موارد تصفیه محلول‌های رنگی محدود می‌باشد [۲۰]. لذا تجزیه فوتوکاتالیزوری یکی از موضوعاتی است که مورد توجه قرار گرفته است [۲۱].

فوتوکاتالیزورهای همچون TiO_2 در فرآیند UV/O_3 از سوی محققان مورد بررسی قرار گرفته است [۲۳، ۲۲] اما اثر فوتوکاتالیزوری اکسید روی (ZnO) در سیستم مذکور تاکنون بررسی نشده است. استفاده از ZnO به عنوان یک فوتوکاتالیزور نیمه رسانا در امر تصفیه، به واسطه بازدهی بالا، پایداری فوتوشیمیایی و همچنین طبیعت غیر سمی آن، بسیار مورد توجه بوده است.

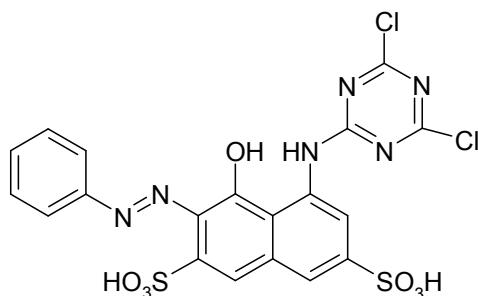
هدف اصلی این تحقیق، بررسی کاربرد فرآیند $O_3/UV/ZnO$ در تجزیه دو رنگزای راکتیو آزو ۲ و Reactive Red 120 می‌باشد. اثر عامل‌های اصلی مثل مقدار فوتوکاتالیزور، pH اولیه، غلظت اولیه ماده رنگزا و همچنین اثر نمک‌های مختلف بر میزان رنگبری مورد مطالعه قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

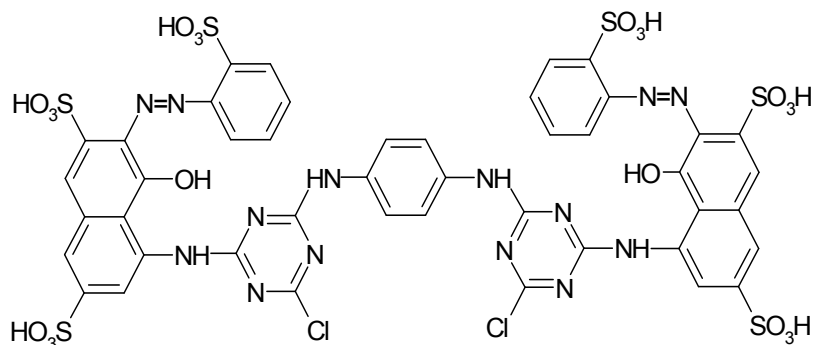
۲-۱- مواد

رنگزای راکتیو قرمز ۲ (RR2) و رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ (RR120) مورد بررسی در این تحقیق دارای ساختار آزو می‌باشند. مواد رنگزای تجاری از شرکت سبیا تهیه شده است. ساختار شیمیایی این دو ماده رنگزا در شکل ۱ ارائه شده است.

فوتوکاتالیزور اکسید روی (ZnO)، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، سدیم سولفات، سدیم کربنات و سدیم بی‌کربنات همگی با درجه خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک تهیه شد.



(الف)



(ب)

شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگزها: (الف) رنگزای راکتیو قرمز ۲ و (ب) رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰.

نمونه برداری دو بار عمل سانتریفوژ با دستگاه Hettich مدل EBA20 با شرایط ۵۰۰۰ دور در دقیقه در دمای محیط و به مدت ۵ دقیقه انجام شد. همه آزمایشها ۳ مرتبه تکرار و گزارش گردید. آزمایشات رنگبری رنگزهای RR2 و RR120 در طول موج بیشینه به ترتیب ۵۳۸ nm و ۵۳۵ nm انجام گردید.

۳- نتایج و بحث

در این تحقیق هدف اصلی بهبود رنگبری رنگزای راکتیو قرمز ۲ و رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ در سیستم ازناسیون فوتوکاتالیزوری با استفاده از فوتوکاتالیزور ZnO بود. تولید رادیکال آزاد هیدروکسیل که در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته بسیار اهمیت دارد در این روش طبق سازوکار زیر تولید می شود.

در کنار ازناسیون مستقیم ترکیبات، در حضور ZnO که تحت تأثیر پرتو فرابنفش قرار می گیرد، ازن می تواند رادیکال هیدروکسیل بیشتری تولید نماید که این کار با تولید رادیکال ازناید مطابق رابطه های ۹ و ۱۰ انجام می گیرد.



O_3^- تولید شده به سرعت با H^+ در محلول ترکیب شده و HO_3^- را

۲-۲- روش کار

pH اولیه با استفاده از دستگاه pH متر METTLER-TOLEDO مدل S47 اندازه گیری شد. میزان رنگبری از محلول رنگزا به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر دو پرتویی lambda 25 (Perkin-Elmer) بررسی شد. آزمایشات در یک فوتوراکتور سرپوشیده با حجم ۲ لیتر انجام گرفت. منبع تولید ازن، ژنراتور Ozonica series از شرکت Ozoneab Ltd بود که از اکسیژن با جریان ۰,۰۶ لیتر بر دقیقه تغذیه شد. ازن مورد نیاز از طریق لوله سیلیکونی وارد راکتور شد. منبع تولید پرتو فرابنفش بنفش یک لامپ جیوه ای ۹ وات Philips بود. آزمایشات با غلظت اولیه ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر از ماده رنگزای RR2 و ۱۵۰ میلی گرم بر لیتر از ماده رنگزای RR120 انجام شد، بجز آزمایشهایی که اثر غلظت رنگزا در آنها بررسی گردید. در این مورد غلظت در محدوده ۵۰ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر متغیر بود. حجم کلی برای محلول رنگی به کارگرفته برای هر آزمایش ۱ لیتر و مدت زمان آن ۲۰ دقیقه بود. pH اولیه برای محلول مورد آزمایش به وسیله هیدروکسید سدیم و اسید هیدروکلریک تنظیم شد. مخلوط کردن محلول در طول آزمایش به وسیله یک همزن مغناطیسی با سرعت دورانی ۱۰ دور بر دقیقه و در دمای ۲۵ °C انجام گرفت. نمونه برداری به طور متناوب در زمان های ۰ تا ۱۶ دقیقه با فواصل ۲ دقیقه صورت گرفت. بعد از هر

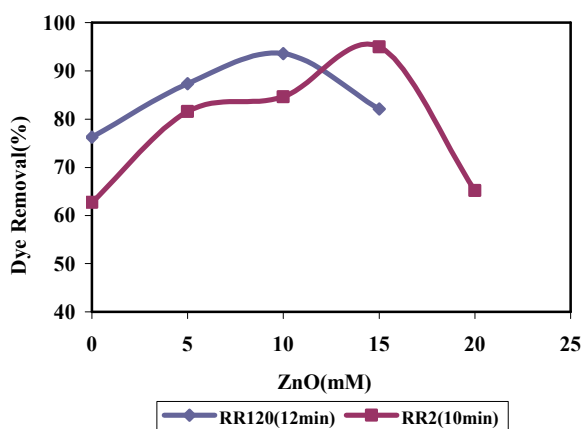
موج بیشینه کاهش یافت که این پدیده به دلیل شکسته شدن کرموفور در مولکول رنگزا بوده و پس از گذشت زمان بیشتر، کاهش در میزان جذب در محدوده فرابنفش مشاهده گردید که این فرآیند نیز به تجزیه حلقه‌های آروماتیک در ساختار رنگزا نسبت داده می‌شود. برای رنگزای RR120 هم نتایج مشابهی به دست آمد.

۳-۳-۳ اثر pH

در شرایط قلیایی تجزیه ازن و تولید رادیکال هیدروکسیل با سرعت بالاتری انجام می‌گیرد و حمله به ترکیبات آلی از طریق این رادیکال‌ها که قدرت اکسیدکنندگی بالاتری نسبت به ازن مولکولی (در شرایط اسیدی) دارند، انجام می‌گیرد [۲۴].

از سوی دیگر به واسطه رفتار آمفوتری اکثر اکسیدکننده‌های نیمه رسانا، یکی از مهم‌ترین عامل‌های مؤثر در سرعت واکنش‌هایی که در سطح ذرات نیمه رسانا اتفاق می‌افتد، pH محلول است به طوری که در مقادیر pH اسیدی ذرات فوتوکاتالیزور مورد نظر دارای بار سطحی مثبت می‌شود و رنگزای راکتیو که دارای گروه‌های عاملی منفی است به راحتی روی سطح فوتوکاتالیزور جذب شده و تجزیه فوتوکاتالیزوری سریع‌تر صورت می‌گیرد [۲].

این سری از آزمایش‌ها در محدوده pH، ۳-۹ با مقدار بهینه ۱۵ میلی‌مول بر لیتر برای RR2 و ۱۰ میلی‌مول بر لیتر برای RR120 از فوتوکاتالیزور و دبی جریان ازن ورودی ۰,۰۶ لیتر در دقیقه و با محلول ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از مواد رنگزای RR2 و RR120 انجام گرفت. نتایج در شکل ۴ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد شرایط اسیدی قوی جهت رنگبری مؤثرتر بوده است.



شکل ۴: اثر مقدار ZnO روی میزان رنگبری به وسیله فرآیند $O_3/UV/ZnO$ (FL=۰,۰۶ l/min, pH=۳, [RR2]=۱۰۰ mg/l, [RR120]=۱۵۰ mg/l, [time]_{RR2}=۱۰ min, [time]_{RR120}=۱۲ min).

تولید می‌کند که به O_2 و رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌شود (رابطه‌های ۱۱ و ۱۲).



در جریان فوتوکاتالیزوری، رادیکال هیدروکسیل به نظر می‌رسد که مسئول حمله به ترکیبات آلی باشد به طوری که OH^- می‌تواند با O_3 در رقابت با آنیلین و محیط‌های متناظر با آن واکنش دهد (رابطه ۱۳).



به علاوه O_2^- در حلقه بسته واکنش‌ها شرکت کرده که این حلقه به مصرف مداوم ازن می‌انجامد [۲۴].

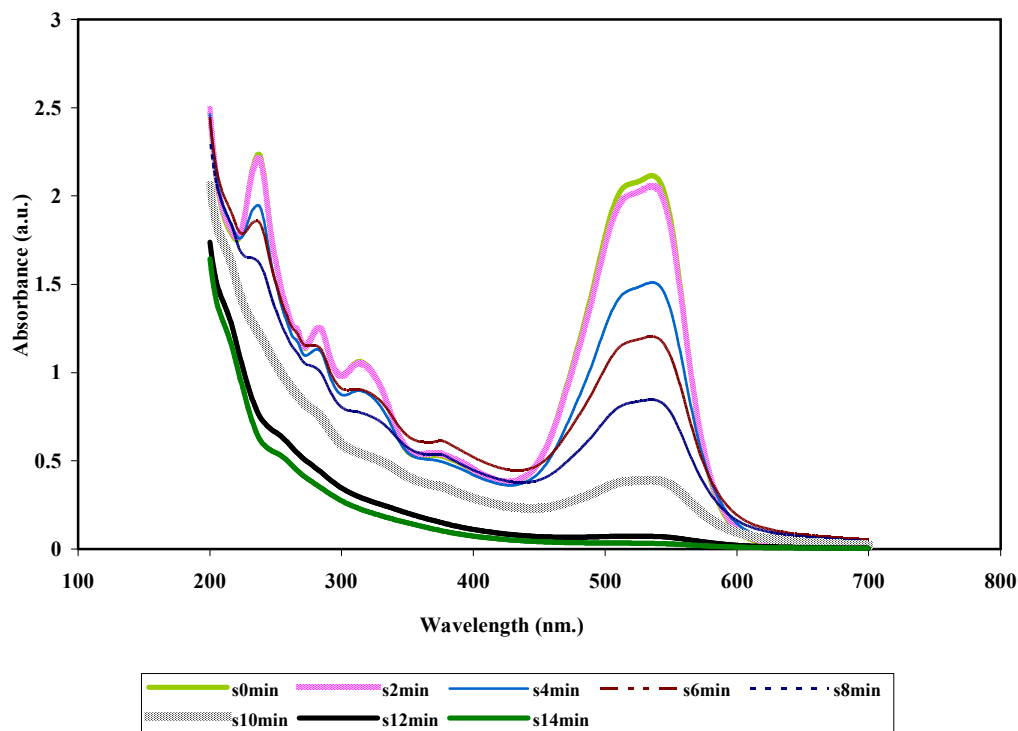
۳-۱-۳ اثر مقدار فوتوکاتالیزور

آزمایش تعیین مقدار بهینه فوتوکاتالیزور ZnO برای هریک از رنگزاهای نامبرده در pH=۳ و با جریان ازن ورودی ۰,۰۶ لیتر در دقیقه انجام شد. برای رنگزای راکتیو قرمز ۱۲۰ با غلظت ۱۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان بهینه فوتوکاتالیزور ۱۰ میلی‌مول بر لیتر تخمین زده شد. طبق نتایج به دست آمده از آزمایشات در مورد این رنگزا، تحت شرایط مزبور، میزان رنگبری بعد از ۱۲ دقیقه، از حدود ۷۶,۳٪ به حدود ۹۴٪ افزایش یافت. برای رنگزای راکتیو قرمز ۲ با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر، میزان بهینه ZnO، ۱۵ میلی‌مول بر لیتر تخمین زده شد. در این مورد، میزان رنگبری بعد از ۱۰ دقیقه از حدود ۶۲,۸٪ به ۹۵٪ بوده است (شکل ۲).

افزایش در مقدار فوتوکاتالیزور، افزایش در تعداد مکان‌های فعال در سطح فوتوکاتالیزور را باعث می‌شود که افزایش در تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید را در پی دارد. از طرف دیگر، پس از رسیدن به یک مقدار بهینه، افزایش بیشتر در مقدار فوتوکاتالیزور، نه تنها میزان رنگبری را افزایش نمی‌دهد بلکه باعث کاهش رنگبری می‌گردد. بر اساس مطالعات انجام شده [۲۵]، زمانی که همه مولکول‌های رنگزا بر روی سطح فوتوکاتالیزور جذب شدند، مقدار بیشتر فوتوکاتالیزور اثری بر روی بازدهی فرآیند نخواهد داشت. به علاوه استفاده فوتوکاتالیزور بیش از مقدار بهینه، ایجاد تیرگی در محلول کرده و از انتقال نور لامپ از میان محلول رنگ جلوگیری می‌کند در نتیجه نوعی تاخیر در روند رنگبری حاصل می‌شود [۲].

۳-۲-۳ اثر زمان

بررسی اثر زمان بر روی رنگبری در شرایط $[ZnO]_{RR120} = 10 \text{ mM}$ ، $[ZnO]_{RR2} = 15 \text{ mM}$ ، $[RR2] = 100 \text{ mg/l}$ ، $pH=3$ ، $FL=0,06 \text{ l/min}$ ، همانطور که نتایج نشان می‌دهد، با گذشت زمان ابتدا جذب در ناحیه مرئی و در طول



شکل ۳: اثر زمان روی میزان رنگبری به وسیله فرآیند $O_3/UV/ZnO$ در $[RR2] = 100 \text{ mg/l}$, $pH = 3$, $FL = 0.06 \text{ l/min}$, $[ZnO] = 15 \text{ mmol/l}$.

نمودار رنگی در نشانی www.jst.irc.ac.ir قابل دسترس است

۲۰۰-۵۰ میلی گرم بر لیتر ماده رنگزا انجام شد (شکل ۵). نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت اولیه ماده رنگزا، میزان رنگبری در مدت زمان آزمایش کاهش می یابد به طوری که از ۵۰ تا ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر مقدار بازده رنگبری از حدود ۹۹٪ برای هر دو رنگزا به حدود ۷۲٪ برای RR2 و حدود ۸۳٪ برای RR120 می رسد. در حقیقت وقتی غلظت رنگزا افزایش می یابد، میزان رنگزهای جذب شده بر روی سطح فوتوکاتالیزور افزایش می یابد و در نتیجه جذب نور توسط فوتوکاتالیزور کاهش یافته و فعالیت آن نیز کاهش می یابد [۲۶].

۳-۵- اثر نمکها

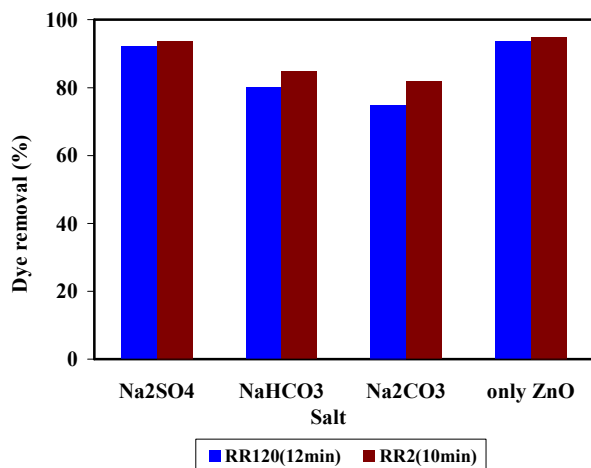
جهت بررسی اثر نمکهای معدنی همچون سدیم کربنات، سدیم بی کربنات و سدیم سولفات، آزمایشها در شرایط بهینه $(pH=3, FL=0.06 \text{ l/min}, [ZnO]_{RR2}=15 \text{ mM}, [ZnO]_{RR120}=10 \text{ mM})$ با استفاده از ۱۰ میلی مول بر لیتر از هر یک از نمکهای مزبور انجام شد (شکل ۶). نتایج نشان می دهد سدیم سولفات تأثیر چندانی بر روی رنگبری ندارد اما سدیم

به طوری که بالاترین درصد رنگبری حدود ۹۵٪ برای هر دو رنگزا در $pH=3$ اتفاق می افتد. در طی زمان ۱۰ و ۱۲ دقیقه به ترتیب برای RR2 و RR120، افزایش pH از ۳ تا ۷ باعث کاهش میزان رنگبری از ۹۵٪ تا ۸۵٪ برای RR2 و از ۹۴٪ تا ۸۱٪ برای RR120 می شود و پس از آن، افزایش pH تا ۹ باعث افزایش رنگبری تا حدود ۸۹٪ و ۸۶٪ برای RR120 و RR2 می شود.

در شرایط اسیدی سازوکار غالب براساس خواص فوتوکاتالیزوری می باشد. با افزایش pH ، نقش این سازوکار کاهش می یابد به طوری که در شرایط خنثی مقدار رنگبری کم می شود. در مرحله بعد با رسیدن به شرایط قلیایی سازوکار غالب براساس خواص از ناسیون در این شرایط می باشد به طوری که افزایش در میزان رنگبری دیده می شود.

۳-۴- اثر غلظت اولیه رنگزا

اثر غلظت های اولیه مختلف از رنگزای راکتیو قرمز ۲ و رنگزای راکتیو ۱۲۰ بر از ناسیون فوتوکاتالیزوری در شرایط بهینه $([ZnO]_{RR2}=15 \text{ mM}, [ZnO]_{RR120}=10 \text{ mM}, pH=3, FL=0.06 \text{ l/min})$ در محدوده

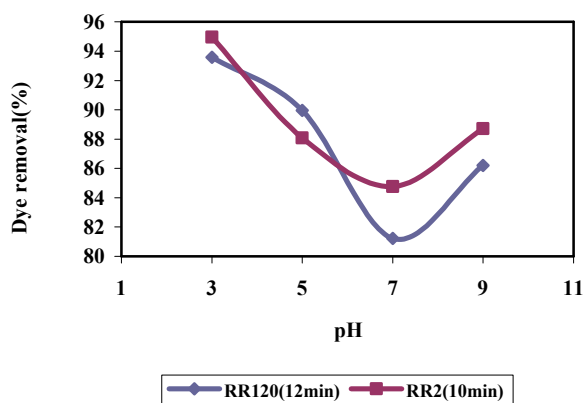


شکل ۶: اثر نمک بر میزان رنگبری به وسیله فرآیند $O_3/UV/ZnO$
 $(FL=0.06 \text{ l/min}, pH=3, [ZnO]_{RR2}=15 \text{ mM}, [ZnO]_{RR120}=10 \text{ mM},$
 $[RR2]=100 \text{ mg/l}, [RR120]=150 \text{ mg/l}, [time]_{RR2}=10 \text{ min},$
 $[time]_{RR120}=12 \text{ min}).$

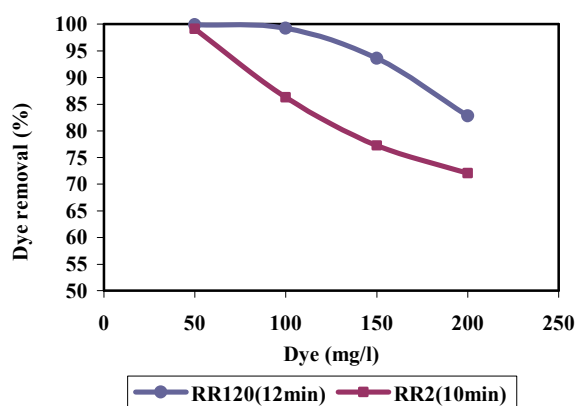
۴- نتیجه گیری

کاربرد فوتوکاتالیزور ZnO همراه با فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، جهت رنگبری دو رنگزای RR2 و RR120 بررسی شد. شرایط بهینه در این فرآیند و همچنین بررسی اثر نمک‌هایی مثل سدیم سولفات، سدیم بی‌کربنات و سدیم کربنات مورد مطالعه قرار گرفت. رنگبری RR2 در شرایط بهینه به دست آمده یعنی $0.06 \text{ L/min} =$ دبی و $[RR2]=100 \text{ mg/l}$ ، $pH=3$ ، $[ZnO]=15 \text{ mM}$ پس از ۱۴ دقیقه برابر ۹۹٫۴۴٪ برآورد شد در حالی که میزان رنگبری در فرآیند بدون فوتوکاتالیزور در همان زمان ۸۴٫۷٪ بوده است. همچنین رنگبری RR120 در شرایط بهینه به دست آمده یعنی $0.06 \text{ l/min} =$ دبی و $[RR120]=150 \text{ mg/l}$ ، $pH=3$ ، $[ZnO]=10 \text{ mM}$ پس از ۱۲ دقیقه برابر ۹۴٪ بود در حالی که میزان رنگبری در فرآیند بدون فوتوکاتالیزور در همان زمان ۷۶٪ بود. اثر نمک سدیم سولفات ناچیز بود. در صورتی که استفاده از ۱۰ میلی‌مول بر لیتر از سدیم کربنات و سدیم بی‌کربنات در محلول، میزان رنگبری را پس از ۱۴ دقیقه از ۹۹٫۴٪ به ۹۷٫۵٪ برای RR2 و از ۹۴٪ به حدود ۸۲٪ برای RR120 کاهش داد. نتایج نشان داد که فرآیند از ناسیون فوتوکاتالیزور برای رنگبری کامل رنگزاهای راکتیو فرآیند مؤثر و کارا می‌باشد.

کربنات و نیز سدیم بی‌کربنات باعث کاهش کمی میزان رنگبری شده است. به طوری که استفاده از ۱۰ میلی‌مول بر لیتر از این نمک‌ها در محلول رنگزای RR2 و بعد از ۱۲ دقیقه از ۹۴٪ به حدود ۸۲٪ برای RR120 کاهش داد. علت این پدیده این است که کربنات‌ها به نوعی رادیکال‌های هیدروکسیل موجود در محلول را احتمالاً جذب کرده و از فعالیت آنها در جهت تجزیه مولکول‌های رنگزای می‌کاهد [۲۶].



شکل ۴: اثر pH روی میزان رنگبری به وسیله فرآیند $O_3/UV/ZnO$
 $(FL=0.06 \text{ l/min}, [ZnO]_{RR2}=15 \text{ mM}, [ZnO]_{RR120}=10 \text{ mM},$
 $[RR2]=100 \text{ mg/l}, [RR120]=150 \text{ mg/l}, [time]_{RR2}=10 \text{ min},$
 $[time]_{RR120}=12 \text{ min}).$



شکل ۵: اثر غلظت رنگزای روی میزان رنگبری بوسیله فرآیند $O_3/UV/ZnO$
 $(FL=0.06 \text{ l/min}, pH=3, [ZnO]_{RR2}=15 \text{ mM}, [ZnO]_{RR120}=10 \text{ mM},$
 $[time]_{RR2}=10 \text{ min}, [time]_{RR120}=12 \text{ min}).$

۵- مراجع

1. I. Arslan-Alaton, Degradation of a commercial textile biocide with advanced oxidation processes and ozone. *J. Environ. Manage.* 82(2007), 145-154.
2. I. T. Peternel, N. Koprivanac, A. M. Loncaric Bozic, H. M.

- Kusic, Comparative study of UV/TiO_2 , UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *J. Hazard. Mater.* 148(2007), 477-484.
3. S. Khorramfar, N. M. Mahmoodi, M. Arami, K. Gharanjig.

- Dye removal from colored textile wastewater using tamarindus indica hull: Isotherm and kinetics study. *J. Color Sci. Tech.* 3(2009), 81-88.
4. N. M. Mahmoodi, K. H. Rayat-Tari, S. Borhany, M. Arami, F. Nourmohammadian. Decolorization of colored wastewater containing azo acid dye using photo-fenton process: Operational parameters and a comparative study. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 31-40.
 5. A. R. Tehrani-Bagha, N. M. Mahmoodi, M. Arami. Study of the effective parameters on decolorization of c.i. reactive black 5 wastewater by ozonation. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 67-75.
 6. M. H. Rasoulifard, N. Taheri Qazvini, E. Farhangnia, A. Heidari, S. M. M. Doust Mohamadi. Study of the effective parameters on decolorization of C.I. reactive black 5 Wastewater by Ozonation. *J. Color Sci. Tech.* 2(2008), 67-75.
 7. F. J. Rivas, M. Carbajo, F. Beltran, O. Gimeno, J. Frades, Comparison of different advanced oxidation processes (AOPs) in the presence of perovskites. *J. Hazard. Mater.* 155(2008), 407-414.
 8. C. Bradu, L. Frunza, N. Mihalche, S. M. Avramescu, M. Neat a, I. Udrea, Removal of Reactive Black 5 azo dye from aqueous solutions by catalytic oxidation using CuO/Al₂O₃ and NiO/Al₂O₃. *Appl. Catal. B. Environ.* 96(2010), 548-556.
 9. M. A. Rauf, S. Salman Ashraf, Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chem. Eng. J.* 151(2009), 10-18.
 10. F. Emami, A. R. Tehrani-Bagha, K. Gharanjig, Influence of operational parameters on the decolorization of an azo reactive dye (C.I. Reactive Red 120) by fenton process. *J. Color Sci. Technol.* 4(1389), 105-114.
 11. I. Arslan- Alatona, I. A. Balcioglu, D. W. Bahnemann, Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes. *Water Res.* 36(2002), 1143-1154.
 12. M. Ernst, F. Lurot, J. C. Schrotter, Catalytic ozonation of refractory organic model compounds in aqueous solution by aluminum oxide. *Appl. Catal. B. Environ.* 47(2004), 15-25.
 13. B. K. Hordern, M. Ziolk, J. Nawrocki, Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl. Catal. B. Environ.* 46(2003), 639-669.
 14. L. W. Lackey, R. O. Mines Jr, P. T. McCreanor, Ozonation of acid yellow 17 dye in a semi-batch bubble column. *J. Hazard. Mater.* 138(2006), 357-362.
 15. S. Song, H. Ying, Z. He, J. Chen, Mechanism of decolorization and degradation of CI Direct Red 23 by ozonation combined with sonolysis. *Chemosphere.* 66(2007), 1782-1788.
 16. M. M. Hassan, C. J. Hawkyard, Ferral-catalyzed ozonation of aqueous dyes in a bubble-column reactor. *Catal. Commun.* 3(2002), 281-286.
 17. F. Erol, T. A. Ozbelge, Catalytic ozonation with non-polar bonded alumina phases for treatment of aqueous dye solutions in a semi-batch reactor. *Chem. Eng. J.* 139(2008), 272-283.
 18. F. Zhang, A. Yediler, X. Liang, A. Kettrup, Effects of dye additives on the ozonation process and oxidation by-products: a comparative study using hydrolyzed C. I. Reactive Red 120. *Dyes Pigm.* 60(2004), 1-7.
 19. H. Selcuk, Decolorization and detoxification of textile wastewater by ozonation and coagulation processes. *Dyes Pigm.* 64(2005), 217-222.
 20. S. Pirgaltoglu, T. A. Ozbelge, Comparison of non-catalytic and catalytic ozonation processes of three different aqueous single dye solutions with respect to powder copper sulfide catalyst. *Appl. Catal. A: Gen.* 363(2009), 157-163.
 21. S. Song, L. Xu, Zh. He, H. Ying, J. Chen, X. Xiao, B. Yan, Photocatalytic degradation of C. I. Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using SrTiO₃/CeO₂ composite as the catalyst. *J. Hazard. Mater.* 152(2008), 1301-1308.
 22. Y. S. Shen, Y. Ku, Decomposition of gas-phase trichloroethane by the UV/TiO₂ process in the presence of ozone. *Chemosphere.* 46(2002), 101-107.
 23. K. P. Yu, G. W. M. Lee, Decomposition of gas-phase toluene by the combination of ozone and photocatalytic oxidation process (TiO₂/UV, TiO₂/UV/O₃, and UV/O₃). *Appl. Catal. B. Environ.* 75(2007), 29-38.
 24. T. E. Agustina, H. M. Ang, V. K. Vareek, A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 6(2005), 264-273.
 25. N. Daneshvar, D. Salari, A. R. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as alternative catalyst to TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 162(2004), 317-322.
 26. N. M. Mahmoodi, M. Arami, J. Zhang. Preparation and photocatalytic activity of immobilized composite photocatalyst (titania nanoparticle/activated carbon). *J. Alloys Compd.* 509(2011), 4754-4764.