

بررسی عوامل مؤثر بر تخریب فوتوکاتالیستی رنگزهای آزو توسط نانوذرات تیتانیم دی اکسید در محلول های آبی

مهرناز قراگوزلو^{۱*}، زهره مسگری^۲

۱- استادیار شیمی، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش

۲- دانشجوی دکتری شیمی، مؤسسه علوم و فناوری رنگ و پوشش

تاریخ دریافت: ۹۳/۰۷/۰۹ تاریخ پذیرش: ۹۳/۱۰/۱۴

پیام نگار: gharagozlou@icrc.ac.ir

چکیده

در میان اکسیدهای نیم رسانا، تیتانیم دی اکسید به دلیل پایداری شیمیایی دامنه دار، بهای مناسب و عدم سمیت، به عنوان مناسب ترین ماده برای کاربردهای فوتوکاتالیستی محیطی به کار گرفته شده است. تحقیقات گسترده نشان داده اند که شکل بلوری آناتاز فعالیت فوتوکاتالیستی بیشتری در مقایسه با شکل روتیل دارد. بازده تخریب فوتوکاتالیستی، بسته به این که نور به کار رفته نور خورشید است یا نور فرابنفش، می تواند متفاوت باشد. همچنین، در تخریب رنگزهای آزو عوامل دیگری چون pH مقدار فوتوکاتالیست، غلظت اولیه رنگزا، حضور اکسیدکننده، شدت نور و زمان تابش دهی، حضور یون های معدنی و نوع حلال مؤثرند که در این مقاله به بررسی آنها پرداخته شده است. نتایج نشان می دهند که در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی رنگزهای آزو، ترکیبات حدواسط اصلی شامل مشتقات هیدروکسیلات، آمین های آروماتیک، ترکیبات فنولیک و اسیدهای آلی اند. در این مقاله، عوامل مؤثر بر تخریب فوتوکاتالیستی رنگزهای آزو با گروه های عاملی مختلف، با بهره گیری از نانوذرات تیتانیم دی اکسید به عنوان فوتوکاتالیست در محلول های آبی تحت تابش نور خورشید و فرابنفش بررسی می شوند.

کلیدواژه ها: نانوذرات، تیتانیم دی اکسید، تخریب فوتوکاتالیستی، رنگزهای آزو.

۱. مقدمه

مواد رنگزای نساجی و سایر مواد رنگی صنعتی عمدتاً از ترکیبات آلی تشکیل شده اند که افزایش حضور آن ها در محیط زیست خطرناک است. در حدود ۱٪ تا ۲۰٪ تولید کلی مواد رنگی جهان در طی فرآیندهای رنگرزی وارد فاضلاب نساجی می شود. ورود این فاضلاب های رنگی به محیط زیست منبع آلودگی است و می تواند

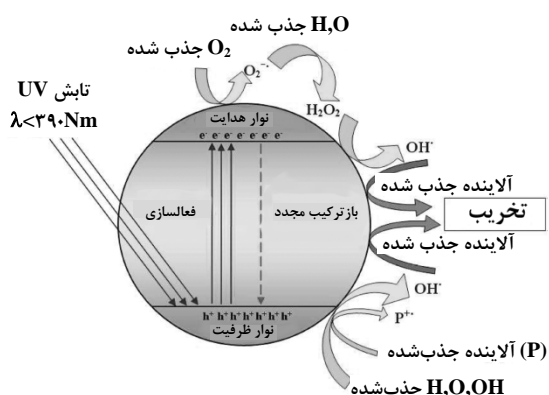
منشاء محصولات جانبی خطرناکی باشد که از طریق اکسایش، هیدرولیز، و یا واکنش های شیمیایی در فاضلاب تولید می شوند [۱-۳].

حدود ۷۰٪ مواد رنگزا (اسیدی، بازی، مستقیم، دیسپرس و پیگمنت ها) ترکیبات آزو هستند که به گروه های مونو آزو، دی آزو، تری آزو و ... تقسیم می شوند. از سوی دیگر، مواد رنگزای آزو به دلیل تولید آمین های آروماتیک سمی، برای محیط زیست

* تهران، مؤسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش، گروه پژوهشی نانومواد و نانو پوششها

ترکیبات آلی و غیر آلی موجود در فاز آبی یا گازی را تجزیه کند و برای حذف آنها از محیط، به کار گرفته شود [۹].

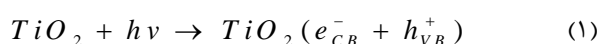
در شکل (۱)، خاصیت فتوکاتالیستی در تیتانیم دی‌اکسید را مشاهده می‌کنید. همانطور که مشاهده می‌شود، بر اثر تابش نور، جفت الکترون-حفره ایجاد می‌شود که عهده‌دار تشکیل رادیکال‌های فعال به‌منظور تخریب ترکیبات آلی‌اند. سازوکار فرایند فتوکاتالیستی تیتانیم دی‌اکسید در ادامه آورده شده است [۱۰].



شکل ۱. خاصیت فتوکاتالیستی در تیتانیم دی‌اکسید [۱۰].

۳. سازوکار اکسایش فوتوکاتالیزوری

هنگامی که تیتانیم دی‌اکسید تحت تابش نور فرابنفش با انرژی بیشتر از انرژی باندگپ ($E_g = 3/2 \text{ eV}$) قرار گیرد، الکترون از نوار رسانش به نوار ظرفیت منتقل شده و الکترون در نوار رسانش و حفره در نوار ظرفیت تشکیل می‌شود. الکترون تولید شده می‌تواند ماده رنگزا را احیا کند و یا با اکسیژن جذب شده روی سطح تیتانیا یا محلول در آب واکنش دهد و آن را به آنیون رادیکال فرا اکسید ($O_2^{\cdot-}$) احیا کند. از سوی دیگر، حفره تولید شده می‌تواند مولکول آلی R را به شکل R^+ اکسید کند و یا با OH^- یا H_2O واکنش دهد و آن‌ها را به رادیکال هیدروکسیل اکسید OH^{\cdot} تبدیل کند. گزارش شده است که این رادیکال‌ها همراه با رادیکال‌های اکسیدکننده قوی دیگر نظیر رادیکال پراکسید، عامل تخریب نوری ترکیبات آلی مانند رنگزاها هستند. بر این اساس، واکنش‌های مربوطه از این قرار است [۴]:



زبان آورند. بنابراین، تصفیه فاضلاب‌های رنگی از اهمیت زیادی برخوردار است. روش‌های فیزیکی متداول به کار رفته برای تصفیه مواد رنگی (جذب روی کربن فعال، فراصافی گذرانی، اسمز معکوس، انعقاد از طریق عامل‌های شیمیایی، تعویض یون از طریق ترکیب رزین‌های جاذب و غیره) [۵ و ۴]، تنها موفق به انتقال ترکیبات آلی از فاز آب به فاز دیگری می‌شوند که در نتیجه آلودگی ثانویه حاصل می‌شود و در این حالت اصلاح مجدد ضایعات جامد ضروری است و لذا این روش‌ها پرهزینه‌اند.

یکی از روش‌های جدید برای حذف آلاینده‌های آلی، فرایندهای اکسایش پیشرفته است که در آن رادیکال‌های هیدروکسیل برای تخریب آلاینده‌ها تولید می‌شوند. فرایندهای اکسایش پیشرفته که در آن‌ها از هیدروژن پراکسید (H_2O_2)، ازون (O_3)، تابش فرابنفش^۱ یا فراصوت^۲، فتوکاتالیست تیتانیم دی‌اکسید و معرف فنتون^۳ (ترکیبی از یون‌های آهن و H_2O_2) استفاده می‌شود، به طور گسترده‌ای بررسی شده است [۸-۶]. بررسی‌ها نشان می‌دهند که این روش‌ها به طور جداگانه و یا ترکیبی، مطالعه شده‌اند. مطالعات اخیر به خصوص به استفاده از فتوکاتالیزورها و تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی اختصاص دارند. زیرا این روش‌ها به طور کامل آلاینده‌های آلی مورد نظر را به ترکیبات معدنی تبدیل می‌کنند [۷]. تاکنون مقالاتی درخصوص فعالیت فتوکاتالیستی تیتانیم دی‌اکسید انتشار یافته‌اند [۶-۴] اما گزارشی از عوامل موثر در تخریب فتوکاتالیستی رنگزاهای آزو توسط نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید مشاهده نشده که در این مقاله به آن پرداخته می‌شود.

۲. خاصیت فوتوکاتالیزوری تیتانیم دی‌اکسید

در سال ۱۹۷۲ هنگامی که پروفیسور فوجیشیما^۴ و دانشجویش هوندا^۵ مشغول انجام آزمایش بودند، پدیده تجزیه فتوکاتالیستی آب روی الکتروود تیتانیا را کشف کردند. در دهه اخیر تیتانیم دی‌اکسید یکی از بهترین کاندیدها برای کاربردهای فتوکاتالیستی شناخته شده است. علت این امر غیرسمی بودن، ارزانی، پایداری شیمیایی و دسترسی آسان به آن در شکل‌های مختلف بلوری است. تیتانیم دی‌اکسید سیستمی فتوکاتالیستی است که می‌تواند انواع مختلف از

1. Ultraviolet
2. Ultrasonic
3. Fenton
4. Fujishima
5. Honda

۴. عوامل مؤثر در تخریب فتوکاتالیستی رنگزاهای آزو

توسط نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید

۴.۱ تاثیر pH

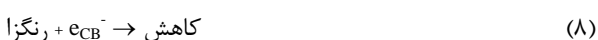
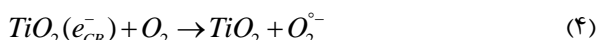
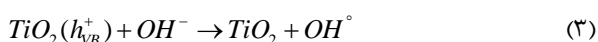
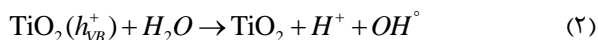
یکی از عوامل مؤثر در تخریب فتوکاتالیستی مواد رنگزای آزو توسط نانوذرات TiO_2 در محلول‌های آبی، pH محلول است. تعیین تأثیر pH بر کارایی فرایند تخریب نوری مواد رنگزا پیچیده و دلیل آن نقش چندگانه pH است [۱۱]. pH، بنابر واکنش زیر، به حالت یونش سطح فتوکاتالیست مربوط می‌شود:



همچنین، به ماهیت رنگزاهای واکنش‌دهنده و محصولات تخریب فتوکاتالیستی نظیر اسیدها و آمین‌ها بستگی دارد. در نتیجه، تغییرات pH بر جذب سطحی مولکول‌های رنگزا که مرحله مهمی برای انجام فرایند اکسایش فتوکاتالیستی به‌شمار می‌آید، تأثیر می‌گذارد. خواص اسید- باز سطوح اکسیدهای فلزی در فعالیت فتوکاتالیستی آنها تأثیر چشمگیری دارد. نقطه بار صفر نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید (دگوسا p-25) در $pH=6/8$ قرار دارد. از این‌رو سطح تیتانیوم در شرایط اسیدی ($pH < 6/8$) دارای بار مثبت و در شرایط قلیایی ($pH > 6/8$) دارای بار منفی است [۹].

از سوی دیگر، رادیکال‌های هیدروکسیل از واکنش بین یون‌های هیدروکسید و حفره‌های مثبت تشکیل می‌شوند. حفره‌های مثبت گونه‌های اکسیدکننده مهمی در pH پایین‌اند، در حالی که رادیکال‌های هیدروکسیل گونه‌های غالب در pH خنثی یا بالاتر به‌شمار می‌آیند. در محلول‌های قلیایی، یون‌های هیدروکسید در دسترس در سطح نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید، اکسید و رادیکال‌های هیدروکسیل آسانتر تولید می‌شوند، در نتیجه، کارایی فرآیند فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. نتایج مشابهی در تخریب فتوکاتالیستی رنگزاهای آزو اسیدی و تری آزین گزارش شده است [۶].

در محلول‌های قلیایی، نیروی رانشی کولمبی^۱ بین بارهای منفی سطح فتوکاتالیست و آنیون‌های هیدروکسید برقرار است که این امر



رادیکال‌های هیدروکسیل، اکسیدکننده‌های بسیار قوی‌اند و می‌توانند اکثر رنگزاهای آزو را به محصولات نهایی معدنی اکسید کنند. تحقیقات نشان داده‌اند که سهم روش‌های احیایی (رابطه (۸)) در فرایند تخریب فتوکاتالیستی همگن کمتر از روش‌های اکسایشی است [۱۰].

تیتانیوم دی‌اکسید در اندازه نانومتری یک فتوکاتالیست آرمانی است که مهمترین دلیل وجود این خاصیت در این ماده، قابلیت جذب پرتو فرابنفش است. فوتون‌های فرابنفش بسیار پرانرژی‌اند و در بیشتر موارد می‌توانند به سادگی باعث تخریب اجسام شدند. این پدیده، معمولاً از طریق شکست پیوندهای شیمیایی آنها تحقق می‌پذیرد. بنابراین، نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید با جذب پرتو فرابنفش و به واسطه خاصیت فتوکاتالیستی خود می‌توانند پوشش‌های ضد باکتری روی سطح ایجاد کنند و مانع از عبور پرتو هم شدند. این ذرات می‌توانند به تبدیل اکسیدهای نیتروژن به اکسیژن و نیتروژن و یا تجزیه مواد آلی به کربن دی‌اکسید و آب کمک کنند. این ویژگی می‌تواند تأثیر بسزایی در از بین بردن ریزاندامگانهای زیانبار و بیماری‌زا و کاهش آلودگی‌های محیطی به ویژه در شهرها و فضاهای بسته داخلی داشته باشد. تیتانیوم دی‌اکسید نانومتری به صورت نانو پودر و لایه نازک می‌تواند در انواع واکنشگرهای شیمیایی به انجام واکنش کمک کند. نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید بر سطح زیرلایه‌ای مناسبی از جمله شیشه و یا ترکیبات سیلیسی، پوشش داده می‌شوند و به‌منظور تخریب فتوکاتالیستی آلاینده‌ها در حوضچه‌های تحت تابش نور فرا بنفش، قرار می‌گیرند [۹].

1. Coulomb

محدوده مشخص غلظت فتوکاتالیست وجود دارد که مقدار بیشتر از آن نرخ فعالیت فتوکاتالیست را کاهش می‌دهد. دلیل عمده این مسئله آن است که افزایش مقدار فتوکاتالیست سبب افزایش تعداد مکان‌های فعال روی سطح فتوکاتالیست می‌شود که در نتیجه به افزایش تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید منجر می‌شود [۶].

وقتی غلظت فتوکاتالیست بیشتر از مقدار بهینه باشد، آهنگ تخریب فتوکاتالیستی کاهش می‌یابد که به دلیل جلوگیری از ورود نور توسط سوسپانسیون ایجاد شده است. علاوه بر این، افزایش غلظت فتوکاتالیست فراتر از مقدار بهینه ممکن است به انباشت نانوذرات کاتالیزور انجامد و در نتیجه قسمتی از سطح آن برای جذب فوتون غیر قابل استفاده می‌شود که این امر باعث کاهش آهنگ تخریب فتوکاتالیستی خواهد شد [۴]. تاثیر مقدار فتوکاتالیست بر تخریب فتوکاتالیستی برخی رنگزاهای آزو توسط نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید در جدول (۲) درج شده است [۱۱].

جدول ۲. اثر مقدار فتوکاتالیست بر تخریب فتوکاتالیستی

رنگزاهای آزو [۱۱]

نوع رنگزای آزو	منبع نوری	کاتالیزور	درصد تخریب	محدوده وزن کاتالیزور (g/l)	مقدار بهینه مصرف کاتالیزور (g/l)
اورنج G	ماوراء بنفش	Sn-TiO ₂	۹۹/۱	۰/۵-۱۵/۰	۱۲/۵
متیل اورنج	ماوراء بنفش	Pt-TiO ₂	۹۰/۵	۰/۵-۶/۰	۳
متیل اورنج	مرئی	Si-TiO ₂	-	۰-۱/۰	۰/۰۵۵

۳.۴ غلظت اولیه رنگزا

از لحاظ سازوکاری و کاربردی، مطالعه وابستگی سرعت واکنش تخریب فتوکاتالیستی رنگزا توسط نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید به غلظت رنگزا مهم است. باید توجه کرد سرعت تجزیه رنگزا با افزایش غلظت رنگزا افزایش می‌یابد، ولی وقتی غلظت رنگزا به مقدار زیادی افزایش یابد، سرعت کاهش می‌پذیرد. سرعت تجزیه به احتمال

می‌تواند از تشکیل رادیکال هیدروکسیل جلوگیری کند و در نتیجه کارایی فرایند فوتواکسایش کاهش می‌یابد. بررسی‌ها نشان می‌دهند که نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید در شرایط اسیدی به توده شدن گرایش دارند و در این حالت مساحت سطح در دسترس برای جذب سطحی رنگزا و جذب فوتون کاهش می‌یابد. به‌طور کلی، مقادیر بالای pH می‌تواند مانع جذب سطحی رنگزای آنیونی روی سطح دارای بار منفی فتوکاتالیست شود [۵]. در pH پایین، احیا از طریق الکترون نوار رسانش نقش مهمی در تخریب رنگزا از طریق گسستن احیایی پیوندهای آزو آن دارد.

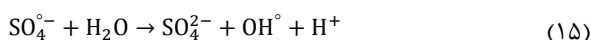
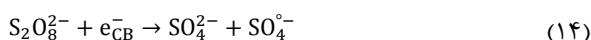
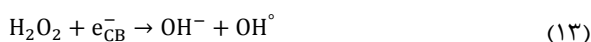
بنابراین، pH در تخریب فتوکاتالیستی فاضلاب‌های نساجی و سازوکار واکنش تخریب رنگزا، که شامل حمله رادیکال هیدروکسیل، اکسایش مستقیم به وسیله حفره مثبت و احیای مستقیم به وسیله الکترون در نوار رسانش، عامل مهمی به‌شمار می‌آید [۴]. در جدول (۱)، اثر pH بر تخریب نوری رنگزاهای آزو توسط فتوکاتالیست نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید درج شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، سرعت تخریب برخی رنگزاهای آزو با کاهش pH افزایش می‌یابد [۱۱].

جدول ۱. اثر pH بر تخریب فتوکاتالیستی رنگزاهای آزو [۱۱]

نوع رنگزای آزو	منبع نوری	فتوکاتالیست	محدوده pH	مناسب‌ترین pH
اورنج G	ماوراء بنفش	Sn-TiO ₂	۱/۰-۱۲/۰	۲/۰
متیل اورنج	ماوراء بنفش	Pt-TiO ₂	۲/۵-۱۱/۰	۲/۵
اورنج G	مرئی	N-TiO ₂	۱/۵-۶/۵	۲/۰
اسید رد B	ماوراء بنفش	Ce-TiO ₂	۱/۵-۷/۰	۱/۵
اورنج II	خورشیدی	Zn-TiO ₂	۳/۰-۱۰/۰	۳/۰

۲.۴ مقدار فتوکاتالیست

تحقیقات نشان می‌دهد که در محلول‌های آبی رنگزاهای آزو، آهنگ اولیه تخریب با غلظت فتوکاتالیست تناسب مستقیم دارد. همچنین، مشاهده شده است که برای تخریب فتوکاتالیستی هر آلایندگی خاص،



افزودن اکساینده، سرعت واکنش را نسبت به واکنش‌های در حضور اکسیژن کافی یا بدون اکساینده، افزایش می‌دهد، زیرا فاز محلول به دلیل مصرف اکسیژن و انتقال جرم کم اکسیژن، دچار کمبود اکسیژن می‌شود. از سوی دیگر، فعالیت فوتوکاتالیستی با افزایش مقادیر بسیار زیاد آب اکسیژنه به دلیل فعالیت زیاد و مصرف حفره‌های نوار ظرفیت و OH° از طریق واکنش‌های (۱۶) تا (۱۸)، کاهش می‌یابد. همچنین، واکنش‌های رادیکال-رادیکال در رقابت با واکنش‌های فوتوکاتالیستی هستند [۴].



۴.۵ شدت نور و زمان تابش

تأثیر شدت نور بر فعالیت فوتوکاتالیستی مواد رنگزای آزو توسط نانوذرات TiO_2 به صورت زیر است [۵-۳]:

۱- در شدت نور کم ($0-20 \text{ mW/cm}^2$) سرعت متناسب با

افزایش شدت نور به‌طور خطی افزایش می‌یابد (مرتبه اول).

۲- در شدت نور متوسط، بیش از یک مقدار خاص

(25 mW/cm^2)، سرعت متناسب با ریشه دوم شدت نور

رابطه دارد (مرتبه نیم).

۳- در شدت نور بالا، سرعت مستقل از شدت نور است.

در شدت نور کم، واکنش تشکیل الکترون - حفره غالب و

ترکیب مجدد الکترون - حفره چشم‌پوشیدنی است. در حالی که در

شدت نور بالا، جداسازی زوج الکترون - حفره با ترکیب مجدد آن‌ها

رقابت می‌کند و در نتیجه اثر بر سرعت واکنش را کم می‌کند.

از آنجا که واکنش تخریب فوتوکاتالیستی از رابطه سرعت شبه

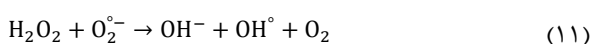
تشکیل رادیکال OH° در سطح فتوکاتالیست و احتمال واکنش رادیکال OH° با مولکول رنگزا بستگی دارد [۵].

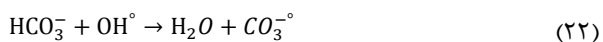
با افزایش غلظت اولیه رنگزا، احتمال واکنش بین مولکول رنگزا و گونه‌های اکسید کننده نیز افزایش می‌یابد و باعث افزایش سرعت تخریب رنگزا می‌شود. در غلظت‌های زیاد رنگزا، از آنجا که مکان‌های فعال فتوکاتالیست به وسیله یون‌های رنگزا پوشیده می‌شود، تولید رادیکال‌های OH° در سطح فتوکاتالیست کاهش می‌یابد. دلیل دیگر، اثر جذب کنندگی تابش فرابنفش توسط ماده رنگزاست. در غلظت زیاد رنگزا، مقدار چشمگیری از تابش فرابنفش ممکن است به وسیله مولکول‌های رنگزا جذب شود و مقدار تابشی که در اختیار نانوذرات فتوکاتالیست قرار می‌گیرد کاهش یابد و در نتیجه به دلیل کاهش غلظت رادیکال‌های OH° و $\text{O}_2^{\cdot-}$ ، کارایی واکنش تخریب فوتوکاتالیستی کاهش می‌یابد [۱۱].

۴.۴ اکساینده

بنابر گزارش‌های نتیجه بررسی‌ها، عوامل اکساینده بر تخریب فوتوکاتالیستی مواد رنگزا توسط نانوذرات TiO_2 تأثیر زیادی دارند. موادی چون هیدروژن پراکسید، آلومینیم پرسولفات و پتاسیم برومات دارای تأثیر منحصر به فردی بر تخریب فوتوکاتالیستی رنگزاهای مختلف در حضور نانوذرات TiO_2 و تابش نور فرابنفش‌اند. وجود اکسیژن برای ربایش الکترون در واکنش فوتوکاتالیستی ضروری است، از این‌رو، مقدار اکسیژن ورودی به سیستم حائز اهمیت است. جریان هوا (اکسیژن) به سیستم فوتوکاتالیستی باید تنظیم شود زیرا جریان کم اکسیژن بر فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی اثر معکوس می‌گذارد [۴].

اضافه کردن H_2O_2 و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ برای اکسایش فتوکاتالیستی مواد رنگزای مختلف به خصوص مواد رنگزای آزو در حضور نانوذرات TiO_2 مفید است. رادیکال‌های (OH° و $\text{SO}_4^{\cdot-}$) حاصل از این اکساینده‌ها در واکنش با الکترون‌های تولید شده ناشی از تابش نور دارای دو اثرند: یکی اکساینده قوی و دیگری رباینده الکترون. در نتیجه، بنابر واکنش‌های (۱۱) تا (۱۵)، از تشکیل زوج الکترون - حفره در سطح نیم‌رسانا جلوگیری می‌کنند [۱۲].





هرچند ممکن است واکنش پذیری این رادیکالها چشمگیر باشد، اما فعالیت آن‌ها به اندازه حفره و OH° نیست. به نظر می‌رسد که اثر بازدارندگی مشاهده شده به علت جذب سطحی قوی آنیون‌ها روی سطح تیتانیا باشد. درک تاثیرات کندکنندگی عوامل مختلف نه تنها به ارزیابی امکان کاربرد اکسایش فوتوکاتالیستی برای تصفیه فاضلاب کمک می‌کند، بلکه سبب طراحی اکسایش فوتوکاتالیستی موثر نیز می‌شود [۱۰].

اثر یون‌های فلزی (Cu^{2+} ، Zn^{2+} ، Fe^{3+} ، Al^{3+} و Cd^{2+}) بر تخریب نوری رنگزاهای غیر آزو توسط نانوذرات TiO_2 تحت نور مرئی بررسی شده است. نتایج نشان می‌دهند که یون‌های Cu^{2+} و Fe^{3+} با تغییر مسیر انتقال الکترون و حفره تحت تابش نور مرئی بر تخریب رنگزاهای اثر چشمگیری دارند. افزایش یون‌های Cu^{2+} و Fe^{3+} سبب کاهش فرایند احیای O_2 توسط الکترون‌های تراز رسانش می‌شود و از تشکیل انواع اکسیژن‌های فعال (OH° ، $\text{OOH}^\circ/\text{O}_2^\circ$) جلوگیری می‌کند و تخریب نوری رنگزاهای تحت تابش نور مرئی را مقدر می‌کند. درحالی‌که، یون‌های فلزی دیگر مانند Zn^{2+} ، Al^{3+} و Cd^{2+} از طریق جذب رنگزاهای روی تخریب نوری آن‌ها اثر می‌گذارند [۱۱].

۵. معدنی شدن رنگزاهای

در فرایند تجزیه فوتوکاتالیستی رنگزاهای آزو، پیوندهای آزو ($\text{N}=\text{N}$) دستخوش حمله قرار می‌گیرند [۱۴]. آمین‌های آروماتیک یا ترکیبات فنولی به عنوان حد واسطه‌های آروماتیکی شناسایی شده‌اند. تشکیل مشتقات آمینوبنزن سولفونات نشان می‌دهد که شکستن احیایی گروه آزو قبل از گشوده شدن حلقه آروماتیک صورت می‌گیرد. تشکیل آمین‌های آروماتیک بر اثر احیای هوازی رنگزاهای آزو صورت می‌گیرد. اسیدهای آلی مختلفی نیز به عنوان حد واسطه‌های آروماتیک مشاهده شدند. مشتقات اسیدهای فرمیک و استیک و اسیدهای آلی دیگر شامل اسیدهای اگزالیک، گلیکولیک، گلی اگزالیک و مالونیک. این اسیدها به دنبال باز شدن حلقه‌های آروماتیک و نفتالینی در اثر مراحل اکسایش متوالی اسیدهایی با وزن

مرتبه اول پیروی می‌کند، عموماً سرعت واکنش با افزایش زمان تابش کاهش می‌یابد. به علاوه، با افزایش زمان تابش بین واکنشگر و محصولات واسطه، برای تخریب رقابتی پیش می‌آید. سرعت آهسته تخریب فوتوکاتالیستی رنگزا بعد از محدوده زمانی خاص ناشی از عوامل زیر است:

۱- تبدیل شدن آهسته نیتروژن‌های ماده رنگزای آلی به ترکیبات نیتروژنی اکسید شده معدنی؛

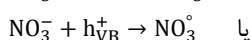
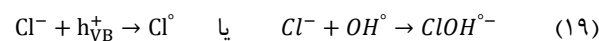
۲- واکنش آهسته ترکیبات آلیفاتیک زنجیره کوتاه با رادیکال‌های OH° ؛

۳- نافع شدن مکان‌های فعال فوتوکاتالیست بر اثر رسوب زیاد محصولات جانبی (کربن و ...).

۴. ۶ یون‌های معدنی و حلال

وجود یون‌های معدنی محلول در فاضلاب‌های صنعتی حاوی ترکیبات رنگزای آلی نسبتاً متداول است. این مواد ممکن است برای جذب سطحی روی مکان‌های فعال موجود در سطح نانوذرات تیتانیا رقابت یا فوتوکاتالیست را نفعال کنند. در نتیجه، سرعت تخریب فوتوکاتالیستی رنگزاهای مورد نظر کاهش می‌یابد. از سوی دیگر، ممکن است این ترکیبات به عنوان جاذب نور عمل کنند و کارایی دریافت نور توسط فوتوکاتالیست را کاهش دهند [۴].

حلال‌های مختلف مانند استونیتریل و اتانول حتی در غلظت کم بر تخریب فوتوکاتالیستی رنگزاهای توسط نانوذرات TiO_2 اثر بازدارندگی دارند و این امر در مورد فنول و ترکیبات آروماتیک نیز صادق است. آثار بازدارندگی آنیون‌ها را می‌توان به واکنش حفره‌های مثبت و رادیکال هیدروکسیل با آنیون‌ها مرتبط دانست. احتمالاً آنیون‌های جذب سطحی شده برای دریافت گونه‌های کساینده نوری روی سطح با ماده رنگزا رقابت و از تخریب فوتوکاتالیستی رنگزاهای جلوگیری می‌کنند. همچنین، احتمال تشکیل آنیون رادیکال‌های معدنی مانند Cl° و NO_3° تحت این شرایط وجود دارد [۱۳].



تأثیر چشمگیری دارد. در این راستا، رنگزاهای مونو آزو آسانتر از رنگزاهای دی آزو اکسید می‌شوند که آن‌ها نیز به نوبه خود آسانتر از رنگزاهای تری آزو اکسید می‌شوند، به شرطی که گروه‌های مشابهی داشته باشند. رنگزاهای نوع β - نفتیل سریع‌تر از N,N - دی متیل آنیلین تجزیه می‌شوند و رنگزاهای حاوی گروه سولفونیک سریع‌تر از رنگزاهای حاوی گروه کربوکسیلیک تجزیه می‌شوند [۴].

۶. نتیجه‌گیری کلی

حدود ۷۰٪ رنگزاهای آلی شامل اسیدی، بازی، مستقیم، پاشنده و رنگدانه‌ها از ترکیبات آزو هستند که به گروه‌های مونو آزو، دی آزو، تری آزو و گروه‌های دیگر تقسیم می‌شوند. مواد رنگزای آزو به دلیل تولید آمین‌های آروماتیک سمی برای محیط زیست زیانبارند. بنابراین، تخریب فوتوکاتالیستی فاضلاب‌های رنگی از اهمیت زیادی برخوردار است. در این میان، تخریب فوتوکاتالیستی رنگزاهای آزو با گروه‌های عاملی مختلف و با استفاده از نانوذرات TiO_2 به عنوان فوتوکاتالیست در محلول آبی تحت تابش نور خورشید و فرابنفش بررسی شد. تخریب فوتوکاتالیستی رنگزاهای آزو توسط نانوذرات TiO_2 وابسته به پارامترهای مختلف مانند: pH، مقدار فوتوکاتالیست، غلظت اولیه رنگزا، حضور اکساینده، تأثیر شدت نور و زمان تابش و حضور یون‌های معدنی و حلال است. حدواسط‌های اصلی در فرایند تخریب فوتوکاتالیستی مشتقات هیدروکسیلات، ترکیبات آمین‌های آروماتیک، ترکیبات فنولیک و اسیدهای آلی است.

۷. سپاسگزاری

از پشتیبانی موسسه پژوهشی علوم و فناوری رنگ و پوشش قدردانی می‌شود.

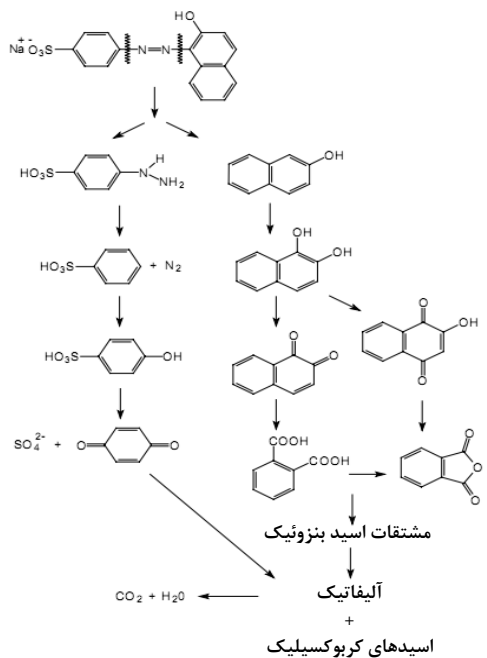
مراجع

- [1] Zollinger, H., "Color Chemistry: Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments" 2nd reviseded, VCH, New York, (1991).
- [2] Bianco-Prevot, A., Baiocchi, C., Brussino, M. C., Pramauro, E., Savarino, P., Augugliaro, V., Marci, G., Palmisano, L., "Photocatalytic degradation of Acid Blue 80 in aqueous solutions containing TiO_2 suspensions" Environ. Sci. Technol. 35, 971-976 (2001).

مولکولی پایین‌تر تشکیل می‌دهند و در نهایت به آزاد شدن CO_2 منجر می‌شود. تشکیل CO_2 از طریق دکربوکسیلاسیون اسیدهای کربوکسیلیک بر طبق واکنش (۲۵) صورت می‌گیرد.



در شکل (۲) محصولات جانبی حاصل از تخریب فوتوکاتالیستی اسید اورانژ ۷ توسط نانوذرات TiO_2 را مشاهده می‌کنید [۱۵].



شکل ۲. محصولات حاصل از تخریب فوتوکاتالیستی اسید اورانژ ۷ [۱۵].

همان‌طور که مشاهده می‌شود، در مرحله اول تخریب، پیوند کربن-نیتروژن شکسته می‌شود و حلقه‌های نفتالنی و بنزنی حاصل می‌شوند. این ترکیبات در مراحل بعدی به مشتقات کربوکسیلیک اسیدی شکسته می‌شوند. در نهایت، کربوکسیلیک اسیدهای حاصل به مولکولهای آب و کربن دی اکسید تخریب می‌شوند. نیتروژن‌های روی حلقه نیز پس از شکستن به صورت گاز N_2 از محیط خارج می‌شوند. بنابراین، با گذشت زمان تابش محصولات واسطه سمی شکسته و در نهایت محصولات غیرسمی و محصولات با سمیت کمتر تشکیل می‌شود.

ترکیب شیمیایی ماده رنگزا هم بر تخریب فوتوکاتالیستی آن

- [3] Neppolian, B., Choi, H. C., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Murugesan, V., "Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4" *Chemosphere*. 46, 1173–1181 (2002).
- [4] Konstantinou, I. K., Albanis, T. A., "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations" *Appl. Catal. B: Environ.* 49, 1–14 (2004).
- [5] Tang, W. Z., An, H., "UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions" *Chemosphere* 31, 4158–4170 (1995).
- [6] Slokar, Y. M., Marechal, A. M. L., "Methods of decoloration of textile wastewaters" *Dyes Pigm.* 37, 335–356 (1998).
- [7] Kuo, W. G., "Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent" *Water Res.* 26, 881–886 (1992).
- [8] Ince, N. H., Gonenc, D. T., "Treatability of a textile azo dye by UV/H₂O₂" *Environ. Technol.* 18, 179-182 (1997).
- [9] م. قمصری، مجموعه مقالات سمینار و هم‌اندیشی فوتوکاتالیست‌های نانوساختار، فناوری و کاربرد، ۵، ۳-۱ (۱۳۸۴).
- [10] Bhava, R., MSc thesis, "Synthesis and photocatalysis study of brookit phase titanium dioxide nanoparticles" *Clemson University*, 1-28 (2007).
- [11] Akpan, U. G., Hameed, B. H., "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts" *J. Hazard. Mater.* 10, 1-10 (2009).
- [12] Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A., "Photoinduced reactivity of titanium dioxide" *Solid State Chem.* 32, 33–177 (2004).
- [13] Abdullah, M., Low, G. K. C., Matthews, R. W., "Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide" *J. Phys. Chem.* 94, 6820-6825 (1990).
- [14] Zhang, F., Zhao, J., Shen, T., Hidaka, H., Pelizzetti, E., Serpone, N., "TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation" *Appl. Catal. B: Environ.* 15, 147-156 (1998).
- [15] Galindo, C., Jacques, P., Kalt, A., "Photooxidation of the phenylazonaphthol AO20 on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations" *Chemosphere*. 45, 997-1005 (2001).