

Research Article



DOI: 10.22034/IJCHE.2021.288245.1117



DOR: 20.1001.1.17355400.1401.21.122.1.5



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

Experimental Study of Photocatalytic Degradation of Basic Red 46 Azo Dye using Response Surface Methodology

Z. Rashidi¹, H. Masoumi², H. Ghanad Zadeh Gilani^{3*}

1- M. Sc. in Chemical Engineering, University Of Guilan

2- Ph. D. in Chemical Engineering, University Of Guilan

3- Professor of Chemical Engineering, University Of Guilan

E-mail: hggilani@gmail.com

Abstract

In this research, the efficiency of the photocatalytic process of zinc oxide nanoparticles in removing Basic Red 46 azo dye from the aqueous solution has been investigated in a batch system, exposed to UV light with a power of 15 W. Also, the number of samples and data analysis were predicted using design expert software. According to the results, with increasing the initial concentration of the dye solution, the percentage of photocatalytic degradation decreases, and with enhancing the catalyst concentration to an optimal value equal to 1 g/L, the removal efficiency of the dye increases. In addition, the percentage of dye removal is directly related to the duration of radiation. According to the analysis of the results in the design expert software, the maximum removal of the Basic Red 46 azo dye was obtained at pH =11 and the contaminant concentration was 45 mg/L with an amount of 0.61 g/L of zinc oxide as catalyst in 86 minutes.

Received: 28 May 2021

Accepted: 26 September 2021

Page Number: 7-23

Keywords:

Photocatalytic Process,
Basic Red 46 Azo Dye,
Dye Degradation,
Zinc Oxide,
Response Surface
Methodology

Please Cite this Article Using:

Rashidi, Z., Masoumi, H., Ghanad Zadeh Gilani, H., "Experimental Study of Photocatalytic Degradation of Basic Red 46 Azo Dye using Response Surface Methodology", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 21, No. 122, pp. 7-23, In Persian, (2022).



بررسی تجربی تجزیه فتوکاتالیستی رنگ آزو قرمز بازیک ۴۶ با استفاده از روش سطح پاسخ

زهرا رشیدی^۱، حدیثه معصومی^۲، حسین قنادزاده گیلانی^{۳*}

۱- کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان

۲- دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان

۳- استاد مهندسی شیمی، دانشگاه گیلان

پیام نگار: hggilani@gmail.com

چکیده

در این پژوهش، کارایی فرایند فتوکاتالیستی نانوذره‌های اکسید روی در حذف رنگ آزو قرمز بازیک ۴۶ از محیط آبی در یک سیستم ناپیوسته، در معرض تابش نور فرابنفش با توان ۱۵ وات بررسی شد. هم‌چنین، تعداد نمونه‌ها و بررسی نتایج به کمک روش سطح پاسخ پیش‌بینی شد. در این تحقیق پساب مصنوعی با پنج غلظت مختلف رنگ قرمز بازیک ۴۶ (۵، ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ میلی‌گرم بر دقیقه) تهیه و اثر پنج سطح مختلف pH (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) با مقادیر غلظت متفاوت (۰/۱، ۰/۴، ۰/۷، ۱ و ۱/۵ میلی‌گرم بر دقیقه) از کاتالیست اکسید روی در مدت‌زمان‌های (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ دقیقه) طی فرایند تجزیه فتوکاتالیستی آزمایش شد و تأثیر غلظت ماده رنگ‌زا، مقدار کاتالیست مصرفی، اثر pH و مدت‌زمان تابش در حذف رنگ قرمز بازیک ۴۶ از محیط آبی بررسی شد. با توجه به نتایج، با افزایش غلظت اولیه محلول رنگ، درصد تخریب فتوکاتالیستی کاهش یافت و با افزایش غلظت کاتالیست تا مقدار بهینه- معادل با ۱ گرم بر لیتر- راندمان حذف رنگ قرمز بازیک ۴۶ افزایش پیدا کرد. افزون بر این، درصد حذف رنگ‌زا با مدت‌زمان تابش پرتو رابطه مستقیم داشت. با توجه به تحلیل نتایج در نرم‌افزار طراحی آزمایش، بیش‌ترین حذف رنگ آزو قرمز بازیک ۴۶ در pH=۱۱ و غلظت آلاینده ۴۵ میلی‌گرم بر دقیقه با مقدار ۰/۶۱ گرم بر لیتر از کاتالیست اکسید روی در مدت‌زمان ۸۶ دقیقه به دست آمد.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۳/۰۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۷/۰۴

شماره صفحات: ۷ تا ۲۳

کلیدواژه‌ها:

فرایند فتوکاتالیستی،

رنگ آزو قرمز بازیک ۴۶،

تجزیه رنگ‌زا،

روی اکسید،

روش سطح پاسخ

* رشت، دانشگاه گیلان، دانشکده فنی

استناد به مقاله:

رشیدی، ز.، معصومی، ح.، قنادزاده گیلانی، ح.، "بررسی تجربی تجزیه فتوکاتالیستی رنگ آزو قرمز بازیک ۴۶ با استفاده از روش سطح پاسخ"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست و یکم، شماره ۱۲۲، صص. ۷-۲۳ (۱۴۰۱).

آب ماده‌ای است که بیش‌ترین سطح از زمین را احاطه کرده و برای حیات موجودات زنده ضروری است [۱ و ۲]. مقدار توزیع آب در جهان ۱,۴۰۰,۰۰۰,۰۰۰ کیلومتر مکعب برآورد شده است که ۹۷٪ آن در دریاها و اقیانوس‌هاست؛ درحالی‌که آب شیرین سهم ناچیزی از این مقدار (حدود ۰.۳٪) را دارد [۳]. در حال حاضر، تصفیهٔ پساب‌های شهرها و صنایع مختلف امری حیاتی است [۴ و ۵]. رنگانه‌ها از جمله خطرناک‌ترین مواد برای طبیعت هستند که در صنایع نساجی، چرم‌سازی، لوازم‌آرایی، کاغذ، چاپ، پلاستیک و داروسازی به کار می‌روند [۶]. در میان صنایع مختلف، صنعت نساجی بیش‌ترین مصرف‌کنندهٔ رنگ‌هاست. نتایج نشان می‌دهد که حدود ۲۵-۱۰٪ از رنگ‌های مورد استفاده در کارخانه‌های نساجی در طی فرایند رنگ‌ریزی تولید و بین ۲ تا ۲۰٪ به‌عنوان پساب آبی یک‌راست در محیط‌های مختلف تخلیه می‌شود. فرایندهای تولیدی نساجی پساب‌های رنگی با درجهٔ سمیت بسیار بالا ایجاد می‌کنند [۷]. اغلب در ساختار مواد رنگ‌زا یک یا چند حلقهٔ بنزنی سمی وجود دارد که آسیب‌های جبران‌ناپذیری به طبیعت می‌زند. رنگانه‌ها در مقادیر جزئی نیز باعث کدورت آب و در نتیجه کاهش فعالیت‌های فتوسنتزی^۱ می‌شوند. در بین انواع مختلف رنگ‌ها، ترکیبات آزوئیک به‌طور گسترده در صنعت به کار می‌روند [۸]. این گروه از رنگ‌ها وسیع‌ترین و مهم‌ترین گروه رنگ‌ها هستند که اصلی‌ترین ویژگی آن‌ها داشتن یک یا چند گروه آزو ($R_1 - N = N - R_2$) و حلقه‌های آروماتیک در ساختار شیمیایی است. گروه گسترده‌ای از رنگ‌ها مانند زرد، قرمز، نارنجی، آبی، سبز، بنفش و سیاه را می‌توان با استفاده از رنگ‌های آزو تولید کرد [۹ و ۱۰]. این رنگ به‌شدت سمی است و برای موجودات زنده و انسان مضر است. برای تصفیهٔ خروجی‌های رنگ‌زا فناوری‌های مختلفی پیشنهاد شده است از جمله: فناوری‌های زیستی [۱۰]، انعقادسازی [۱۱]، جذب سطحی [۱۲]، فرایندهای غشایی و اکسایش پیشرفته، که هر کدام برتری‌ها و کاستی‌هایی دارند [۱۳]. پساب‌های رنگی اغلب سمی و مقاوم به تجزیهٔ زیستی در طبیعت‌اند، لذا استفاده از فناوری‌های

1. Photosynthesis

زیستی به‌علت طبیعت حلقوی و پایدار رنگ، مناسب نیست و بقیهٔ روش‌های جداسازی مانند جذب سطحی، انعقاد و لخته‌سازی نیز به‌علت ایجاد لجن با مقادیر بالای رنگ، فناوری‌های مطلوبی برای تصفیهٔ این پساب‌ها نیستند؛ زیرا دفع نامناسب این پسماندها مشکلات زیست‌محیطی جدی در پی دارد. بنابراین باید به‌دنبال روش مناسب برای حذف و کاهش این رنگ‌ها بود. به‌کارگیری روش‌هایی که باعث جداسازی رنگانه‌ها می‌شوند، می‌تواند گزینه‌ای مناسب برای حذف این نوع آلاینده‌ها باشد. فناوری اکسایش پیشرفته یکی از فناوری‌های مطلوبی است که این دسته از پساب‌ها را حذف می‌کند. ویژگی عمدهٔ فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOPs) این است که در دما و فشار محیط انجام‌پذیرند. این فرایندها سازگار با محیط زیست‌اند و مانند فرایند انعقاد و جذب آلاینده‌ها را از یک فاز به فاز دیگر منتقل و هم‌چنین لجن تولید نمی‌کنند. با استفاده از این روش می‌توان پساب‌هایی را که قابل تجزیهٔ زیستی نیستند تجزیه کرد. علاوه بر این، هزینهٔ عملیاتی این روش پایین است و فرایند ساده‌ای برای تصفیهٔ پساب دارد. اغلب این فرایندها به تولید گونه‌های رادیکالی که به‌طور عمده رادیکال هیدروکسیل است، مربوط می‌شود. رادیکال هیدروکسیل یک عامل اکسیدکنندهٔ قوی محسوب می‌شود که قادر است با مواد آلی واکنش دهد و باعث بازشدن حلقه‌های آن‌ها شود. AOPs شامل کلیهٔ فرایندهای کاتالیزوری و غیرکاتالیزوری است که از ظرفیت اکسایش بالای رادیکال هیدروکسیل (OH) بهره می‌برند و از نظر تولید این رادیکال با یکدیگر تفاوت دارند. این فرایندها بیشتر بر اساس تولید «درجا» رادیکال هیدروکسیل است که به‌سرعت با اکثر ترکیبات آلی - به‌استثنای آلکان‌های کلردار شده - واکنش نشان می‌دهد. واکنش‌های فتوشیمیایی در نتیجهٔ واکنش بین فتون‌های نور و ملکول‌های مواد موجود در آب با حضور یا بدون حضور کاتالیست و از راه تشکیل رادیکال آزاد عمل می‌کنند. پرتو ماورای بنفش به‌صورت مجزا و ترکیبی با پراکسید هیدروژن، دی‌اکسید تیتانیوم، معرف فتون، آزون و سایر کاتالیست‌های جامد برای حذف رنگ استفاده شده است. از میان فرایندهای اکسایش پیشرفته، فتوکاتالیز نیمه‌رسانا به‌عنوان یک فناوری مهم پدیدار شده است که می‌تواند

بیشتر آلاینده‌های آلی را به سمت معدنی شدن کامل سوق دهد. تخریب فوتوکاتالیستی، یک فناوری سبز و پاک در روند تصفیهٔ پساب است؛ برخلاف روش‌های معمول تصفیه که آلاینده‌ها یا از هم جدا یا از فازی به فاز دیگر منتقل می‌شوند، در تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها به‌طور مستقیم با استفاده از نیمه‌رساناها تحت تابش نور، به مواد کم‌خطر یا بی‌خطر نظیر دی‌اکسید کربن و آب تبدیل می‌شوند. فناوری اکسایش فوتوکاتالیستی برتری‌هایی مانند محدودهٔ وسیع کاربرد، بازده بالا، ذخیرهٔ انرژی و هزینهٔ اجرایی پایین دارد و هم‌چنین فاقد آلودگی ثانویه‌ای است. توجه به این فرایند رو به افزایش است؛ چون این فرایند تحت شرایط محیط، از اتمسفر هوا به‌عنوان اکسنده استفاده می‌کند. فتوکاتالیست‌های نانو ساختار با خواص آب‌دوستی و قدرت کاتالیستی زیاد به‌دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا، یکی از فناوری‌های مهم در کنترل آلودگی‌های زیست‌محیطی هستند. نانوفتوکاتالیست در اثر تابش نور و انجام انتقالات الکترونی منجر به بروز یک واکنش شیمیایی می‌شود و خود ماده هیچ تغییری نمی‌کند. نانوفتوکاتالیست‌ها به‌طور مستقیم در واکنش‌های اکسایش و کاهش دخالت ندارند و فقط شرایط مورد نیاز برای انجام واکنش‌ها را فراهم می‌کنند. وقتی ابعاد مواد، در محدودهٔ نانو باشد، به‌علت زیادبودن سطح تماس، عمل فتوکاتالیست در زمان بسیار کوتاه و با قدرت بیشتری انجام می‌گیرد. موادی از قبیل دی‌اکسید تیتانیم، اکسید روی، اکسید آهن، اکسید تنگستن و کادمیوم سولفید به‌عنوان فوتوکاتالیست استفاده شده‌اند. در میان این نیمه‌رساناها، اکسید روی به‌دلیل فعالیت فتوکاتالیستی بالا، ماهیت غیرسمی، پایداری مکانیکی و شیمیایی عالی، دسترسی آسان و هم‌چنین ایمن برای محیط زیست به‌طور گسترده به‌عنوان فتوکاتالیست به کار می‌روند. اکسید روی یکی از مهم‌ترین نیمه‌رساناهای گروه II-IV است. اکسید روی یک نیمه‌رسانای نوع n با یک انرژی باند گپ مستقیم $3/3\text{eV}$ و انرژی برانگیختگی بزرگ 60 meV است. اکسید روی پودری سفیدرنگ با دانه‌بندی بسیار ریز و وزن مخصوص $5/6$ ، دارای بلوری ۶ وجهی است که در آب نامحلول است. این ماده یک اکسید آفوتور است و می‌تواند هم به‌عنوان یک باز و هم به‌عنوان اسید عمل کند. اکسید روی دارای

قدرت پوشش‌دهی و چسبندگی بالایی است و هم‌چنین عایق حرارتی و الکتریکی است و در برابر پرتو مقاوم است. برای تولید اکسید روی از روش اکسایش فلز روی در فاز بخار استفاده می‌کنند. در روش اکسایش، فلز روی در کوره به‌حالت مذاب در می‌آید و سپس جوشانده می‌شود. بخار حاصل شده به‌وسیلهٔ مکنده وارد مبرد شده، حین سردشدن به اکسید روی با خلوص و کیفیت بالا تبدیل می‌شود. مواد حاصل به آسیاب منتقل و آمادهٔ بسته‌بندی می‌شود. روی (Zn) در ظرف مخصوص ذوب گرافیت به مایع، تبدیل و در دمای بالای 907 درجهٔ سلسیوس به بخار تبدیل می‌شود. بخار روی با اکسیژن موجود در هوا واکنش می‌دهد و اکسید روی (فرمول شیمیایی: ZnO) تشکیل می‌شود. روی اکسید تشکیل شده سرد و جمع‌آوری می‌شود [۱۵ و ۱۴].

پژوهش‌هایی در زمینهٔ حذف فتوکاتالیستی رنگ‌زها با استفاده از کاتالیزهای مختلف انجام شده است (جدول (۱)). دانشور و همکاران در سال 2004 ، تجزیهٔ فتوکاتالیستی رنگ آزو قرمز را به‌کمک کاتالیست اکسید روی بررسی کردند [۱۶]. سوپانا و همکاران^۱ در سال 2007 به مطالعهٔ تخریب فوتوکاتالیستی و بی‌رنگ‌سازی رنگ آزو، اسید قرمز ۱۸ (AR18) با استفاده از کاتالیزورهای مختلف اکسید فلز نیمه‌هادی پرداختند که اکسید روی به‌عنوان فعال‌ترین کاتالیزور مشاهده شد [۱۷]. کومار و همکاران^۲ در سال 2015 ، سنتز ساده، سریع و پربازده نانو ذرات ZnO را با دوپ کردن Ce به روش احتراق محلول، برای تخریب فوتوکاتالیستی رنگ آلی قرمز ۲۳ انجام دادند [۱۸]. در سال 2017 ، ستاره‌شناس و همکاران برای تخریب رنگ قرمز بازیک ۴۶ (BR46) در آب از نانوکاتالیست دی‌اکسید زیرکونیوم دوپ‌شده با کربن فعال به‌روش سل-ژل^۳، سنتز و مطالعه کردند [۱۹]. فهیمی‌راد و همکاران در سال 2017 ، نانوجندسازة اکسید آلومینیوم لانتانیم را به‌عنوان یک فوتوکاتالیست کارآمد برای تخریب فتوکاتالیستی رنگ‌های سبز ۱ (BG1) و قرمز بازیک ۴۶ (BR46) در محلول آبی دوتایی آن‌ها در زیر تابش پرتو ماواری بنفش انتخاب کردند [۲۰]. مکاتل و همکاران^۵ در سال 2019 ،

1. Sobana et al.
2. Kumar et al.
3. Dope
4. Sol-Gel
5. Mekatel et al.

بررسی شد. مشخصات فیزیکی کاتالیست اکسید روی با استفاده از SEM و XRD تعیین شد. همچنین از روش سطح پاسخ در نرم افزار طراحی آزمایش برای یافتن شرایط بهینه که دارای بازده حذف رنگ بیشینه است، استفاده و با نتایج تجربی مقایسه شد.

مطالعه ای برای تخریب رنگ قرمز بازیک ۴۶ با بررسی دو فرایند جداسازی شامل، جذب بر خاک رس فعال و به دنبال آن روش فتوکاتالیست با استفاده از اکسید روی را به عنوان کاتالیست انجام دادند [۲۱]. در کار حاضر، اثر عوامل مختلف مانند غلظت رنگ، pH، زمان تماس و مقدار کاتالیست بر بازده حذف رنگ قرمز بازیک ۴۶

جدول ۱. مروری بر پژوهش‌های پیشین

Table1- A review of previous research.

Researcher	Year	Catalyst	Dye Type	Dye Concentration (mg/L)	Catalyst Dosage (g/L)	Time (minute)	pH	Removal Efficiency (%)	Ref.
Sakthivel et al.	2003	Zinc Oxide	Brown acid 14	25.311	2.50	120	9.41	84.72	[28]
Daneshvar et al.	2004	Zinc Oxide	Red acid 14	20	0.16	60	7	100	[16]
Sobana et al.	2007	Zinc Oxide	Red acid 14	251.21	4	120	7	90.07	[17]
Kumar et al.	2015	Zinc Oxide	Direct Red 23	0.0414	0.04	70	7	99.50	[18]
Nasiri Zadeh et al.	2016	Titanium dioxide	Basic Red 46	50	0.685	91	8	97	[29]
Khataee et al.	2009	Titanium dioxide	Basic Red 46	17.50	7.50	70	11	75	[30]
Gözmena et al.	2009	Titanium dioxide	Basic Red 46	100	1	180	3	76	[31]
Setarehshenas et al.	2017	Zirconium dioxide	Basic Red 46	5	0.15	60	11	98.40	[19]
Mekatel et al.	2019	Zinc Oxide	Basic Red 46	16.70	1	120	7	95	[21]
Torres-Luna et al.	2019	Halocyte / Copper-Cobalt	Basic Red 46	35	0.00191	60	4	35.30	[32]
Berkani et al.	2020	Titanium dioxide	Basic Red 46	10.65	Not Reported	Not Reported	10.82	99	[33]

۲. بخش تجربی

۱-۲ مواد شیمیایی

رنگ صنعتی آزوی قرمز بازیک ۴۶ (BR46)^۱ با خلوص ۹۹٪ از شرکت الوان ثابت (تهران، ایران) تهیه و به طور مستقیم استفاده شد. پودر اکسید روی، برند RASA از شرکت تماد کالا (تهران، ایران) همراه با خالص سازی تهیه شد. همچنین برای تنظیم pH از سدیم هیدروکسید و اسیدکلریدریک محصول شرکت مرک^۲ آلمان استفاده شد. در تمام آزمایش ها و محلول سازی، آب دیونیزه به کار رفت. در جدول (۲)، فرمول شیمیایی مواد مورد نیاز در این تحقیق آمده است:

جدول ۲. فرمول شیمیایی مواد مورد نیاز در این تحقیق

Table2. Chemical formula of materials required in this research.

Material	Chemical formula
Basic Red 46 Azo Dye	$C_{18}H_{21}BrN_6$
Zinc Oxide Powder	ZnO
Sodium Hydroxide	NaOH
Hydrochloric acid	HCl

۲-۲ فتوراکتور و اجزای تشکیل دهنده آن

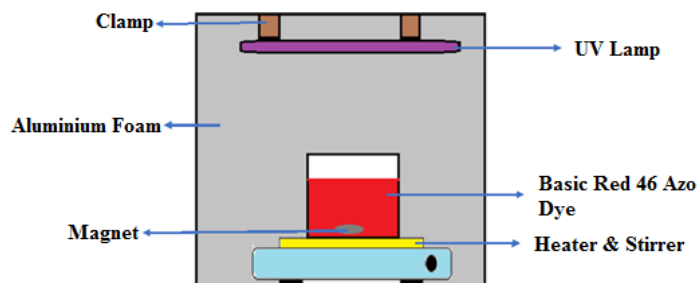
در این آزمایش ابتدا محلول مادر از ماده رنگ زای قرمز بازیک ۴۶ با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر دقیقه تهیه شد تا خطای ناشی از توزین مواد کاهش یابد. برای تهیه محلول رنگ، مقدار ۰/۱ گرم از رنگ در

ظرف ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شد. محلول تهیه شده در ظرفی، فویل کشی و در محیطی تاریک نگهداری شد تا از واکنش نور با آن جلوگیری شود. تمام آزمایش های فتوکاتالیستی درون یک محفظه چوبی از جنس MDF انجام گرفت. در داخل این محفظه یک لامپ UV با توان ۱۵ وات و درون راکتور یک پنکه برای تهویه هوا و جلوگیری از بالا رفتن دمای محیط نصب شد. همچنین، بدنه داخلی راکتور برای کاهش پخش پرتو UV به محیط و انعکاس بهتر نور UV به محلول رنگ و کاتالیست، با کاغذ آلومینیومی به طور کامل پوشیده شد. در داخل محفظه راکتور و زیر لامپ، دستگاه همزن قرار داده شد تا در طول آزمایش، نمونه حاوی رنگ زای و فتوکاتالیست به وسیله این سیستم به طور کامل و به صورت یک نواخت هم زده شود (فاصله نمونه تا لامپ UV به اندازه ۱۲ سانتی متر بود). تصویر واقعی و شماتیکی راکتور مورد استفاده به ترتیب در شکل (۱- a) و (b) نشان داده شده است.

در این تحقیق پساب مصنوعی با پنج غلظت مختلف رنگ قرمز بازی ۴۶ (۵، ۱۵، ۲۵، ۳۵ و ۴۵ میلی گرم بر دقیقه) تهیه و اثر پنج سطح مختلف pH (۱۱ و ۹ و ۷ و ۵ و ۳) با مقادیر غلظت متفاوت (۰/۱، ۰/۴، ۰/۷، ۱ و ۱/۵ میلی گرم بر دقیقه) از کاتالیست اکسید روی در مدت زمان های (۱۰۰ و ۸۰ و ۶۰ و ۴۰ و ۲۰ دقیقه) طی فرایند تجزیه فتوکاتالیستی آزمایش شد و تأثیر غلظت ماده رنگ زای، تأثیر مقدار کاتالیست مصرفی، اثر pH و تأثیر مدت زمان تابش در حذف رنگ قرمز بازیک ۴۶ از محیط آبی بررسی شد.



(a)



(b)

شکل ۱. نمای کلی از سیستم راکتور و (b) شماتیک از راکتور.

Figure 1. A general view of (a) the reactor system and (b) a schematic of the reactor.

1. Basic Red 46

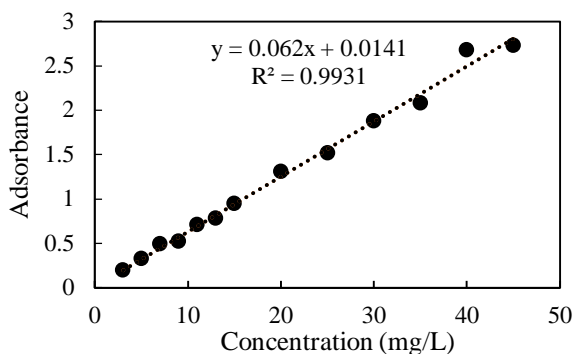
2. Merck

۳-۲ روش انجام آزمایش

برای انجام آزمایش‌های تخریب فتوکاتالیستی رنگ‌زای BR46 ابتدا غلظت مورد نظر از رنگ‌زا داخل بشر ریخته و با آب مقطر به حجم رسانده شد، سپس pH آن با NaOH و یا HCl تنظیم شد و مقداری مشخص از فتوکاتالیست به محلول اضافه شد. سپس سوسپانسیون حاوی رنگ و کاتالیست در محیطی تاریک به مدت ۳۰ دقیقه با استفاده از هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شد تا جذب سطحی مولکول‌های رنگ‌بر، روی ذرات کاتالیست به تعادل برسد. سپس برای شروع واکنش‌های فتوکاتالیستی لامپ UV، روشن و در طول پرتو تابی UV، برای حفظ یک‌نواختی سوسپانسیون، محلول بر روی هم‌زن، هم‌زده شد. در مورد هر یک از محلول‌های تهیه‌شده ابتدا قبل از پرتو تابی با نور فرابنفش، جذب اولیه محلول به وسیله دستگاه طیف‌نورسنج اندازه‌گیری و پس از شروع آزمایش‌ها و بعد از مدت‌زمان‌های مشخص در طول آزمایش از محلول مورد آزمایش نمونه‌برداری شد و نمونه‌ها به منظور جداسازی ذرات کاتالیست سانتریفیوژ شدند؛ سپس میزان جذب رنگ‌زای باقیمانده در هر نمونه با استفاده از طیف‌نورسنج فرابنفش-مرئی در بیشینه طول موج رنگ‌زای قرمز بازیک ۴۶ (۵۳۰ نانومتر) اندازه‌گیری شد. در این پژوهش چهار پارامتر مقدار کاتالیست، غلظت رنگ قرمز بازیک ۴۶، pH و زمان پرتو تابی به عنوان متغیر مستقل و درصد حذف به عنوان متغیر وابسته انتخاب شده است و به کمک نرم‌افزار طراحی آزمایش اثرات متقابل عوامل بررسی و آنالیز شد.

۴-۲ نمودار کالیبراسیون رنگ قرمز بازیک ۴۶

برای رسم نمودار کالیبراسیون ابتدا محلول ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر دقیقه از رنگ قرمز بازیک ۴۶ تهیه شد. سپس محلول‌های با غلظت‌های اولیه ۴۰، ۳۵، ۳۰، ۲۵، ۲۰، ۱۵، ۱۳، ۹، ۷، ۵، ۳ میلی‌گرم بر لیتر از محلول مادر تهیه و هر کدام در دستگاه طیف‌سنج جذبی ماورای بنفش-مرئی قرار داده شد و در طول موج بیشینه ۵۳۰ نانومتر عدد جذب هر کدام خوانده و نمودار غلظت-جذب در شکل (۲) رسم شد. با توجه به این نمودار غلظت‌های مجهول از رنگ با خواندن شدت جذب آن‌ها در طول آزمایش مشخص می‌شود.



شکل ۲. نمودار کالیبراسیون قرمز بازیک ۴۶.

Figure 2. Calibration diagram of Basic Red 46 Azo Dye.

۲-۵ محاسبات لازم برای به دست آوردن درصد حذف رنگ

در مراحل بهینه‌سازی پارامترها، اثر pH، غلظت اولیه رنگ‌زا، اثر مقدار کاتالیست و مدت‌زمان تماس پس از انجام آزمایش‌ها مشخص شده و در برنامه طراحی آزمایش قرار داده شده است. اندازه‌گیری جذب به وسیله دستگاه طیف‌نورسنج انجام شده است. در واقع به منظور بررسی میزان کاهش رنگ نمونه‌ها، بازده حذف رنگ آن‌ها در فواصل زمانی مختلف از آغاز فرایندهای اکسایشی از رابطه (۱) به دست می‌آید [۲۷]:

$$\%R = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

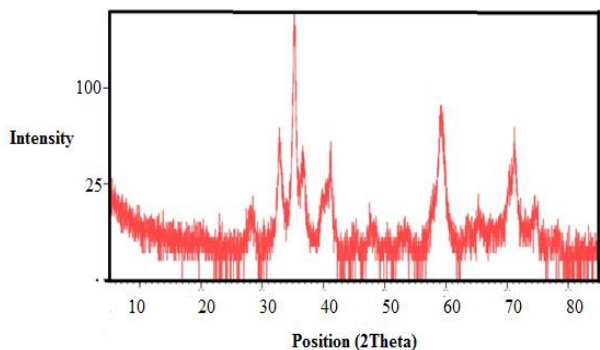
C_0 غلظت اولیه رنگ، C_t غلظت رنگ در لحظه t

عدد جذب خوانده‌شده با دستگاه، در فرمول حاصل از نمودار کالیبراسیون قرار داده می‌شود و عدد غلظت به دست می‌آید. همین‌طور می‌توان بر اساس قانون بیرلامبرت^۱ ($A = \epsilon bC$) میزان بازده حذف رنگ را در لحظ (t) پس از آغاز واکنش از راه رابطه (۲) به دست آورد:

$$\%R = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

A_0 جذب اولیه رنگ، A_t جذب رنگ در لحظه t

1. Beer-Lambert Law

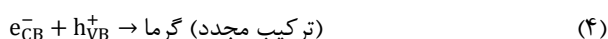
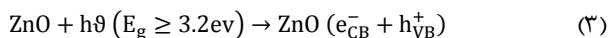


شکل ۴. الگوی XRD نانو ذرات روی اکسید.

Figure 4. The XRD pattern of zinc oxide nanoparticles.

۳-۳ سازوکار فرایند فتوکاتالیستی اکسید روی

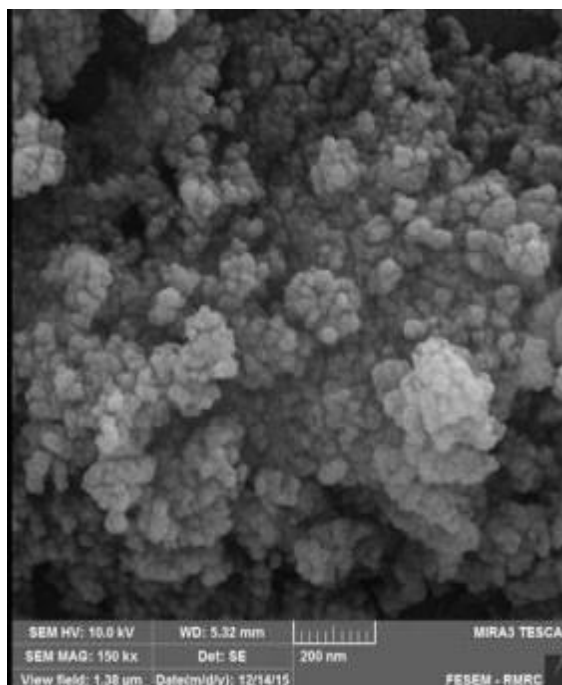
هنگامی که پرتو تابانی به ذرات اکسید روی با انرژی بزرگتر از انرژی باند گپ انجام گیرد، الکترون‌ها از لایه ظرفیت (VB) به لایه هدایت (CB) منتقل می‌شوند. نتیجه این فرایند ایجاد یک ناحیه با بار مثبت در لایه ظرفیت است که اصطلاحاً حفره (h^+) نامیده می‌شود. هم‌چنین یک الکترون آزاد (e^-) در لایه هدایت هست. در این مرحله ممکن است که دو حالت رخ دهد؛ گونه‌های حامل بار می‌توانند مجدد ترکیب شده، گرما تولید کنند و یا این‌که می‌توانند به سطح ذرات مهاجرت کنند که حفره‌ها می‌توانند با مولکول‌های آب جذب سطحی شوند و گروه‌های OH^- واکنش دهد تا رادیکال‌های هیدروکسید (OH^\bullet) را تشکیل دهد. در غیاب یک پذیرنده الکترون، ترکیب مجدد الکترون - حفره غالب می‌شود. در این فرایند حضور اکسیژن مانع از ترکیب دوباره می‌شود که این عمل با به دام انداختن الکترون‌ها از راه تشکیل یون سوپر اکسید (O_2^\bullet) انجام می‌گیرد. معمولاً رادیکال‌های هیدروکسید (OH^\bullet) و هیدروپروکسید (HO_2^\bullet) محصولات نهایی احیا هستند. رادیکال‌های هیدروکسید به‌عنوان عامل‌های اکسیدکننده قدرتمند و غیرانتخابی شناخته شده‌اند و در طی فرایند فتوکاتالیستی می‌توانند با ترکیبات آلی واکنش دهند و در نتیجه آن‌ها را تخریب کنند. معادلات (۳) الی (۱۱) واکنش‌های انجام گرفته در طول فرایند فتوکاتالیستی را نشان می‌دهد [۲۶].



۲. نتایج و بحث

۱-۲ نتایج آنالیز SEM

شکل (۳) تصویر SEM نمونه ZnO را در مقیاس ۲۰۰ نانومتر با بزرگ‌نمایی ۱۵۰۰۰۰ برابر، فاصله کاری ۵/۳۲ میلی‌متر و ولتاژ ۱۰۰۰۰ ولت نشان می‌دهد. با توجه به شکل، مشاهده می‌شود که ریخت‌شناسی ذرات این نمونه، کروی شکل هستند و توزیع اندازه ذرات این نمونه نسبتاً یک‌نواخت است؛ اما با این وجود کمی کلوخه شدن هم مشاهده می‌شود.



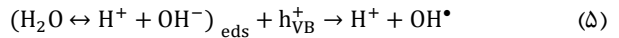
شکل ۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) روی اکسید [۲۲].

Figure 3. The SEM of zinc oxide [22].

۲-۲ نتایج آنالیز XRD

خطوط پراش 2θ پرتو X بیان‌گر دو دسته نانوبلوره‌ای کاتالیزور، شامل تک‌گوشه‌ای ۲۸/۴۷، ۳۲/۹۹، ۳۶/۷۸، ۴۱/۱۹، ۵۳/۱۷، ۶۳/۸۱ (JCPDS 37-1484) و چهارگوشه‌ای ۳۵/۱۹، ۴۷/۶۷، ۵۹/۱۶، ۷۱/۲۷ و ۷۴/۶۹ (JCPDS 80-0985) است (شکل (۴)). به‌علاوه، قله‌هایی که بیان‌گر ناخالصی کاتالیست است در شکل مشاهده نشده است. میانگین اندازه نانوبلوره‌ها از معادله شرر به‌دست آمده و دارای اندازه ۱۳ نانومتر است [۲۳].

۳-۴ نمودارهای سطح پاسخ و جدول ANOVA
 جدول سطوح پارامترهای آزمایش در جدول (۳) آورده شده است. با توجه به جدول (۴) فاکتورهای غلظت اولیه رنگ BR46، مقدار کاتالیست، زمان پرتوتایی، توان دوم pH، توان دوم غلظت اولیه رنگ‌زا، توان دوم مقدار کاتالیست ZnO و هم‌چنین برهم‌کنش pH - مقدار کاتالیست معنی‌دار هستند و بقیه فاکتورها که در آن‌ها $P > 0.05$ است، معنی‌دار نیستند و در معادله درصد حذف آورده نمی‌شوند. مقدار P برای عدم انطباق در این طرح ۰.۸۷۰۲ است که نشان‌دهنده مناسب بودن این مدل است. معادله (۱۲) ارتباط بین پاسخ و فاکتورهای مؤثر (با حذف فاکتورهای بی‌معنا) را با استفاده از مقادیر کدگذاری شده نشان می‌دهد. در این طرح که یک مدل درجه دوم است میزان $R^2 = 0.9483$ است؛ یعنی می‌توان بیش از ۹۴٪ تغییرات داده‌ها را با این مدل توضیح داد. R^2 پیش‌بینی شده ۰.۸۹۹۷ با R^2 تعدیل شده ۰.۹۲۸۶ مطابقت منطقی دارد و هم‌چنین نسبت سیگنال به نویز در اینجا عدد ۲۶/۹۱۷۷ نشان‌گر یک سیگنال کافی و مناسب است (جدول (۵)).



جدول ۳. مقادیر سطوح پاسخ در طرح مرکب مرکزی برای حذف رنگزای قرمز بازیک ۴۶.

Table 3. The values of response surface levels in the central composite design for removal of basic red 46 azo dye.

Parameter	Unite	Symbol	Minimum Limit	Maximum Limit	Levels
pH	-	A	3	11	3,5,7,9,11
Dye Concentration	mg/L	B	5	45	5,15,25,35,45
Catalyst Dosage	g/L	C	0.1	4.5	0.1,0.4,0.7,1,1.5
Time	Minute	D	40	80	40,50,60,70,80

$$\text{درصد حذف رنگ} = + 74/71 + 0/7595 A - 6/80 B + 7/02 C + 11/83 D - 2/51 AC + 2/17 A^2 + 3/30 B^2 - 5/81 - C^2 \quad (12)$$

جدول ۴. جدول ANOVA برای درصد حذف رنگ BR46 با کاتالیست اکسید روی.

Table 4. The ANOVA results for removal of basic red 46 azo dye using zinc oxide.

Source	Sum Squares	Free Degree	Means of Squares	F-Value	P-Value	
Model	7508.44	14	536.32	34.46	<0.0001	Significant
pH -A	12.76	1	12.76	0.8199	0.3795	
Dye -B Concentration	1108.94	1	1108.94	71.25	<0.0001	
Catalyst Dosage -C	1183.32	1	1183.32	76.03	<0.0001	
Time -D	3357.35	1	3357.35	215.72	<0.0001	
AB	8.56	1	8.56	0.5497	0.4699	
AC	100.70	1	100.70	6.47	0.0225	
AD	10.96	1	10.96	0.7040	0.4146	
BC	24.11	1	24.11	1.55	0.2324	
BD	50.91	1	50.91	3.27	0.0906	
CD	56.03	1	56.03	3.60	0.0772	
A ²	116.61	1	116.61	7.49	0.0153	
B ²	278.35	1	278.35	17.89	0.0007	
C ²	961.48	1	961.48	61.78	<0.0001	
D ²	16.29	1	16.29	1.05	0.3225	
Residue	233.45	15	15.56			
Lack of Fit	110.06	10	11.01	0.4460	0.8702	Not Significant
Pure Error	123.39	5	24.68			
Sum	7741.89	29				

جدول ۵. داده‌های آماری طرح مرکب مرکزی در آزمایش با کاتالیست ZnO.

Table 5. The statistical data in the central composite design using ZnO.

Standard Deviation	4.37	R ²	0.9483
Average	74.43	Adjusted R ²	0.9286
C.V. %	5.87	Predicted R ²	0.8997
		Noise to Signal Ratio	26.9177

به دلیل جذب سطحی یون‌های OH⁻ سطح کاتالیست ZnO دارای بار منفی است و چون رنگ آزو قرمز بازیک ۴۶ کاتیونی است و بعد از حل شدن در آب، کاتیون تولید می‌کند، بنابراین در محدوده قلیایی مولکول‌های رنگ با یون‌های OH⁻ جذب می‌شود و در نتیجه بازده تخریب بالاتری نسبت به محیط اسیدی و خنثی حاصل می‌شود [۲۴]. در نمودارهای طراحی آزمایش، یک طرح کانتور دیسک شکل نشان می‌دهد که اثر متقابل بین عوامل ناچیز است، در حالی که شکل بیضوی (به شکل تخم مرغ) اهمیت تعامل در هر دو طرف عوامل انتخاب شده را تعیین می‌کند. با توجه به شکل

۳-۵ بررسی اثر pH

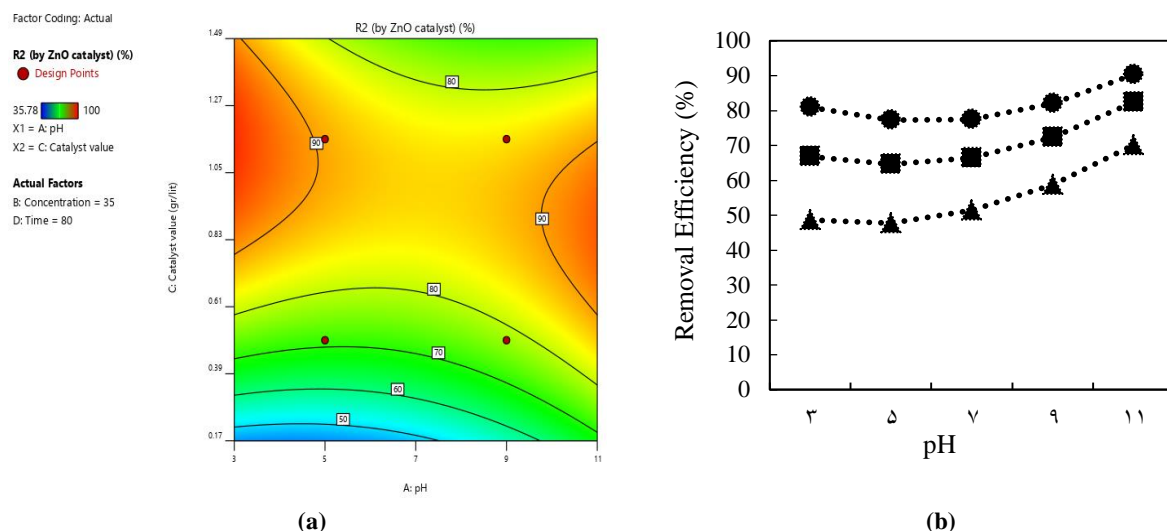
شکل (۵) نمودار درصد حذف رنگ را با استفاده از کاتالیست ZnO برحسب تابعی از pH در زمان و غلظت آلاینده ثابت نشان می‌دهد. با توجه به شکل‌های (۵) (a و b) مشاهده می‌شود که بازده رنگ‌زدایی با استفاده از کاتالیست نانوذره اکسید روی، با افزایش pH، افزایش یافت. تأثیر این عامل را می‌توان با توجه به خاصیت اسید- باز سطح اکسیدهای فلزی بر اساس «نقطه بار صفر (PZC)» تفسیر کرد. نقطه بار صفر برای اکسید روی ۹±۰/۳ است. در $pH < pH_{ZPC}$ ZnO دارای بار مثبت است و در $pH > pH_{ZPC}$

هر زمانی با افزایش غلظت اولیه محلول رنگ از ۱۵ میلی گرم بر لیتر تا ۴۵ میلی گرم بر لیتر، درصد حذف رنگ قرمز بازیک ۴۶ کاهش یافته است؛ زیرا با افزایش غلظت رنگ، مقدار بیش‌تری از رنگانه روی سطح کاتالیست جذب و در نتیجه باعث اشباع شدن مکان‌های فعال در سطح کاتالیست می‌شود [۲۵]. غلظت‌های اولیه آلاینده‌ها اثر مهاری قابل توجهی بر روی سرعت فرایند فتوکاتالیستی دارد. هنگامی که غلظت رنگ افزایش می‌یابد مقدار مولکول‌های رنگی که بر روی سطح کاتالیزور جذب می‌شود، افزایش می‌یابد. این عامل بر فعالیت فتوکاتالیستی اکسید روی تأثیر می‌گذارد. نیز افزایش غلظت رنگ باعث کاهش طول مسیر فوتون‌های ورودی به محلول رنگ می‌شود. در غلظت زیاد، مولکول‌های رنگ به‌جای کاتالیزور، ممکن است مقدار چشمگیری نور را جذب کنند که ممکن است کارایی فتوکاتالیستی را کاهش دهد [۳۰]. در نمودارهای طراحی آزمایش، یک طرح کانتور دیسک شکل نشان می‌دهد که اثر متقابل بین عوامل ناچیز است؛ در حالی که شکل بیضوی (به شکل تخم مرغ) اهمیت تعامل در هر دو طرف عوامل انتخاب‌شده را تعیین می‌کند. با توجه به شکل (۶-ا)

(۵-ا)، طرح کانتور به‌شکل بیضی است که نشان از مهم بودن تعامل اثر مقدار کاتالیست و pH دارد. حالت تغییرات مقدار کاتالیست و pH در شکل (۵-ا) به‌صورت سهمی است؛ که بدین معناست که مقدار بیشینه درصد حذف رنگ در نقاط میانه به‌جای نقاط گوشه اتفاق می‌افتد. همچنین شکل (۵-ا) بیان می‌کند که کم‌ترین و بیش‌ترین درصد حذف رنگ در شرایط غلظت رنگ ۳۵ میلی گرم بر لیتر و زمان ۸۰ دقیقه به‌ترتیب ۳۵/۷۸ و ۱۰۰ درصد بوده است. با توجه به شکل (۵-ا)، بیش‌ترین درصد حذف رنگ در مقدار کاتالیست ۱/۱۵ گرم بر لیتر و pH خنثی مشاهده می‌شود.

۳-۶ بررسی تأثیر غلظت اولیه رنگ‌زا

با توجه به نمودار دوبعدی کانتور شکل (۶-ا) و نیز نمودار تجربی شکل (۶-ب) مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت اولیه محلول رنگ، درصد حذف رنگ قرمز بازیک ۴۶ کاهش یافته است. به‌عبارت دیگر توانایی فتوکاتالیست برای شرکت در فرایند تخریب کاهش و همچنین مدت‌زمان رسیدن به تخریب کامل رنگ، افزایش پیدا می‌کند. در نمودار شکل (۶-ب) این روند به‌وضوح پیداست که در



شکل ۵. (ا) بررسی اثر pH (نمودار تغییرات حذف رنگ بر حسب pH با استفاده از کاتالیست اکسید روی در زمان ۸۰ دقیقه و غلظت رنگ ۳۵ میلی گرم بر لیتر) (ب) نمودار راندمان حذف رنگ BR46 به‌صورت تابعی از pH و غلظت کاتالیست اکسید روی در زمان ۸۰ دقیقه و غلظت رنگ ۳۵ میلی گرم بر لیتر (مثلث توپر : ۰/۲ گرم بر لیتر، مربع توپر : ۰/۴ گرم بر لیتر ، دایره توپر : ۰/۶ گرم بر لیتر).

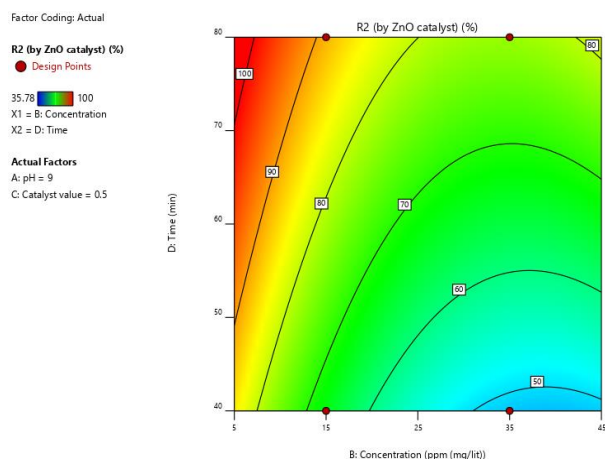
Figure 5. (a) Investigation of the effect of pH (diagram of changes in dye removal in terms of pH using zinc oxide catalyst in 80 minutes and color concentration of 35 mg/L) Zinc oxide catalyst in 80 minutes and dye concentration of 35 mg/L, (b) BR46 dye removal efficiency diagram as a function of pH and zinc oxide catalyst concentration in 80 minutes and dye concentration of 35 mg/L (Solid triangle: 0.2 g/L, solid square: 0.4 g/L, solid circle: 0.6 g/L).

را با افزایش غلظت اکسید روی تا غلظت ۰/۹ گرم بر لیتر می‌توان چنین بیان کرد که با افزایش مقدار کاتالیزگر تعداد محل‌های فعال کاتالیست بیش تر شده و در نتیجه امکان برخورد آن و مواد آلی بیشتر شده است. افزایش مقدار کاتالیست منجر به افزایش تعداد فوتون‌های جذبی می‌شود و در نتیجه موجب افزایش تعداد مولکول‌های آلی جذب شده خواهد شد. در همین راستا علت کاهش بازده در مقادیر بیش تر از ۰/۹ گرم بر لیتر را می‌توان به افزایش کدورت محلول و لذا کاهش میزان نفوذ و پراکندگی نور UV از سطح کاتالیزگر مرتبط دانست. بدین ترتیب حجم فعال شده نوری کاهش می‌یابد و در نتیجه مقدار کمی از اکسید روی فعال می‌شود. دلیل دیگر را می‌توان به کلوخه شدن و ته نشینی در غلظت‌های بالای کاتالیزگر نسبت داد [۳۴]. در نمودارهای طراحی آزمایش، یک طرح کانتور دیسک شکل نشان می‌دهد که اثر متقابل بین عوامل ناچیز است؛ در حالی که شکل بیضوی (به شکل تخم مرغ) اهمیت تعامل در هر دو طرف عوامل انتخاب شده را تعیین می‌کند. با توجه به شکل (a - (۷))

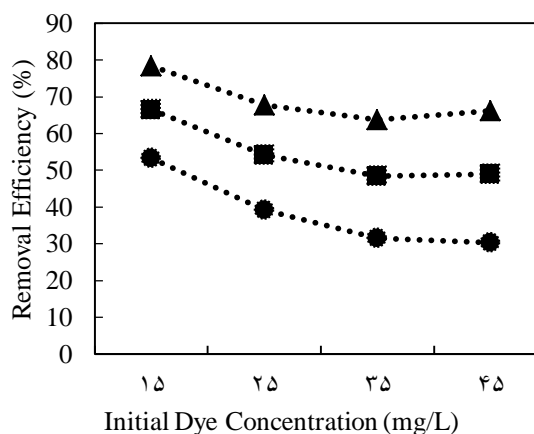
طرح کانتور به شکل بیضوی است که نشان از مهم بودن تعامل اثر مقدار زمان و غلظت زنگ دارد. حالت تغییرات مقدار زمان و غلظت رنگ در شکل (a - (۶)) به صورت سهمی است که بدان معناست که مقدار بیشینه درصد حذف رنگ در نقاط میانه به جای نقاط گوشه اتفاق می‌افتد. همچنین، شکل (a - (۶)) بیان می‌کند که کمترین و بیشترین درصد حذف رنگ در شرایط مقدار کاتالیست ۰/۵ گرم بر لیتر و pH معادل ۹ به ترتیب ۳۵/۷۸ و ۱۰۰ درصد بوده است. با توجه به شکل (a - (۶)) بیشترین درصد حذف رنگ در زمان ۷۶ دقیقه و غلظت رنگ ۵ میلی گرم بر لیتر مشاهده می‌شود.

۳-۷ بررسی تأثیر مقدار فتوکاتالیست

غلظت مناسب کاتالیست در این فرایند، عمل کرد سیستم را بهبود می‌بخشد و سرعت حذف رنگ را بالا می‌برد. با توجه به شکل‌های (a - (۷)) و (b - (۷)) مشاهده می‌شود که افزایش غلظت کاتالیست اکسید روی، منجر به افزایش بازده حذف رنگ قرمز بازیک ۴۶ می‌شود. همچنین مشاهده شد که از غلظت ۰/۹ گرم بر لیتر به بعد، بازده تخریب فتوکاتالیستی کاهش یافت. دلیل افزایش بازده حذف



(a)



(b)

شکل ۶. (a) نمودار راندمان حذف رنگ BR46 به صورت تابعی از غلظت اولیه رنگ و زمان در حضور کاتالیست ZnO در pH=۹ و مقدار کاتالیست برابر با ۰/۵ گرم بر لیتر. (b) بررسی غلظت اولیه رنگ (نمودار تغییرات حذف رنگ بر حسب غلظت اولیه رنگ) با استفاده از کاتالیست اکسید روی در pH=۹ و مقدار کاتالیست برابر با ۰/۵ گرم بر لیتر (مثلث توپر: ۶۰ دقیقه، مربع توپر: ۴۰ دقیقه، دایره توپر: ۲۰ دقیقه).

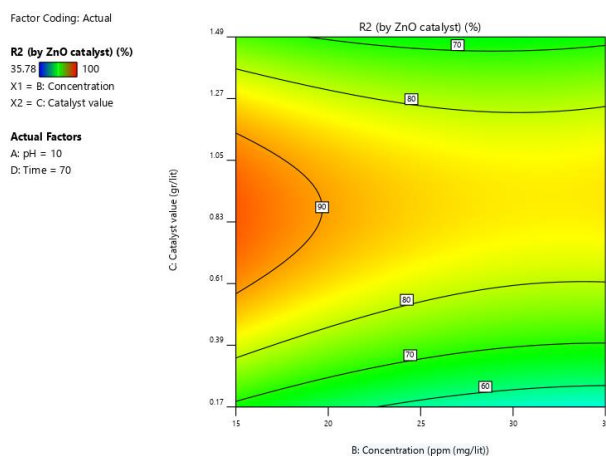
Figure 6. (a) BR46 dye removal efficiency diagram as a function of initial dye concentration and time in the presence of ZnO catalyst at pH = 9 and the amount of catalyst equal to 0.5 g /L. (b) Investigation of initial dye concentration (diagram of changes in dye removal according to the initial concentration of dye using zinc oxide catalyst at pH = 9 and the amount of catalyst equal to 0.5 g /L. (Solid triangle: 60 minutes, solid square: 40 minutes, solid circle: 20 minutes).

ادامه می‌یابد که به دلیل شکل‌گیری واسطه‌ها و رقابت‌پذیری آن با مولکول‌های رنگ در فرایند تخریب فوتوکاتالیستی است؛ به عبارت دیگر دلیل سرعت آهسته تخریب رنگ پس از محدودیت زمانی خاص، وجود اشکال در تبدیل اتم‌های نیتروژن در رنگ به ترکیبات اکسیدشده نیتروژن است. دلیل دیگر واکنش کند آلیفاتیک‌های زنجیره کوتاه با رادیکال‌های هیدروکسیل است. تخریب فوتوکاتالیستی رنگ در سطح کاتالیزور با حضور رادیکال‌های هیدروکسیل و پراکسید رخ می‌دهد. رادیکال‌های هیدروکسیل از حفره‌های باند ظرفیت تشکیل می‌شوند که با مولکول آب یا هیدروکسیل جذب‌شده در سطح کاتالیزور واکنش نشان می‌دهند. رادیکال‌های هیدروکسیل به اندازه کافی قوی هستند که می‌توانند پیوندهای مختلف در مولکول‌های رنگ جذب‌شده در سطح کاتالیزور را که منجر به تشکیل کربن دی‌اکسید و یون‌های غیر آلی مانند آمونیوم، نیترات، کلر و سولفات می‌شود، از بین ببرند. چون برخورد پرتو ماورای بنفش با سطح کاتالیزگر اکسید روی منجر به آزاد شدن جفت الکترون-حفره می‌شود؛ بنابراین هرچه زمان تابش افزایش یابد، میزان الکترون‌های بیش‌تر و

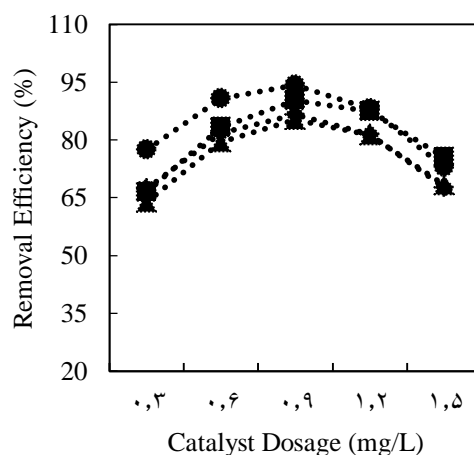
طرح کانتور به شکل بیضوی است که نشان از مهم‌بودن تعامل اثر مقدار کاتالیست و غلظت رنگ دارد. حالت تغییرات مقدار کاتالیست و غلظت رنگ در شکل (۷-ا) به صورت سهمی است؛ که بدان معناست که مقدار بیشینه درصد حذف رنگ در نقاط میانه به‌جای نقاط گوشه اتفاق می‌افتد. همچنین شکل (۷-ا) بیان می‌کند که کم‌ترین و بیش‌ترین درصد حذف رنگ در شرایط زمان ۷۰ دقیقه و pH معادل ۱۰ به ترتیب ۳۵/۷۸ و ۱۰۰ درصد بوده است. با توجه به شکل (۷-ا) بیش‌ترین درصد حذف رنگ در مقدار کاتالیست ۰/۸۵ گرم بر لیتر و غلظت رنگ ۱۸ میلی‌گرم بر لیتر مشاهده می‌شود.

۳-۸ بررسی اثر زمان تماس

زمان تماس یک عامل مهم و تأثیرگذار بر بازده حذف رنگ است. با توجه به نمودار دوعبده کانتور^۱ شکل (۸-ا) و نمودار تجربی شکل (۸-ب) در یک pH و مقدار ثابت از کاتالیست اکسید روی، با افزایش مدت‌زمان تابش پرتو ماورای بنفش در هر غلظت اولیه از محلول رنگ قرمز بازیک ۴۶، درصد حذف رنگ افزایش می‌یابد. تخریب ناشی از نور پس از تابش ۱۲۰ دقیقه با یک سرعت آهسته



(a)



(b)

شکل ۷. (a) نمودار راندمان حذف رنگ BR46 به صورت تابعی از غلظت اولیه رنگ و غلظت کاتالیست ZnO در pH=۱۰ و زمان ۷۰ دقیقه. (b) بررسی اثر مقدار کاتالیست (نمودار تغییرات حذف رنگ بر حسب مقدار کاتالیست در حضور کاتالیست اکسید روی در pH=۱۰ و زمان ۷۰ دقیقه (مثلث توپر: ۳۵ میلی‌گرم بر لیتر، لوزی توپر: ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر، دایره توپر: ۱۵ میلی‌گرم بر لیتر).

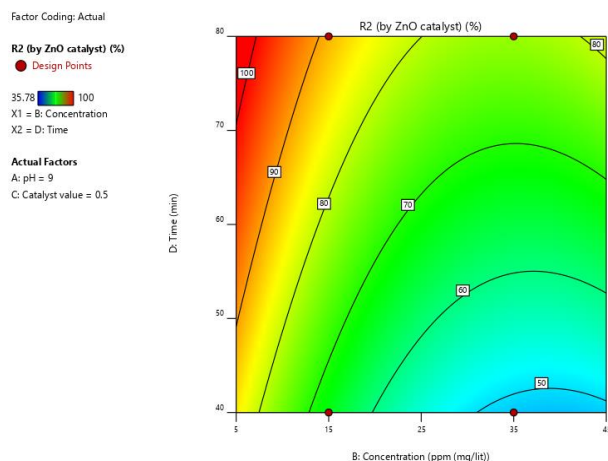
Figure 7. (a) BR46 dye removal efficiency diagram as a function of initial dye concentration and catalyst concentration of ZnO at pH = 10 and time of 70 minute. (b) Investigation of catalyst value (diagram of changes in dye removal according to the catalyst value at pH = 10 and time of 70 minute. (Solid triangle: 35 mg /L, solid rhombus: 25 mg /L, solid circle: 15 mg /L).

1. Contour

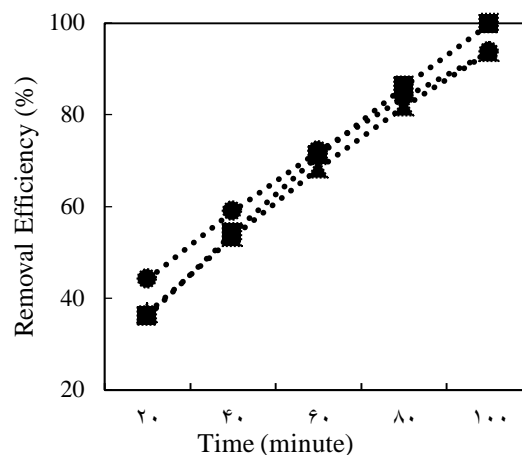
همچنین شکل (۸-ا) بیان می‌کند که کم‌ترین و بیش‌ترین درصد حذف رنگ در شرایط مقدار کاتالیست ۰٫۵ گرم بر لیتر و pH معادل ۱۰ به ترتیب ۳۵٫۷۸ و ۱۰۰ درصد بوده است. با توجه به شکل (۸-ا) بیش‌ترین درصد حذف رنگ در زمان ۸۶ دقیقه و غلظت رنگ ۱۳ گرم بر لیتر مشاهده می‌شود.

۳-۹ تعیین شرایط بهینه فرایند تخریب فتوکاتالیستی رنگ‌زا
از آنالیز نرم‌افزار دیزاین اکسپرت^۱ برای به‌دست‌آوردن بیش‌ترین غلظت رنگ‌زا که بتوان آن را با استفاده از کاتالیست اکسید روی از محیط آبی حذف کرد، استفاده شد. با توجه به شکل (۹) بیش‌ترین بازده حذف رنگ BR46 در pH=۱۱ و با بالاترین میزان غلظت آلاینده (۴۵ میلی‌گرم بر لیتر) با مقدار ۰٫۶۱ گرم بر لیتر از کاتالیست ZnO و مدت‌زمان ۸۶ دقیقه به دست آمد.

در نتیجه رادیکال هیدروکسیل بیش‌تری تولید می‌شود و رادیکال فعال هیدروکسیل فرصت کافی برای تجزیه مولکول‌های ماده آلی را به دست می‌آورد. در نتیجه با افزایش زمان واکنش، به رنگ آسیب نمی‌زند [۳۴]. بیش‌ترین درصد حذف رنگ به ترتیب ۹۰، ۹۳٫۷، و ۹۹٫۸ درصد در غلظت‌های ۲۵، ۳۵ و ۴۵ میلی‌گرم بر لیتر در زمان ۱۰۰ دقیقه به دست آمد. در نمودارهای طراحی آزمایش، یک طرح کانتور دیسک شکل نشان می‌دهد که اثر متقابل بین عوامل ناچیز است، در حالی که شکل بیضوی (به شکل تخم مرغ) اهمیت تعامل در هر دو طرف عوامل انتخاب‌شده را تعیین می‌کند. با توجه به شکل (۸-ا) طرح کانتور به شکل بیضوی است که نشان از مهم‌بودن تعامل اثر زمان و غلظت رنگ دارد. حالت تغییرات زمان و غلظت رنگ در شکل (۸-ا) به صورت سهمی است؛ که بدان معناست که مقدار بیشینه درصد حذف رنگ در نقاط میانه به جای نقاط گوشه اتفاق می‌افتد.



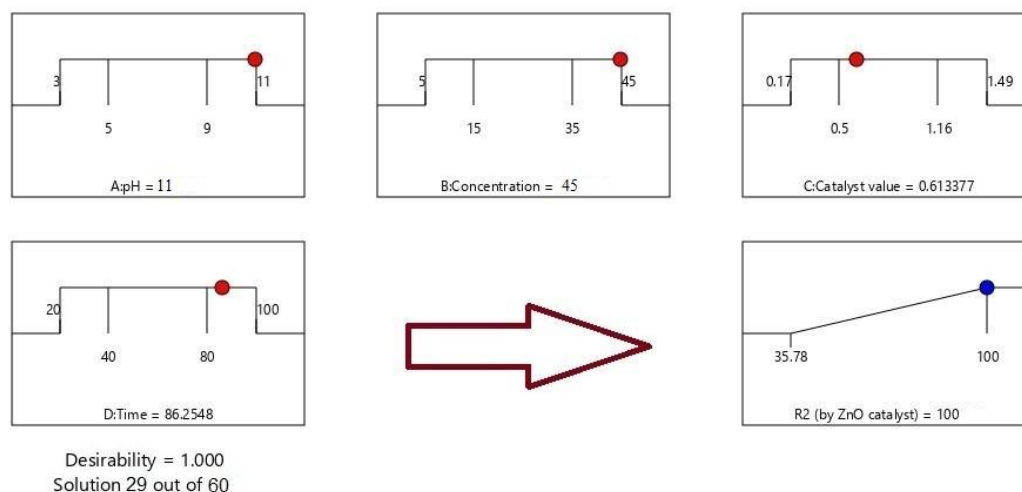
(a)



(b)

شکل ۸. (a) نمودار راندمان حذف رنگ BR46 به صورت تابعی از غلظت اولیه رنگ و زمان تابش در حضور کاتالیست ZnO در pH=۱۰ و مقدار کاتالیست برابر با ۰٫۵ گرم بر لیتر. (b) بررسی اثر زمان (نمودار تغییرات حذف رنگ بر حسب زمان در حضور کاتالیست اکسید روی در pH=۱۰ و مقدار کاتالیست برابر با ۰٫۵ گرم بر لیتر) (مثلث توپر: ۳۵ میلی‌گرم بر لیتر، مربع توپر: ۴۵ میلی‌گرم بر لیتر، دایره توپر: ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر).

Figure 8. (a) BR46 dye removal efficiency diagram as a function of initial dye concentration and time in the presence of ZnO catalyst at pH = 10 and the amount of catalyst equal to 0.5 g /L. (b) Investigation of time (diagram of changes in dye removal according to the time in the presence of zinc oxide at pH = 10 and the amount of catalyst equal to 0.5 g /L (Solid triangle: 35 mg /L, solid square: 45 mg /L, solid circle: 25 mg /L).



شکل ۹. مقدار بهینه هر پارامتر در حذف فتوکاتالیستی با استفاده از کاتالیست اکسید روی.

Figure 9. The optimum value of each parameter in the photocatalytic removal using zinc oxide.

فرایند تخریب کاهش یابد. افزایش غلظت کاتالیست، بازده حذف رنگ قرمز بازیک ۴۶ را افزایش می‌دهد (تا یک حد بهینه) بعد از آن بازده تخریب فتوکاتالیستی با کاهش مواجه می‌شود، که این کاهش بازده می‌تواند به علت کدر شدن محلول در اثر حضور بیش از حد کاتالیست باشد و باعث می‌شود تا نور فرابنفش نتواند به محلول نفوذ کند و به سطح کاتالیست برسد. افزون بر این با افزایش مدت زمان تابش پرتو ماورای بنفش در هر غلظت اولیه از محلول رنگ قرمز بازیک ۴۶، درصد حذف رنگ افزایش یافت. هم‌چنین با توجه به نرم‌افزار طراحی آزمایش، بیش‌ترین بازده حذف رنگ BR46 در pH=11 و با بالاترین میزان غلظت آلاینده (۴۵ میلی‌گرم بر لیتر) با مقدار ۰/۶۱ گرم بر لیتر از کاتالیست ZnO و مدت‌زمان ۸۶ دقیقه به دست آمد. از مقایسه تحقیق حاضر با سایر تحقیق‌ها پیداست که این تحقیق نتیجه‌بخش‌تر است و غلظت بالایی از رنگ‌زا را با استفاده از مقدار کم و مناسب از کاتالیست اکسید روی در pH قلیایی، در مدت زمان تقریباً کوتاهی (۸۶ دقیقه) از پرتو تابشی با لامپ ۱۵ وات UV به صورت کامل و ۱۰۰ درصدی حذف کرد.

مراجع

- [1] Flint, R. W., "The sustainable development of water resources", Water resources update, Vol. 127, pp. 48-59, (2004).
- [2] Rai, P. K., "Phytoremediation of heavy metals in a tropical impoundment of industrial region". Environ. Monit. Assess. Vol. 165, pp. 529-537, (2010).

۳-۱۰ مقایسه پژوهش حاضر با سایر پژوهش‌ها

با توجه به جدول (۱) و مقایسه پژوهش پیش رو با سایر تحقیق‌ها مشاهده می‌شود که این پژوهش نتیجه‌بخش‌تر است و غلظت بالایی از رنگ‌زا را با استفاده از مقدار کم و مناسب از کاتالیست اکسید روی در pH قلیایی، در مدت زمان تقریباً کوتاهی (۸۶ دقیقه) از پرتو تابشی با لامپ ۱۵ وات UV به صورت کامل و ۱۰۰ درصدی حذف کرد.

۴. نتیجه‌گیری کلی

در این پژوهش تخریب مواد رنگ‌زای آرزو BR46 با فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از کاتالیست اکسید روی بررسی شد. مشخصات فیزیکی اکسید روی با استفاده از SEM و XRD تعیین شد. تصویر SEM نشان می‌دهد که کاتالیست دارای تخلخل مطلوب و ابعاد کمتر از ۴۰ نانومتر است. الگوی XRD بیان‌گر خالص بودن نانو ذرات مذکور است و اندازه نانو ذرات بلورین آن با فرمول شرر در حدود ۱۳ نانومتر حساب شد. در حذف رنگ به کمک پرتو فرابنفش و کاتالیزور UV/ZnO، بازده رنگ‌زدایی با افزایش pH افزایش می‌یابد. حداکثر سرعت تخریب رنگ در pH=11 حاصل شد. با افزایش غلظت اولیه محلول رنگ، توانایی فوتوکاتالیست برای شرکت در فرایند تخریب کاهش پیدا می‌کند و مدت‌زمان رسیدن به تخریب کامل رنگ افزایش می‌یابد. در واقع با افزایش غلظت اولیه رنگ قرمز بازیک ۴۶ مقدار بیش‌تری از رنگ‌ها روی سطح کاتالیست جذب می‌شود که باعث می‌شود مکان‌های فعال کاتالیست اشباع شود و توانایی آن برای

- [3] Rai, P. K., "An eco-sustainable green approach for heavy metals management: two case studies of developing industrial region", *Environ. Monit. Assess.* Vol. 184, pp. 421-448, (2012).
- [4] Sanjel, S., Thygerson, S. M., Khanal, S. N., Joshi, S. K., "Environmental and Occupational Pollutants and Their Effects on Health among Brick Kiln Workers", *OJSST.* Vol. 6, pp. 81-98, (2016).
- [5] Goel, P. K., "Water pollution: causes, effects and control". 1st ed., New Age International Publishers, Delhi, (2006).
- [6] Dawood, S., Sen, T. K., Phan, C., "Synthesis and characterisation of novel-activated carbon from waste biomass pine cone and its application in the removal of congo red dye from aqueous solution by adsorption", *Water Air Soil Pollut.* Vol. 225, pp. 1-16, (2014).
- [7] Kay-Williams, S., "Dyes and Dyeing", *Textile History*, Vol. 50, pp. 225-231, (2019).
- [8] Zhang, S. J., Yu, H. Q., Li, Q. R., "Radiolytic degradation of Acid Orange 7: A mechanistic study", *Chemosphere*, Vol. 61, pp. 1003-1011, (2005).
- [9] Lucilha, A. C., Bonança, C. E., Barreto, W. J., Takashima, K., "Adsorption of the diazo dye Direct Red 23 onto a zinc oxide surface: a spectroscopic study", *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. SPECTROCHIM ACTA A.* Vol. 75, pp. 389-393, (2010).
- [10] Wojnarovits, L., Takacs, E., "Irradiation treatment of Azo dye containing wastewater: an overview", *Radiat. Phys. Chem.* Vol. 77, pp. 225-244, (2008).
- [11] Sandy, A. A., Mirzaei, R. A., "Different methods of dye removal from textile industry effluent". *The Second National Conference on Sustainable Management of Soil Resources and Environment*, In Persian, (2016).
- [12] Cheremisinoff, N. P., "Handbook of water and wastewater treatment technologies". 1st ed., Butterworth-Heinemann, Delhi, (2001).
- [13] Ghoreishi, S., Haghghi, R., "Chemical catalytic reaction and biological oxidation for treatment of non-biodegradable textile effluent", *Chem. Eng. J.* Vol. 95, pp. 163-169, (2003).
- [14] Hsueh, C., Huang, Y., Wang, C., Chen, C.-Y., "Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system", *Chemosphere*, Vol. 58, pp. 1409-1414, (2005).
- [15] Ahmadpour, A., Haghghi Asl, A., Fallah, N., Milad, b. M., "Investigation of industrial wastewater treatment by photocatalytic method". *Sixth Conference on Energy Management and Environment*, In Persian, (2016).
- [16] Daneshvar, N., Salari, D., Khataee, A., "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂", *J. Photochem. Photobiol.* Vol. 162, pp. 317-322, (2004).
- [17] Sobana, N., Swaminathan, M., "The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO," *Sep. Purif. Technol.* Vol. 56, pp. 101-107, (2007).
- [18] Kumar, R., Umar, A., Kumar, G., Akhtar, M., Wang, Y., Kim, S., "Ce-doped ZnO nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of direct red-23 dye", *Ceram. Int.* Vol. 41, pp. 7773-7782, (2015).
- [19] Setarehshenas, N., Hosseini, S., Ahmadi, G., "Optimization and Kinetic Model Development for Photocatalytic Dye Degradation", *Arab J Sci Eng.* Vol. 43, pp. 5785-5797, (2018).
- [20] Fahimirad, B., Asghari, A., Rajabi, M., "Investigation of photo-catalytic effect of SnO₂/Ac nanocomposite on photo-degradation of basic yellow 13 and rodamin B dyes", Vol. 12, pp. 57-63, (2018).
- [21] Elhadj, M., Samira, A., Mohamed, T., Djawad, F., Asma, A., Djamel, N., "Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption and photocatalysis: equilibrium, isotherms, kinetics, and thermodynamic studies", *Sep. Sci. Technol.* Vol. 55, pp. 867-885, (2020).
- [22] Tamad Kala, "Oxide nanoparticles on RASA brand, <https://tamadkala.com>, In Persian, (2020).
- [23] Setarehshenas, N., Hosseini, S. H., Nasr Esfahani, M., Mansouri, Mohsen., Ahmadi, G., "Photocatalytic analysis of red azo dye using 46 using activated carbon enriched ZrO₂ / UV process". *J. Appl. Chem.* Vol. 13, pp. 53-65, In Persian, (2017).
- [24] Sabbaghi, P., Duraghi, Fatemeh., "Photocatalytic degradation of methylene blue with the help of ZnO / SnO₂ nanocomposite". *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* Vol. 36, pp. 141-149, In Persian, (2017).
- [25] Pazaki, M., Qasemzadeh, R., Yavari, M., Abdoli, M. A., "Investigation of the performance of doped titanium dioxide (2Ag / TiO) nanoparticles in the photocatalytic degradation of azithromycin". *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* Vol. 37, pp. 63-72, In Persian, (2017).
- [26] Mirshahouri, B., Dadkhah, A., Shamloui, H. R., "Preparation and Investigation of Photocatalytic Properties of Cellulose Green Nanoparticles with Palladium Complex". *Iran. J. Chem. Chem. Eng.* Vol. 48, pp. 65-76, In Persian, (2019).
- [27] Rezaei, M., Salem, Sh., "Investigation of new methods to improve the photocatalytic performance of titanium dioxide nanoparticles". *IJChE.* Vol. 14, pp. 70-81, In Persian, (2015).
- [28] Sakthivel, S., Neppolian, B., Shankar, M. V., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and

- TiO₂", Sol. Energy Mater. Sol. Cells. Vol. 77, pp. 65-82, (2003).
- [29] Nasirizadeh, N., Deghani, M., Jafari, S., "Degradation of red alkaline dye 13 by combined sonoelectrochemical process in the presence of titanium dioxide nanoparticles", JCST. Vol. 10, pp. 137-144, In Persian, (2016).
- [30] Khataee, A. R., "Photocatalytic removal of C.I Basic Red 46 on immobilized TiO₂ nanoparticles: Artificial neural network modelling", Environ. Technol. Vol. 30, pp. 1155-1168, (2009).
- [31] Gözmena, B., Turabik, M., Hesenov, A., "Photocatalytic degradation of Basic Red 46 and Basic Yellow 28 in single and binary mixture by UV/TiO₂/periodate system", J. Hazard. Mater. Vol. 164, pp. 1487-1495, (2009).
- [32] Torres-Luna, J. A., Giraldo-Gómez, G. I., Sanabria-González, N. R., Carriazo, J. G., "Catalytic degradation of real-textile azo-dyes in aqueous solutions by using Cu-Co/halloysite", Bull. Mater. Sci. Vol. 42, pp.1-10, (2019).
- [33] Berkani, M., Bouchareb, M., Bouhelassa, M., Kadmi, Y., "Photocatalytic Degradation of Industrial Dye in Semi-Pilot Scale Prototype Solar Photoreactor: Optimization and Modeling Using ANN and RSM Based on Box-Wilson Approach", Top Catal. Vol. 63, pp. 964-975, (2020).
- [34] Asgari, Q., Mohammadi, A., Bagheri, M., Chavoshi, S., "Investigation of dye removal efficiency of textile industries using photocatalytic process of titanium dioxide irradiated with UV-LED lamps: a case study, dye yarn factory Hamedan ", MJIRI. Vol. 24, pp. 143-150, In Persian, (2017).