

ORIGINAL ARTICLE

Efficacy of Cr-doped ZnO Nanoparticles in Removal of Reactive Black 5 Dye from Aqueous Solutions in Presence of Solar Radiation

Mitra Gholami¹,
Mahdi Farzadkia¹,
Yahya Zandsalimi²,
Shahram Sadeghi²,
Ehsan Abouee Mehrizi³

¹ Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² MSc Student in Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

³ PhD Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received November 29, 2015 ; Accepted June 26, 2016)

Abstract

Background and purpose: Dyes from textile industry are amongst the major pollutants of the environment that are harmful for both human health and the environment. Azo dyes constitute the largest and the most important class of commercial dyes, accounting for 50% of all commercial dyes. This study investigated the efficacy of Cr-doped ZnO nanoparticles in removal of reactive black 5 (RB5) dye from aquatic solutions in presence of solar radiation.

Materials and methods: An experimental laboratory study was done by designing the surface-answer test. Cr-doped ZnO nanoparticles were synthesized using co-precipitation method. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) were used for characterization of the nanoparticles prepared. Effects of parameters such as pH, nanoparticle dosage, initial RB5 concentration, and contact time on the removal efficiency of RB5 were studied. The remaining concentration of RB5 was analyzed by UV/VIS spectrophotometer at a wavelength of 597 nm. Finally, the statistical analysis of the model was conducted by ANOVA.

Results: Results showed that removal efficiency increased by increasing nanoparticle dosage and contact time. Also, we found that removal efficiency decreased by increasing the initial dye concentration and pH. The optimum condition for dye removal was obtained at pH 4, nanoparticle dosage of 1.75 g/L, initial dye content of 112.5 mg/L, and 75 min contact time. In this condition the efficiency removal and desirability were 75.41 and of 0.905, respectively.

Conclusion: Removal of textile dyes was found to be quick and effective when using Cr-doped ZnO nanoparticles. Also, designing and performing the experiment (in low frequency) can help in optimizing the efficiency removal of pollutant from aqueous media.

Keywords: reactive black 5, Cr-doped ZnO, nanoparticles, photocatalyst, wastewater treatment

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(141): 59-69 (Persian).

کارایی نانو ذرات اکسید روی دوپ شده با اکسید کروم در حذف رنگزای راکتیو سیاه ۵ از محیط های آبی در حضور اشعه خورشید

میترا غلامی^۱
مهدی فرزادکیا^۱
یحیی زندسلیمی^۲
شهرام صادقی^۲
احسان ابویی مهریزی^۳

چکیده

سابقه و هدف: یکی از عمده ترین آلاینده های محیط زیست که در پساب صنایع مختلف از جمله نساجی وجود دارد، وجود رنگ می باشد که برای انسان و محیط زیست آلودگی ایجاد کرده است. رنگ های آزو، بزرگ ترین و بیش ترین کلاس از رنگ های تجاری هستند (حدود ۵۰ درصد). لذا هدف از این مطالعه، کارایی نانو ذرات اکسید روی دوپ شده با اکسید کروم در حذف رنگزای راکتیو سیاه ۵ از محیط های آبی در حضور اشعه خورشید بود.

مواد و روش ها: این مطالعه یک مطالعه تجربی - آزمایشگاهی بود که با استفاده از طراحی آزمایش سطح - پاسخ انجام شد. نانو ذرات اکسید روی دوپ شده با کروم با روش هم رسوبی سنتز شد. از آنالیز XRD و SEM جهت تعیین مشخصات نانو ذرات استفاده شد. اثر پارامترهایی شبیه pH، دوز نانو ذره، غلظت اولیه رنگ RB5 و زمان تماس بر کارایی حذف مورد بررسی قرار گرفت. غلظت ماده رنگزای RB5 نیز با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۹۷ تعیین گردید. تحلیل مدل پیشنهادی به روش آنالیز واریانس ANOVA انجام شد.

یافته ها: نتایج مشخص ساخت که با افزایش غلظت نانو ذره و زمان تماس کارایی حذف افزایش یافت. هم چنین مشخص گردید که با افزایش غلظت اولیه رنگ و pH کارایی حذف به ترتیب کاهش یافت. شرایط بهینه برای حذف رنگزا در pH=۴، غلظت نانو ذره ۱/۷۵ گرم در لیتر، غلظت اولیه رنگزا ۱۱۲/۵ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۷۵ دقیقه که در این شرایط راندمان حذف برابر ۷۵/۴۱ و در شرایط مطلوب برابر ۰/۹۰۵ می باشد.

استنتاج: به طور کلی نتایج نشان داد که می توان از نانو ذرات اکسید روی دوپ شده با کروم به عنوان یک روش سریع و موثر و مقرون به صرفه در حذف مواد رنگزا از محیط های آبی استفاده کرد. هم چنین طراحی آزمایش به نحو مطلوبی فرایند حذف را بهینه می سازد و کاهش تعداد آزمایش ها سبب افزایش بازده حذف آلاینده می گردد.

واژه های کلیدی: راکتیو سیاه ۵، نانو ذرات اکسید روی دوپ شده با کروم، فتوکاتالیست، تصفیه فاضلاب

مقدمه

یکی از عمده ترین صنایع پایه در هر کشور، صنایع نساجی می باشد (۱). صنایع نساجی حجم زیادی از رنگزای

را تولید می کند که سمی و غیر قابل تجزیه می باشد. این رنگ ها ایجاد مشکلات جدی آلودگی در محیط زیست

E-mail: ehsan.abouee@gmail.com

مؤلف مسئول: احسان ابویی مهریزی - تهران: دانشگاه علوم پزشکی ایران، گک دانشکده بهداشت

۱. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۲. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

۳. دانشجوی دکتری مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۹/۸ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۴/۹/۱۵ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۴/۶

عامل اکسیدکننده قوی است و به طور کامل آلایندهای آلی را اکسید می‌نماید. ممکن است که از برخی از اکسیدهای فلزی و سولفیدها به عنوان کاتالیزور برای این فرایند استفاده گردند (۸).

در سال‌های اخیر، تحقیقات در مورد روش جدید نانو بیولوژیکال صورت گرفته است. فرآیند فوتونانو کاتالستی، که با بهره‌گیری نانو ذرات با روش فتوکاتالست‌های نیمه هادی، انجام می‌گردد با توجه هزینه پایین آن، غیر سمی، ثبات شیمیایی نسبتاً بالا از کاتالیزور و امکان استفاده از نور خورشید به عنوان یک منبع تابش ارزان قیمت بسیار مورد توجه قرار گرفته است (۹). اکسید روی به عنوان یکی از نیمه هادی‌های فلزی تجزیه کننده آلایندهای آب توسط پرتو فرابنفش مورد توجه بوده، اگرچه میزان کاربرد آن کم تر از دی اکسید تیتانیوم است. اکسید روی دارای حفره باندی (3/2 eV) مشابه دی اکسید تیتانیوم است (۱۰). ثر دوپینگ فلزی در فعالیت یک فتوکاتالست توسط عوامل مختلفی تعیین می‌شوند از قبیل: ماهیت و میزان دوپنت، روش تهیه و غلظت اولیه آلایندهایی که مورد تصفیه قرار می‌گیرند (۳).

یکی از مفاهیم طراحی آزمایش‌ها، روش سطح- پاسخ (RSM) می‌باشد. این روش مجموعه‌ای از تکنیک‌های ریاضی و آماری است که جهت توسعه، بهبود و بهینه‌سازی فرآیندهایی به کار می‌رود که در آن‌ها سطح مورد نظر تحت تأثیر متغیرهای بسیاری قرار داشته و هدف بهینه کردن پاسخ مزبور است. روش سطح- پاسخ، تکنیکی مفید برای ارزیابی چند متغیر ورودی است که بر مقیاس‌های کارایی یا خصوصیات کیفی محصول یا فرایند مورد بررسی اثر می‌گذارند. هم‌چنین این روش ابزاری مفید در مطالعات بهینه‌سازی است (۱۱). هدف از این مطالعه تعیین کارایی نانوذرات اکسید روی دوپ شده با اکسید کروم در حذف رنگزای راکتیو بلاک ۵ با استفاده از نور خورشید با روش RSM می‌باشد.

و هم‌چنین موجب آزاد کردن مواد سرطان‌زا و سمی در محیط‌های آبی می‌شوند (۲). فاضلاب صنایع مذکور دارای غلظت بالایی از ترکیبات آلی و غیر آلی می‌باشد. رنگ‌های آلی یکی از گروه‌های اصلی آلوده‌کننده محیط‌زیست بوده که از فاضلاب صنایع نساجی و دیگر صنایع منتشر می‌شوند (۳). تخمین زده می‌شود که ۱۵ درصد از کل تولیدات رنگ در طول فرایند رنگرزی وارد فاضلاب صنایع نساجی می‌شود (۴). عداد رنگ‌هایی که در حال حاضر در صنایع نساجی استفاده می‌شوند، بیش از ۱۰۰۰۰۰ نوع می‌باشد، که سالیانه 7×10^5 تن رنگزا تولید می‌شود. در این میان رنگ‌های گروه آزو، بزرگ‌ترین و مهم‌ترین طبقه این رنگ‌ها را تشکیل می‌دهند، که ۶۰ تا ۷۰ درصد همه رنگ‌های صنعت نساجی را تشکیل می‌دهند (۴).

روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی از قبیل: ترسیب، جذب، هوادهی، لخته‌سازی، اسمز معکوس و اولترافیلتراسیون برای تصفیه آلایندهای رنگی صنایع نساجی وجود دارد (۷-۵). از میان روش‌های تصفیه مذکور فوتواکسیداسیون به عنوان یک جایگزین مقرون به صرفه در نظر گرفته شده است. با توجه به مزایای تجزیه فتوکاتالستی این فرایند نسبت به تکنیک‌های سنتی به یکی از امیدوار کننده‌ترین روش‌های تصفیه فاضلاب تبدیل شده زیرا اکسیداسیون سریع، عدم تشکیل محصولات چند حلقه‌ای، اکسیداسیون آلاینده در محدوده پایین ppb و تولید محصولات بی‌خطر می‌نماید (۲). یکی از امید بخش‌ترین روش‌های تصفیه براساس توان تخریب ترکیبات آلی خطرناک فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته گزارش شده است. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تصفیه شیمیایی می‌باشد که بسیاری از آلایندهایی که توسط فرآیندهای تصفیه متعارف از قبیل روش‌های انعقاد، لخته‌سازی و تصفیه بیولوژیکی قابل حذف نمی‌باشند را حذف می‌کند (۴). فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) از روش‌های است که در آن رادیکال‌های OH° تولید می‌شوند. OH°

مواد و روش ها

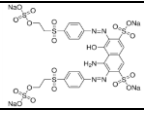
روش بررسی

این تحقیق یک مطالعه تجربی- بردی است که در مقیاس آزمایشگاهی انجام گردیده است. مراحل انجام تحقیق به شرح ذیل می باشد.

مواد شیمیایی مورد نیاز

رنگزای مورد استفاده با نام تجاری Reactive Black 5 ساخت شرکت الوان ثابت همدان می باشد. علت انتخاب این رنگ ها فراوانی مصرف و کاربرد زیاد آن در صنایع نساجی کشور می باشد. استات روی ($ZnAc_2 \cdot 2H_2O$)، اکسید کروم (CrO) و هیدروکسید سدیم ($NaOH$) ساخت شرکت Merck می باشد. جهت تنظیم pH نیز از هیدروکسید سدیم ($NaOH$) و اسید سولفوریک (H_2SO_4) (Merck) استفاده شد، هم چنین مواد شیمیایی مورد نیاز با گرید آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفت. مشخصات رنگ در جدول شماره ۱ نشان داده شده است.

جدول شماره ۱: مشخصات رنگ Reactive Black 5

رنگ	ساختار شیمیایی	فرمول شیمیایی	λ_{max}	وزن مولکولی	CI
Reactive Black 5		$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_4$	۵۹۷	۹۹۱/۸۲	۲۰۵۰۵

محلول ذخیره رنگزا

برای تهیه محلول ذخیره رنگزا با غلظت (۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر)، ۱ گرم رنگ را در آب بدون یون حل کرده و به منظور جلوگیری از تغییرات غلظت، محلول ذخیره در یخچال نگه داری شد. λ_{max} رنگ مورد نظر با استفاده از روش استاندارد متد به دست آمد (۱۲). رنگ مورد نظر با دستگاه اسپکتروفتومتر UV/VIS کمپانی PG اسکن شده که طول موج آن ۵۹۷ نانومتر تعیین گردید. هم چنین منحنی استاندارد رنگ مورد نظر با غلظت های مختلف از محلول ذخیره تهیه و برای محاسبه غلظت های مجهول بعد از فرایند حذف از

آن استفاده شد. در ادامه میزان درصد حذف رنگ در این تحقیق از رابطه شماره ۱ به دست آمد:

$$R\% = [C_0 - C_t / C_0] \times 100$$

$$R\% = \text{درصد حذف رنگزا}$$

$$C_0 = \text{غلظت رنگزا در زمان صفر (mg/l)}$$

$$C_t = \text{غلظت رنگزا در زمان t (mg/l)}$$

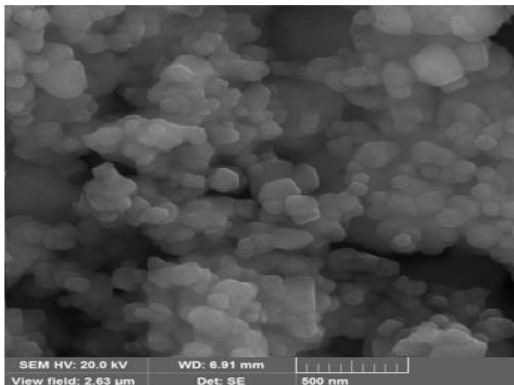
نمونه های رنگزا بعد از فرایند فتوکاتالیستی نمونه برداری شده و سانتریفیوژ (۳۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۵ دقیقه) گردیده و با اسپکتروفتومتر جذب آن در طول موج مشخص شده قرائت شده است.

مشخصات راکتور و منبع تابش اشعه UV

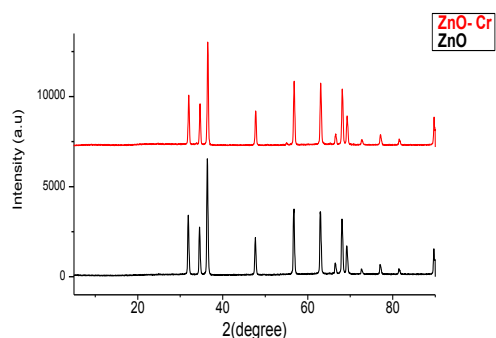
در این تحقیق ۱۰۰ میلی لیتر نمونه رنگزا را در بشری به حجم ۲۵۰ میلی لیتر که به عنوان راکتور منقطع در نظر گرفته شده، ریخته و سپس روی شیکر گذاشته و در ساعات ۱۲ الی ۱۴ که شدت نور آفتاب بیش تر بوده، در معرض نور خورشید قرار داده و در زمان های مورد نظر از آن نمونه برداری شده است. هم چنین در حین آزمایشات، شدت اشعه UV با دستگاه UVA meter ساخت شرکت CHY تایوان و شدت نور با دستگاه لوکس متر (LUX Meter) ساخت شرکت Lutron تایوان اندازه گیری شد. میانگین شدت اشعه UV و شدت نور به ترتیب $1/331 \text{ Mw/cm}^2$ و نور برابر ۶۲۰ لوکس می باشد.

سنتر نانو ذره

۶ گرم استات روی را به ۱۰۰ میلی لیتر هیدروکسید سدیم ۰/۰۱ نرمال اضافه و روی همزن قرار داده، سپس ۴۰ میلی لیتر آب مقطر بدون یون را قطره قطره به آن افزود، در ادامه درصدهای ۰/۵، ۱ و ۲ از اکسید فلزی کروم به همراه ۱ میلی لیتر سورفکتانت ان بوتیل آمین به آن افزوده و ۲۴ ساعت روی همزن قرار گرفت. محلول فوق را در ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ کرده و چند بار با آب مقطر بدون یون شستشو داده و در دمای $100^\circ C$ خشک گردید (۱۳).



تصویر شماره ۱: SEM نانوذره اکسید روی دوپ شده با اکسید کروم



تصویر شماره ۲: XRD نانوذره اکسید روی دوپ شده با اکسید کروم

همچنین برای تایید نانو ذرات ZnO دوپ شده به دست آمده طیف سنج پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده گردید و از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای تعیین قطر منافذ و شکل نانو ذرات اکسید روی استفاده گردید.

مشخصات نانو ذره

از میکروسکوپ الکترونی برای توصیف شکل و اندازه ذرات اکسید تیتانیم استفاده شده است. در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است که میانگین اندازه ذرات ۳۰ نانومتر تعیین نموده، از این رو توزیع اندازه ذرات مناسب می باشد.

همچنین XRD نانو ذره اکسید روی دوپ شده با اکسید کروم در زاویه ۴ الی ۹۰ درجه انجام شد که در تصویر شماره ۲ نشان داده شده است.

طراحی آزمایش

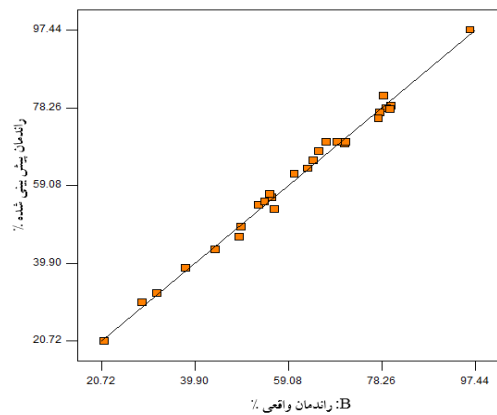
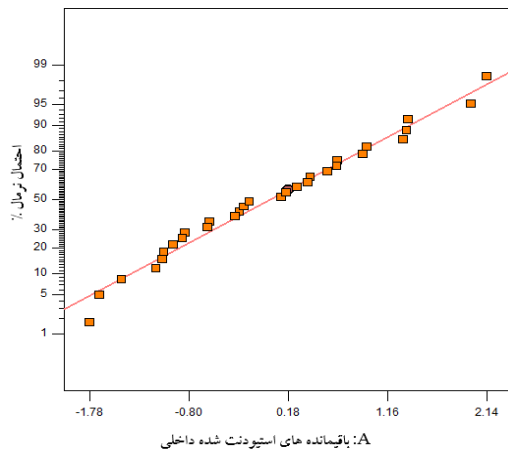
در این مطالعه از روش سطح- پاسخ و نرم افزار Design Expert نسخه ۷ استفاده گردید. دامنه متغیرهای pH،

جدول شماره ۲: طراحی آزمایش با روش سطح- پاسخ

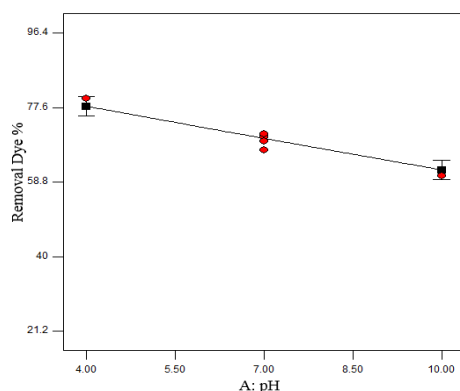
Response 1	Removal Dye %	Factor 4 D: Time min	Factor 3 C: Con Dye mg/l	Factor 2 B: Con Nano g/l	Factor 1 A:pH	Block	Run	Std
۷۷/۶	۷۵	۱۱۲/۵	۳	۷	Block1	۱	۲۰	
۷۰/۳	۷۵	۱۱۲/۵	۱/۷۵	۷	Block1	۲	۲۶	
۳۲/۱	۳۰	۲۰۰	۰/۵	۴	Block1	۳	۵	
۴۴	۱۲۰	۲۰۰	۳	۱۰	Block1	۴	۱۶	
۷۸/۶	۷۵	۲۵	۱/۷۵	۷	Block1	۵	۲۱	
۴۹/۳	۱۲۰	۲۰۰	۰/۵	۴	Block1	۶	۱۳	
۷۰/۸	۷۵	۱۱۲/۵	۱/۷۵	۷	Block1	۷	۳۰	
۶۹/۱	۷۵	۱۱۲/۵	۱/۷۵	۷	Block1	۸	۲۹	
۴۹	۳۰	۲۵	۰/۵	۱۰	Block1	۹	۲	
۶۳	۱۲۰	۲۵	۰/۵	۱۰	Block1	۱۰	۱۰	
۹۶/۴	۱۲۰	۲۵	۳	۴	Block1	۱۱	۱۱	
۶۶/۸	۷۵	۱۱۲/۵	۱/۷۵	۷	Block1	۱۲	۲۵	
۶۰/۳	۷۵	۱۱۲/۵	۱/۷۵	۱۰	Block1	۱۳	۱۸	
۲۱/۲	۳۰	۲۰۰	۰/۵	۱۰	Block1	۱۴	۶	
۲۹	۱۲۰	۲۰۰	۰/۵	۱۰	Block1	۱۵	۱۴	
۶۴/۲	۳۰	۲۵	۳	۱۰	Block1	۱۶	۴	
۵۶/۲	۷۵	۲۰۰	۱/۷۵	۷	Block1	۱۷	۲۲	
۷۰	۷۵	۱۱۲/۵	۱/۷۵	۷	Block1	۱۸	۲۷	
۵۵/۳	۷۵	۱۱۲/۵	۰/۵	۷	Block1	۱۹	۱۹	
۷۹/۹	۷۵	۱۱۲/۵	۱/۷۵	۴	Block1	۲۰	۱۷	
۷۰/۶	۱۲۰	۱۱۲/۵	۱/۷۵	۷	Block1	۲۱	۲۴	
۳۸	۳۰	۲۰۰	۳	۱۰	Block1	۲۲	۸	
۷۷/۹	۱۲۰	۲۵	۳	۱۰	Block1	۲۳	۱۲	
۷۹/۲	۱۲۰	۲۵	۰/۵	۴	Block1	۲۴	۹	
۵۴/۲	۳۰	۱۱۲/۵	۱/۷۵	۷	Block1	۲۵	۲۳	
۵۲/۸	۳۰	۲۵	۰/۵	۴	Block1	۲۶	۱	
۷۰/۱	۷۵	۱۱۲/۵	۱/۷۵	۷	Block1	۲۷	۲۸	
۶۵/۳	۱۲۰	۲۰۰	۳	۴	Block1	۲۸	۱۵	
۸۰/۲	۳۰	۲۵	۳	۴	Block1	۲۹	۳	
۵۵/۷	۳۰	۲۰۰	۳	۴	Block1	۳۰	۷	

جدول شماره ۳: نتایج آنالیز واریانس و متغیرهای پیشگو در مدل پیش بینی کننده راندمان حذف رنگزا

منبع	مقدار F	احتمال	مجموع مربعات	درجه آزادی
مدل	۱۴۰/۹۲	<۰/۰۰۰۱	۸۴۱۸/۸۰	۱۴
A-pH	۲۷۱/۴۷	<۰/۰۰۰۱	۱۱۵۸/۴۱	۱
B- Con Nano	۳۶۸/۷۷	<۰/۰۰۰۱	۱۵۷۳/۶۰	۱
C-Con Dye	۸۱۷/۶۲	<۰/۰۰۰۱	۳۴۸۸/۹۱	۱
D-Time	۲۱۰/۶۵	<۰/۰۰۰۱	۸۹۸/۸۸	۱
باقیمانده خطا	-	-	۶۴/۰۱	۱۵
ضعف برپرازش	۲۰۶۶	۰/۱۴۵۵	۵۳/۸۹	۱۰



تصویر شماره ۳: بررسی کفایت مدل



غلظت نانو ذره، غلظت رنگزا و زمان تماس وارد نرم افزار شده و نرم افزار مطابق متغیرها تعداد ۳۰ ران آزمایش را تعریف نموده است که در جدول شماره ۲ نشان داده شده است. روش سطح- پاسخ مجموعه ای از روش های آماری و ریاضی مفید برای مدل سازی و تحلیل مسائلی است که پاسخ مورد نظر تابعی از چندین متغیر است. هدف از به کارگیری این روش بهینه نمودن پاسخ است. در جدول شماره ۲، مقدار بیش ترین و کم ترین متغیرها که در طراحی آمده است، نشان داده شده است.

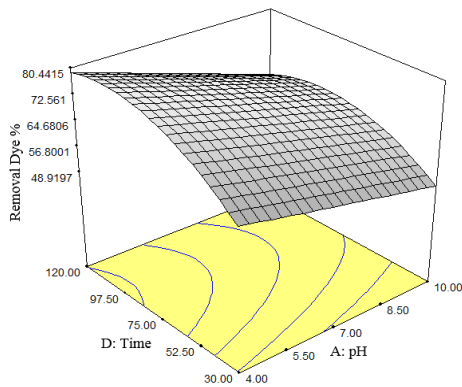
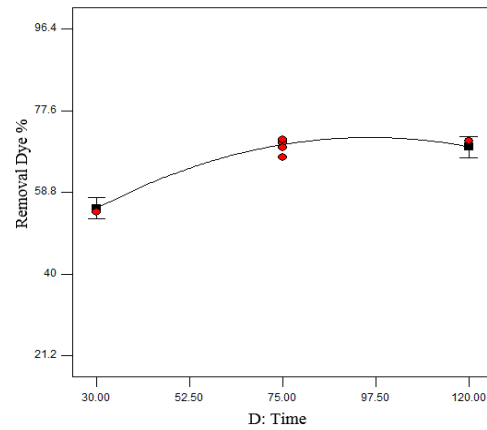
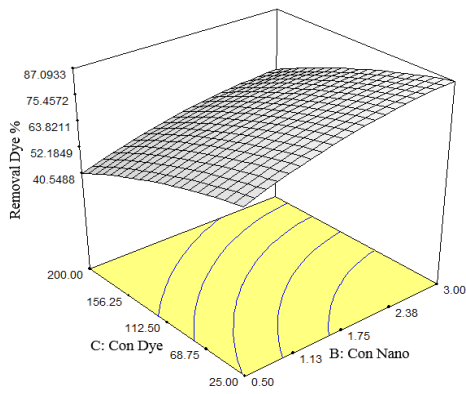
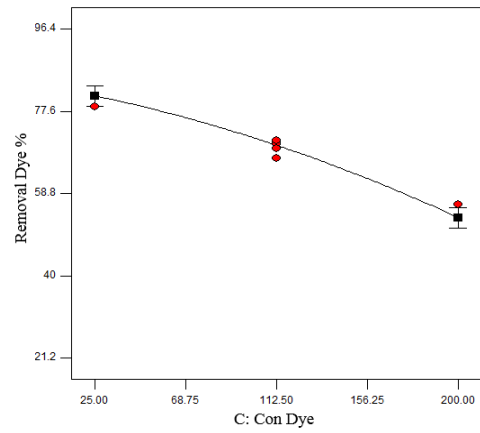
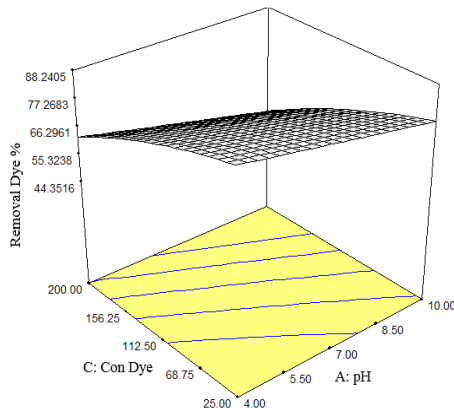
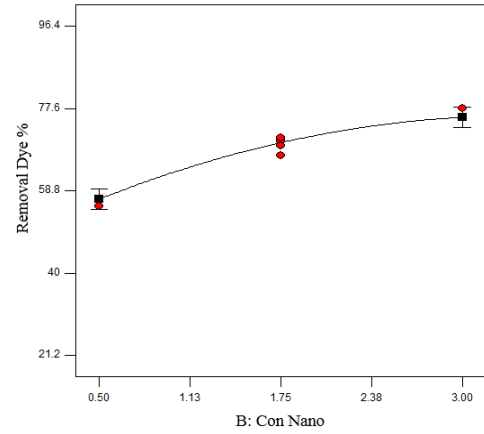
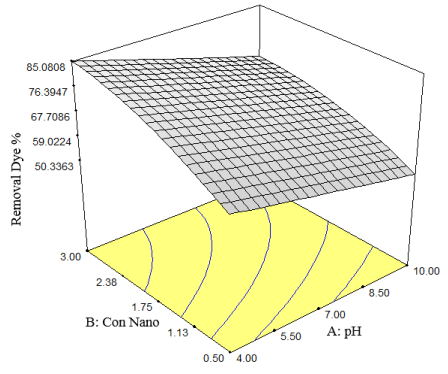
یافته ها

آنالیز واریانس (ANOVA) برای ارزیابی اثرات معنی دار متغیرهای مستقل بر روی متغیر پاسخ یعنی راندمان حذف رنگ انجام شد. آنالیز واریانس یکی پرکاربردترین تکنیک به منظور تفسیر نتایج آماری می باشد (۱۴، ۱۵). با انجام آنالیز رگرسیونی، مدل چند جمله ای درجه دوم برای پیش بینی راندمان به دست آمد. پردازش داده های به دست آمده برای مقدار راندمان بر اساس مدل چند جمله ای درجه دوم بود. مدل پیشنهادی مطابق رابطه زیر می باشد:

$$\text{حذف رنگزا (\%)} = 69.78 - (8.02 \text{ pH}) + (9.35 \text{ Con Nano}) - (13.92 \text{ Con Dye}) + (7.07 \text{ Time})$$

مطابق جدول شماره ۳، از نظر آماری متغیرهای مستقل pH، غلظت نانو ذره، غلظت اولیه رنگزا و زمان تماس به صورت خطی معنی دار بودند.

در این مطالعه به منظور بررسی کفایت مدل پیشنهادی مطابق تصویر شماره ۳ از نمودارهای مختلف مانند توزیع نرمال و نمودار همبستگی استفاده شده است. در تصویر شماره ۳- A، مقادیر باقیمانده های استیودنت شده داخلی بیانگر قابل قبول بودن مدل در تامین فرضیات آنالیز واریانس می باشد. در تصویر شماره ۳- B، مدل پیشنهادی برای راندمان حذف رنگزا به ترتیب با مقادیر R^2 و R^2 اصلاح شده برابر ۰/۹۰ و ۰/۸۱، به خوبی بر داده های آزمایشی منطبق است.

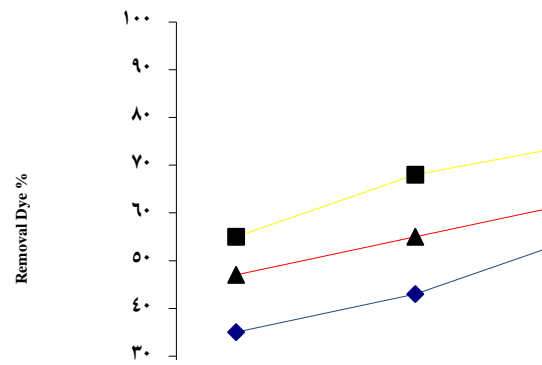


تصویر شماره ۴: نمودارهای تاثیر هر یک از متغیرهای مستقل بر کارایی حذف رنگزا

در تصویر شماره ۴ از نمودارهای متغیرهای مستقل پیداست که با افزایش متغیر pH (A) و غلظت رنگزا (C) کارایی حذف رنگزا کاهش یافته است. با افزایش متغیرهای غلظت نانو ذره (B) و زمان تماس (D) کارایی افزایش داشته است.

تصویر شماره ۵: نمودار همپوشانی تاثیر متغیرهای مستقل بر کارایی حذف رنگزا

تصویر شماره ۵، همپوشانی متغیرهای مستقل بر کارایی حذف رنگزا را نشان می‌دهد و مشخص می‌نماید که کدام متغیر تاثیر بیش تری بر حذف رنگزا داشته است. هم‌چنان که در تصویر شماره ۶ نشان داده شده است، درصد بهینه اکسید کروم که در تهیه نانو ذره استفاده گردیده است را به دست آورده که به این منظور غلظت رنگزا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، غلظت نانوذره را ۱ گرم در لیتر و pH محلول ۷ (خنثی) در نظر گرفته شد که در زمان‌های تماس ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ نمونه برداری و راندمان مشخص شد.



تصویر شماره ۶: نمودار درصد اکسید کروم در ساختار نانوذره (غلظت رنگزا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، غلظت نانو ذره ۱ گرم در لیتر، pH برابر ۷ و زمان نمونه برداری ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه)

بحث

نتایج حاصل از تصویر SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) نشان می‌دهد که اندازه نانو ذره اکسید روی دوپ شده با اکسید کروم در این مطالعه کم‌تر از ۶۰ nm بوده که ابعاد آن برای نانو ذره مناسب می‌باشد. تکنیک پرتو ایکس (XRD) در زاویه ۴ الی ۹۰ درجه بررسی و نشان داد که نانو ذره از کیفیت مناسبی برخوردار می‌باشد. آزمایشات در ساعت ۱۲ الی ۱۴ که بیش ترین شدت نور وجود داشته، انجام شد، هم‌چنین هم‌زمان با انجام آزمایشات، شدت نور UV و روشنایی نور خورشید اندازه گیری شده است. جدول شماره ۳ نشان داد که داده‌ها در تامین فرضیات آنالیز واریانس مدل قابل قبولی را دارا می‌باشد. هم‌چنین به ترانسفرم کردن متغیر پاسخ

نیاز نیست، بلکه توزیع خطاها به طور قابل قبولی نرمال است. هم‌چنین نشان می‌دهد مدل براش شده برای متغیر پاسخ، قابل قبول بوده و عاری از خطاهای ناشی از بروز اشتباه در ثبت داده می‌باشد. در تصویر شماره ۶، درصدهای ۱، ۰/۵، ۱ و ۲ از اکسید کروم دوپ شده با اکسید روی مورد آزمایش قرار گرفت که ۱ درصد راندمان بهتری را نشان می‌دهد که در آزمایشات اصلی از این نانو ذره استفاده گردیده است. Abdollahi در مطالعه‌ای که در سال ۲۰۱۱ در کشور مالزی با عنوان بررسی مشخصات نانو ذرات سنتز شده اکسید روی دوپ شده با منگنز انجام داد، درصدهای ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ از منگنز را به عنوان دوپانت با اکسید روی سنتز نمود که نتایج نشان داد غلظت ۱ درصد منگنز دارای سایز ذرات ریزتر است، به صورتی که ۷۷ درصد ذرات سایزی بین ۱۵ تا ۳۵ نانومتر را دارا بوده و هم‌چنین در این درصد، ذرات کاملاً از هم جدا و چسبندگی بین ذرات مشاهده نگردیده است (۱۶).

بر اساس نتایج آنالیز واریانس در جدول شماره ۳، مدل رگرسیونی پیشنهادی برای میزان راندمان حذف رنگزا از نظر آماری در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی دار می‌باشد. هم‌چنین ضعف بر ارزش برای مدل پیشنهادی در سطح اطمینان ۹۵ درصد بی‌معنی بود. بر اساس آزمون ضعف بر ارزش اختلاف بین مقادیر پیش‌بینی شده و مقادیر به دست آمده با مقادیر خطای خالص بین تکرارهای مختلف از مقدار متغیر پاسخ مقایسه می‌شوند. pH فاضلاب‌های رنگی معمولاً دامنه گسترده‌ای در بر می‌گیرد و نقش اساسی را در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل دارد. به عبارت دیگر pH محلول خصوصیات بار سطحی ذرات فتوکاتالیست را تحت تاثیر قرار می‌دهد (۱۷). هم‌چنین تحت شرایط اسیدی، رادیکال هیدروکسیل یک اکسیدان فعال و غالب بوده و تحت شرایط قلیایی، رادیکال هیدروکسیل حداکثر توان اکسیدکنندگی خود را ندارد (۱۷، ۳). بر اساس تصویر شماره ۳-B، توزیع خطاها به طور قابل توجهی نرمال

اکسید روی دوپ شده با کروم، نتیجه مشابهی به دست آورد (۴). در تصویر شماره ۴-C و تصویر شماره ۵ (ب) و (د) تاثیر غلظت اولیه رنگزا نشان داده شده است که رنج غلظت رنگ مورد استفاده بین ۲۵ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر می باشد. نتایج نشان می دهد که با افزایش غلظت اولیه رنگزا، کارایی حذف کاهش داشته است. در مطالعات مشابه نیز همین نتایج به دست آمده است. از جمله در تحقیق دارینی و همکاران که برای حذف رنگ اسید بلاک ۱ از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات آهن با ظرفیت صفر انجام شد، در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه، pH خنثی، غلظت جاذب ۱/۶ گرم در ۲۰۰ میلی لیتر و غلظت اولیه رنگزا از ۲۵ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر مورد بررسی قرار گرفت که درصد حذف با افزایش اولیه غلظت رنگزا کاهش یافت (۲۳). این امر نشان می دهد که جذب سطحی تا حد زیادی به غلظت اولیه رنگ بستگی دارد، با این حال در غلظت های بالا، نقاط در دسترس جذب کم تر می شود و در نتیجه درصد جذب کم تر می شود و راندمان کاهش می یابد. در تصویر شماره ۴-D و تصویر شماره ۵ (ج)، تاثیر زمان تماس نشان داده شده است که واضح است با افزایش زمان تماس، کارایی حذف رنگزا افزایش یافت، زیرا تولید رادیکال های هیدروکسیل آزاد در باند رسانا با افزایش زمان تماس افزایش می یابد (۲۴). با استفاده از نرم افزار، شرایط بهینه آزمایشات نیز برابر است با $pH=4$ ، غلظت نانو ذره ۱/۷۵ گرم در لیتر، غلظت اولیه رنگزا ۱۱۲/۵ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۷۵ دقیقه که در این شرایط راندمان حذف برابر ۷۵/۴۱ و شرایط مطلوب برابر ۰/۹۰۵ می باشد.

در پایان می توان نتیجه گیری کرد که در این تحقیق، تجزیه فتوکاتالیستی رنگ راکتیو بلاک ۵ با نانو ذره اکسید روی دوپ شده با اکسید کروم که در معرض نور خورشید قرار گرفته، مورد بررسی قرار گرفت. SEM و XRD تشکیل نانو ذره اکسید روی دوپ شده با کروم را تایید می کند. نتایج طراحی آزمایش نشان داد متغیرهای مستقل pH، غلظت نانو ذره، غلظت اولیه رنگ

است. در تصویر شماره ۴-A و نمودار همپوشانی در (الف، ب و ج) نشان داده شده است که حذف در pH اسیدی، کارایی بهتری داشته و با افزایش pH، کارایی حذف رنگزا کاهش می یابد. در pH اسیدی، احیای مستقیم توسط الکترون ها در باند هدایت ممکن است نقش مهمی را در تجزیه رنگ داشته و منجر به ایجا شکاف احیا کننده در باندهای رنگزا شود (۱۹). هم چنین جذب کم رنگزا در سطح کاتالیست در pH قلیایی ناشی از حضور یون های اضافی OH^- است که با آنیون های رنگزا برای تصاحب کاتالیست رقابت می کنند. به هر حال توصیف اثر pH بر راندمان فرایند رنگبری فتوکاتالیستی کار مشکلی است، چون مکانیزم های زیادی از قبیل حمله رادیکال هیدروکسیل، اثر اکسیداسیون مستقیم به وسیله حفره مثبت و احیا مستقیم به وسیله الکترون در باند هدایت می تواند به تجزیه رنگزا کمک کند. اهمیت هر کدام بستگی به طبیعت ماده رنگزا و pH دارد (۱۹). ملکی و همکارانش نیز مطالعه ای را با عنوان حذف فتوکاتالیستی و سونو کاتالیستی رنگزاهای راکتیو سیاه ۵ و دیسپرس نارنجی ۲۵ انجام دادند، مشخص نمودند که pH اسیدی بیش ترین راندمان حذف را داشته است (۲۱). در تصویر شماره ۴-B و تصویر شماره ۵ (الف و د) تاثیر غلظت نانو ذره نشان داده شده است که با افزایش غلظت نانو ذره از ۰/۵ به ۳ گرم در لیتر کارایی افزایش داشته است. به دلیل افزایش میزان نانو ذرات، سطح فعال کاتالیست افزایش یافته و موجب می شود مقدار رنگبری افزایش یابد (۱). اگر مقدار نانو ذره از حدی بالاتر رود، دیگر تأثیری روی حذف ندارد و باعث کاهش راندمان حذف می شود که علت این امر aggregate یا تجمع نانو ذرات می باشد که در اثر تجمع ذرات سطح تماس کاهش یافته و هم چنین در اثر افزایش سطح تماس، تعداد نانو ذراتی که پرتو دریافت می کنند، کاهش یافته و در نتیجه راندمان حذف نیز کاهش می یابد (۲۲).

Yadav در سال ۲۰۱۳ در مطالعه ای تحت عنوان

تجزیه فتوکاتالیستی رنگزای متیل اورانژ با نانو ذرات

خورشید کارایی خوبی دارد.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی می‌باشد و نویسندگان این مقاله بدین وسیله تشکر و سپاس خود را از معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی خراسان شمالی به خاطر حمایت‌های مالی اعلام می‌دارند هم‌چنین در پایان نیز از کلیه عزیزانی که به هر نحوی در این پژوهش اینجانبان را مساعدت کرده‌اند، تقدیر و تشکر می‌گردد.

و زمان تماس رابطه معناداری با حذف رنگزا داشته است. هر چند در تصاویر شماره ۴ و ۵ نشان داده شده است که تاثیر متغیر غلظت نانو ذره و غلظت رنگ، بیش تر از متغیرهای pH و زمان تماس می‌باشد. هم‌چنین نمودارها نشان می‌دهد که با افزایش pH و غلظت اولیه رنگزا، کارایی فرایند کاهش و با افزایش غلظت نانو ذره و زمان تماس، کارایی فرایند افزایش می‌یابد. با توجه به نتایج به دست آمده در این تحقیق می‌توان نتیجه گرفت که فرایند تجزیه فتوکاتالیستی رنگزای راکتیو سیاه ۵ با نانو ذره اکسید روی دوپ شده با کروم در برابر نور

References

- Zazouli MA, Yazdani J, Balarak D, Ebrahimi M, Mahdavi Y. Investigating the removal rate of acid Blue 113 from aqueous solution by canola (*Brassica Napus*). *J Mazandaran Univ Med Sci* 2013; 22(2): 71-78.
- Arslan I, Balcioglu IA, Tuhkanen T, Bahnemann D. $H_2O_2/UV-C$ and $Fe^{2+}/H_2O_2/UV-C$ versus $TiO_2/UV-A$ Treatment for Reactive Dye Wastewater. *Journal of Environmental Engineering* 2000; 126(10): 903-911.
- Pouretedal HR, Eskandari H, Keshavarz MH, Semnani A. Photodegradation of organic dyes using nanoparticles of cadmium sulfide doped with manganese, nickel and copper as nanophotocatalyst. *Acta Chimica Slovenica* 2009; 56(2): 353-361.
- Eyasu A, Yadav O, Bachheti R. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Dye using Cr-doped ZnS Nanoparticles under Visible Radiation. *International Journal of Chem Tech Research* 2013; 5(4): 1452-1461.
- Toma F-L, Bertrand G, Chwa SO, Klein D, Liao H, Meunier C, et al. Microstructure and photocatalytic properties of nanostructured TiO_2 and TiO_2-Al coatings elaborated by HVOF spraying for the nitrogen oxides removal. *Materials Science and Engineering: A* 2006; 417(1): 56-62.
- Corro G, Fierro J, Vázquez O. Strong improvement on CH 4 oxidation over Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ catalysts. *Catalysis Communications* 2005; 6(4): 287-292.
- Vázquez-Cuchillo O, Cruz-López A, Bautista-Carrillo LM, Bautista-Hernández A, Torres Martínez LM, Wohn Lee S. Synthesis of TiO_2 using different hydrolysis catalysts and doped with Zn for efficient degradation of aqueous phase pollutants under UV light. *Research on Chemical Intermediates* 2010; 36(1): 103-113.
- Daneshvar N, Aber S, Hosseinzadeh F. Study of CI acid orange 7 removal in contaminated water by photo oxidation processes. *Global Nest J* 2008; 10(1): 16-23.
- Abo-Farha S. Photocatalytic degradation of monoazo and diazo dyes in wastewater on nanometer-sized TiO_2 . *Journal of American Science* 2010; 6(11).
- Jonidi Jafari A, Rezae Kalantari R, Gholami

- M, Esrafil A. Photocatalytic removal of aniline from synthetic wastewater using ZnO nanoparticle under ultraviolet irradiation. *Iran J Health Environ* 2012; 5(2): 167-178.
11. Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS, Escalera LA. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta* 2008; 76(5): 965-977.
 12. Lenore SAE, Andrew D. Standardized methods of water examination. Washington DC 1998: 531-546.
 13. Kansal SK, Ali AH, Kapoor S. Photocatalytic decolorization of bieberich scarlet dye in aqueous phase using different nanophotocatalysts. *Desalination* 2010; 259(1-3): 147-155.
 14. Behnajady MA, Modirshahla N, Hamzavi R. Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *J Hazard Mater* 2006; 133(1-3): 226-232.
 15. Montgomery DC. Design and analysis of experiments: Wiley New York; 1984.
 16. Abdollahi Y, Abdullah AH, Zainal Z, Yusof NA. Synthesis and characterization of Manganese doped ZnO nanoparticles. *International Journal of Basic & Applied Sciences* 2011; 11(4):62-69.
 17. Mahmoodi NM, Arami M, Limaee NY, Tabrizi NS. Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst. *Chem Engin J* 2005; 112(1-3): 191-196.
 18. Bali U, Çatalkaya E, Şengül F. Photodegradation of reactive black 5, direct red 28 and direct yellow 12 using UV, UV/H₂O₂ and UV/H₂O₂/Fe²⁺: a comparative study. *J Hazard Mater* 2004; 114(1-3): 159-166.
 19. Ghanbarian M, Mahvi AH, Nabizadeh R, Saeedniya S. A pilot study of RO16 discoloration and mineralization in textile effluents using the nanophotocatalytic process. *J of Water and Wastewater* 2008; 1(69):45-51.
 20. Kusvuran E, Gulnaz O, Irmak S, Atanur OM, Yavuz HI, Erbatur O. Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution. *J Hazard Mater* 2004; 109(1): 85-93.
 21. Maleki A, Mahvi AH, Ebrahimi R, Zandsalimi Y. Study of photochemical and sonochemical processes efficiency for degradation of dyes in aqueous solution. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2010; 27(6): 1805-1810.
 22. Zazouli MA, Ebrahimzadeh MA, Yazdani Charati J, Shiralizadeh Dezfoli A, Rostamali E, Veisi F. Effect of Sunlight and Ultraviolet Radiation in the Titanium Dioxide (TiO₂) Nanoparticles for Removal of Furfural from Water. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2013; 23(107): 126-138.
 23. Dareini F, Amini Ma, Zarei Sh, Saghi Mh. Removal of acid black 1 dye from aqueous solution using nano-iron particles. *Journal of Sabzevar Univ Med Sci* 2014; 20(5): 782-790.
 24. Dianati Tilaki R-A, Zazoli M-A, Yazdani J, Alamgholilu M, Rostamali E. Degradation of 4-chlorophenol by sunlight using catalyst of zinc oxide. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2014; 23(Suppl 2): 196-120.