



استفاده از باریکه‌های الکترونی برای رنگ‌زدایی محلول‌های آبی رنگ‌زای رآکتیو و اسیدی در حضور آب اکسیژنه

محمد رضا پارسائیان^{۱*}، فاطمه انوری^۱، منیره خیر خواه^۱، علی محمد حاجی شعبانی^۲، عباس بهجت^۳، محسن طبسی^۱
۱- پژوهشکده کاربرد پرتوها، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، صندوق پستی: ۳۸۹-۸۹۱۷۵، یزد-ایران
۲- دانشکده شیمی، دانشگاه یزد، صندوق پستی: ۷۴۱-۷۹۱۷۸، یزد-ایران
۳- دانشکده فیزیک، دانشگاه یزد، صندوق پستی: ۷۴۱-۷۹۱۷۸، یزد-ایران

چکیده: در این تحقیق، تخریب‌پذیری و رنگ‌زدایی رنگ‌های تجاری رآکتیو و اسیدی (RB5) و (AR151) پرتو دهی شده با باریکه‌های الکترونی مورد بررسی قرار گرفته است. محلول آبی هر دو رنگ با غلظت ۱۰۰ ppm تا دزهای مختلف ۱، ۳، ۶ و ۹ کیلوگری پرتو دهی شدند. تغییرات طیف جذبی، میزان رنگ‌زدایی، pH و اکسیژن شیمیایی مورد نیاز آن‌ها آزمایش شد. علاوه بر این اثر دز جذبی و افزایش آب اکسیژنه بر روی رنگ RB5 مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که محلول رنگی رآکتیو و اسیدی به طور مؤثری با پرتوهای الکترونی تخریب و رنگ‌زدایی می‌شوند. نوار جذبی رنگ‌های RB5 و AR151 در دز ۱ kGy به سرعت کاهش یافته و در دز ۹ kGy تقریباً به طور کامل ناپدید گردید. هم‌چنین میزان رنگ‌زدایی محلول RB5 با افزایش غلظت آب اکسیژنه تا ۵ mmol/L و در دز ۱ kGy به بالاتر از ۹۹.۷۸٪ رسید. pH محلول‌های رنگی مورد آزمایش نیز به دلیل تولید اسیدهای آلی و معدنی کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: پرتوهای الکترونی، رنگ‌های رآکتیو و اسیدی، رنگ‌زدایی و تخریب‌پذیری، آب اکسیژنه

Electron Beam Process for Decoloration of Reactive and Acid Dyes in Aqueous Solution in Presence of H₂O₂

M.R. Parsaeian^{1*}, F. Anvari¹, M. Kheirkhah¹, A.M. Haji Shabani², A. Behjat³, M. Tabasi¹
1- Radiation Application Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, AEOI, P.O. Box: 89175-389, Yazd-Iran
2- Department of Chemistry, University of Yazd, P.O.Box: 89178-741, Yazd - Iran
3- Department of Physics, University of Yazd, P.O.Box: 89178-741, Yazd - Iran

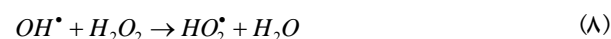
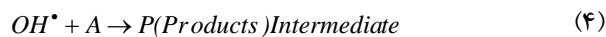
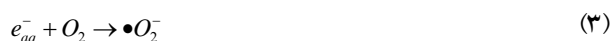
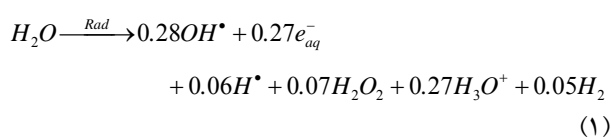
Abstract: In this study, degradation and decoloration of reactive and acid commercial dyes (C.I. Reactive Black 5 and C.I. Acid Red 151) in water under the irradiation with electron beams were investigated. Both dyes in aqueous solutions with the concentration of 100 ppm were irradiated at different doses of 1, 3, 6 and 9 kGy. The changes of the absorption spectra, degree of decoloration, pH, and chemical oxygen demand (COD) were analyzed. In addition to the influence of the absorbed dose the hydrogen peroxide additions on RB5 dye are discussed. The experimental results show that the reactive and acid dyes in aqueous solutions can be effectively degraded by irradiation with the electron beam. The absorption bands for RB5 and AR151 decreased rapidly at 1 kGy irradiation dose and disappeared almost completely at 9 kGy. Also the degree of decoloration of RB5 solution at 1 kGy dose and with the concentrations of H₂O₂ up to 5 mmol/L was higher than 99.78%. Due to the production of organic and inorganic acidic anions the pH decreased during the irradiation.

Keywords: Electron Beams, Reactive and Acid Dyes, Decoloration and Decomposition, H₂O₂

*email: parsaeian@yrpc.ir



الکترون آب پوشی شده^(۵) (e_{aq}^-) یا رادیکال هیدروژن (H^\cdot) سودمندتر خواهد بود. یک منبع مناسب برای تولید هر دو گونه رادیکال اکسایشی-کاهش‌ی تصفیه‌ی پساب، پرتوهای یوننده می‌باشد [۵]. پرتوهای آب با پرتوهای الکترونی یا تابش گاما، سبب تشکیل گونه‌های برانگیخته، رادیکال‌های آزاد و یون‌ها می‌شود [۶ تا ۹]. الکترون‌های پرانرژی قادرند با انتشار انرژی در درون آب هزاران واکنش ثانویه آغاز نمایند. راندمان تبدیل انرژی الکترون به یک محصول شیمیایی با مقدار $G^{(۶)}$ مشخص می‌شود. مقدار G ، میکرومول (μmol) محصول تولید شده یا از بین رفته در سیستم به ازای ۱ ژول انرژی جذب شده است [۵].



در این تحقیق امکان استفاده از باریکه‌های الکترونی جهت تخریب و رنگ‌زدایی محلول‌های رنگی RB5^(۷) و AR151^(۸)، در حضور و در نبود آب اکسیژنه بررسی شده است. محلول‌های آبی هر دو رنگ تا دزهای ۱ تا ۹kG پرتوهای شده، تغییرات طیف جذبی، pH، هم‌چنین درجه‌ی رنگ‌زدایی و میزان حذف اکسیژن شیمیایی موردنیاز ارزیابی شده‌اند [۱۰].

۲- بخش تجربی

۲-۱ مواد و دستگاه‌ها

از محلول آب اکسیژنه‌ی ۳۰٪ تهیه شده از شرکت مرک آلمان و آب دوبار تقطیر شده برای محلول‌سازی استفاده شد. رنگزاهای تجاری آزواسیدی و رآکتیو RB5 و AR151 (شکل ۱) از کارخانجات یزدباف تهیه گردید. پرتوهای الکترونی با استفاده از شتاب‌دهنده‌ی الکترون مدل TT200 ساخت شرکت IBM بلژیک و در ظروف پلی‌استیرنی به حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر انجام

آب یکی از موهبت‌های بزرگ الهی است که بنیان هر چیز زنده‌ای بر آن نهاده شده است. هم‌زمان با گسترش سریع صنعت و رشد فزاینده‌ی جمعیت، نیاز به آب (صنعتی، کشاورزی و آشامیدنی) نیز به شدت افزایش یافته است. تأمین آب به روش‌های مختلف از جمله تصفیه‌ی پساب‌های شهری و صنعتی به منظور استفاده‌ی مجدد از آن در کشاورزی و صنعت از راهکارهایی است که مورد توجه اغلب کشورها قرار گرفته است [۱].

نگرانی‌های زیست محیطی در این رابطه هنگامی بروز می‌نماید که بخش زیادی از آب مصرف شده به پساب‌های مقاوم و مضر با تخریب‌پذیری کم تبدیل می‌گردد. پساب‌های نساجی، با رنگ، جامدهای معلق، مواد آلی کلرینه شده، تعلیق‌کننده‌ها، بعضی از فلزات سنگین، pH، اکسیژن شیمیایی موردنیاز^(۱) و دمای متغیرشان شناخته می‌شوند. این پساب‌ها که از واحدهای رنگرزی و فرایندهای پایانی صنعت نساجی حاصل می‌شوند برای ادامه‌ی حیات موجودات ذره‌بینی^(۲) که وظیفه‌ی تخریب را بر عهده دارند، خطرناک است. رنگ‌های رآکتیو به دلیل ساختار و محصولات حاصل از تخریب‌شان مانند آمین‌های آروماتیک، بسیار سرطان‌زا هستند [۲].

مطالعات نشان داده است که رنگ‌های آزو^(۳) تمایلی به تخریب‌زیستی در شرایط هوایی ندارند. این موضوع می‌تواند محیط زیست رودخانه‌ها را به طور جدی تحت تأثیر قرار دهد. در نتیجه، این گونه آلاینده‌ها قبل از تخلیه در محیط زیست باید از پساب‌ها حذف گردند. در گذشته نهرهای حاوی رنگ‌های آزو از طریق جذب روی کربن فعال یا انعقادسازی شیمیایی تصفیه می‌شدند، اما این روش‌های سنتی اساساً آلاینده‌ها را از فاز آبی به فاز جامد انتقال می‌دهند و مشکلات دفع رنگ و مواد شیمیایی هم‌چنان باقی می‌ماند [۳].

فرایندهای اکسایش پیشرفته^(۴) نوع دیگری از روش‌های تصفیه هستند که اخیراً توسعه یافته‌اند. این روش عموماً شامل تولید و استفاده از گونه‌های اکسنده‌ی قوی، به ویژه رادیکال هیدروکسیل (OH^\cdot) است. رادیکال هیدروکسیل تولید شده در مقایسه با سایر اکسندها، از پتانسیل اکسایشی بالاتری برخوردار بوده و قادر است با حمله به آلاینده‌های آلی آن‌ها را تخریب نماید [۴].

در بعضی از موارد میزان اکسایش از طریق رادیکال هیدروکسیل، پایین بوده و استفاده از رادیکال‌های کاهنده مانند



دز جذبی به ۳kGy، میزان کاهش جذب در ناحیه‌ی مرئی برای هر دو رنگ به ۹۲٪ رسید. به این ترتیب می‌توان دز بهینه را ۳kGy در نظر گرفت. ناپایداری رنگ‌سازهای آزو^(۹) (-N=N-) در برابر پرتوهای الکترونی، علت کاهش رنگ و قله‌های جذب در نواحی مرئی است. به همین دلیل رنگ‌های آزو در دزهای پایین به سرعت رنگ‌زدایی می‌شوند. رنگ‌زدایی یک شاخص مهم برای تصفیه‌ی پساب‌های نساجی است. شکل‌های ۴ و ۵ درصد رنگ‌زدایی رنگ‌های RB5 و AR151 را نشان می‌دهند. رنگ‌های رآکتیو و اسیدی در دز ۱ کیلوگری، به میزان، به ترتیب، ۷۷/۴٪ و ۸۶/۲۲٪ و در دز ۹ کیلوگری، به میزان، به ترتیب، ۹۸/۸۴٪ و ۹۵/۴۷٪ رنگ‌زدایی شده‌اند. هم‌چنین در شکل ۴ درصد رنگ‌زدایی محلول RB5 در حضور مقدار بهینه‌ی آب اکسیژنه و در نبود این عامل اکسنده مقایسه شده است که در ادامه به آن اشاره خواهد شد. کاهش تدریجی مقدار اکسیژن شیمیایی مورد نیاز در بعد از پرتودهی بیان‌گر حذف مواد آلی موجود در هر دو محلول و تبدیل آن‌ها به مواد غیرآلی می‌باشد. با توجه به شکل ۶، راندمان حذف اکسیژن شیمیایی مورد نیاز محلول رنگ‌های RB5 و AR151، به ترتیب، ۸۶ و ۸۱٪ محاسبه گردید. شکل‌های ۷ و ۸ روند تغییرات pH با دز پرتودهی را نشان می‌دهند. با شروع پرتودهی مولکول‌های بزرگ رنگ شکسته و به ترکیبات آلی متوسط و کوچک تبدیل می‌شوند. اسیدهای آلی یکی از انواع اصلی محصولات واسطه‌ی موقتی است که در طول پرتودهی به وجود می‌آیند و pH را کاهش می‌دهند. pH رنگ‌های RB5 و AR151 در دز ۱ کیلوگری، به ترتیب، ۴/۳ و ۶/۲ و در دز ۹ کیلوگری، به ترتیب، ۳/۷ و ۵/۲ اندازه‌گیری شد. در دزهای بالا به ویژه در حضور آب اکسیژنه، محصولات واسطه در یک فرایند تخریب اکسایشی به یون‌های معدنی و اسیدهای مربوطه‌اشان تبدیل می‌شوند و pH به میزان زیادی کاهش می‌یابد (شکل‌های ۷ و ۸).

گرفت. طیف جذبی نمونه‌ها توسط طیف‌سنج فرابنفش - مرئی مدل Shimadzu 1201 ساخت ژاپن و pH توسط pH متر Hanna مدل HI 9812 ساخت ایتالیا اندازه‌گیری شد. اکسیژن شیمیایی مورد نیاز به روش کرومیک اسید تعیین گردید.

۲-۲ روش کار

با استفاده از آب دوبار تقطیر شده، محلول‌هایی به غلظت ۱۰۰ mg/L از هر دو رنگ RB5 و AR151 تهیه و تا دزهای مختلف ۱، ۳، ۶ و ۹ کیلوگری پرتودهی شدند. طیف جذبی، pH و میزان اکسیژن شیمیایی مورد نیاز قبل و بعد از پرتودهی اندازه‌گیری شد. برای کاهش مصرف انرژی و دز پرتو، محلول‌های حاوی ۱ تا ۸ میلی‌مول برلیتر آب اکسیژنه و ۱۰۰ میلی‌گرم برلیتر رنگ RB5 نیز پرتودهی و اثر تشدیدکنندگی آن مورد بررسی قرار گرفت. محاسبات رنگ‌زدایی و حذف اکسیژن شیمیایی مورد نیاز محلول‌های رنگی با استفاده از رابطه‌های زیر انجام شد

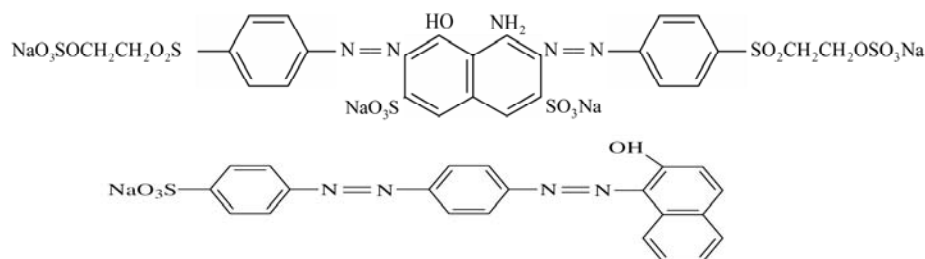
$$(9) \quad A_i \text{ و } A_0 \text{ جذب بیشینه‌ی محلول در قبل و بعد از پرتودهی است.} \\ 100 \times (A_0 - A_i) / A_0 = \text{درصد رنگ‌زدایی}$$

$$(10) \quad \text{COD}_i \text{ و } \text{COD}_0 \text{ مقادیر COD در قبل و بعد از پرتودهی می‌باشد.} \\ 100 \times (\text{COD}_0 - \text{COD}_i) / \text{COD}_0 = \text{درصد حذف COD}$$

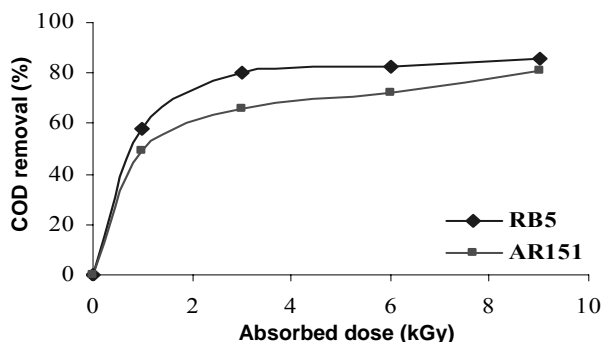
۳- نتایج و بحث

۳-۱ اثر دز جذبی

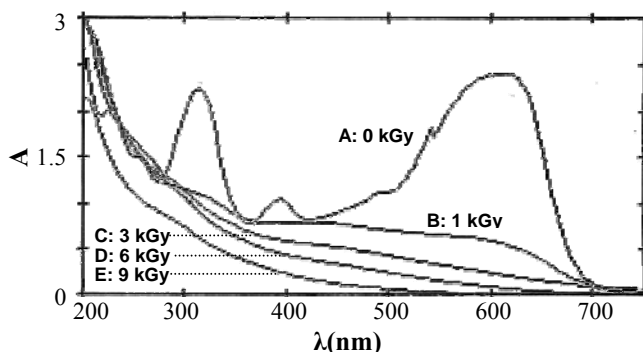
طیف جذبی محلول‌های آبی هر دو رنگ RB5 و AR151 در دزهای مختلف ۱، ۳، ۶ و ۹ کیلوگری در شکل‌های ۲ و ۳ نشان داده شده است. جذب‌های مشاهده شده، برای رنگ RB5 در طول موج‌های ۵۹۷، ۳۸۴، ۳۰۹ و ۲۳۱ نانومتر و برای رنگ AR151 در طول موج‌های ۵۰۸ و ۳۱۷ نانومتر پس از پرتودهی در دز ۱kGy به شدت کاهش یافته و ناپدید شده‌اند. با افزایش



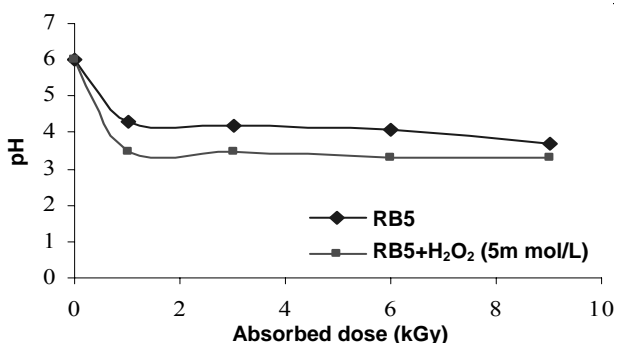
شکل ۱- ساختار رنگ‌های آزو رآکتیو و اسیدی RB5 و AR151.



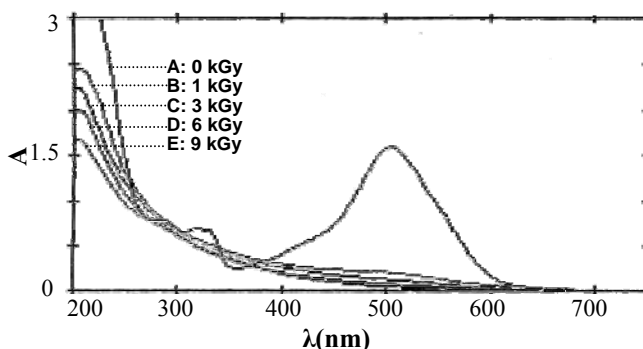
شکل ۶- درصد حذف اکسیژن شیمیایی مورد نیاز محلول‌های آبی RB5 و AR151.



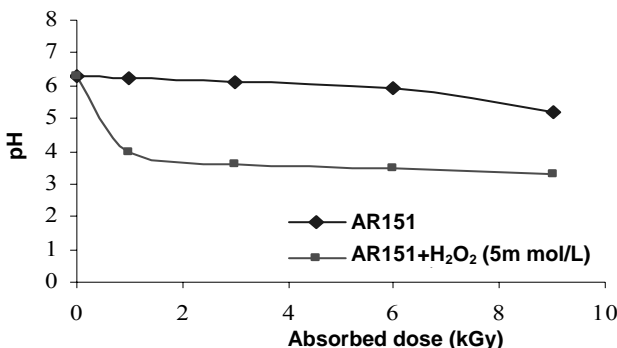
شکل ۲- طیف جذبی محلول آبی رنگ RB5 در دزهای مختلف ۱، ۳، ۶ و ۹ کیلوگری.



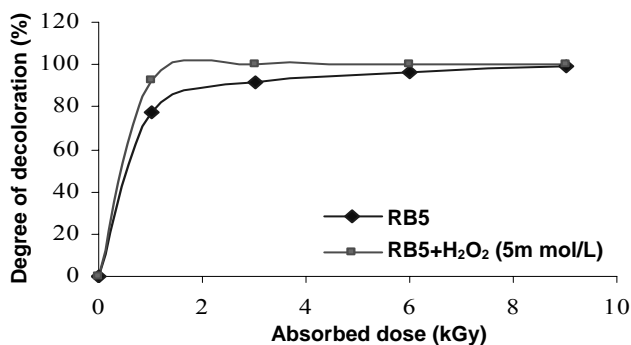
شکل ۷- تغییرات pH رنگ RB5 برحسب دز پرتودهی در حضور و در نبود آب اکسیژنه.



شکل ۳- طیف جذبی محلول آبی رنگ AR151 در دزهای مختلف ۱، ۳، ۶ و ۹ کیلوگری.



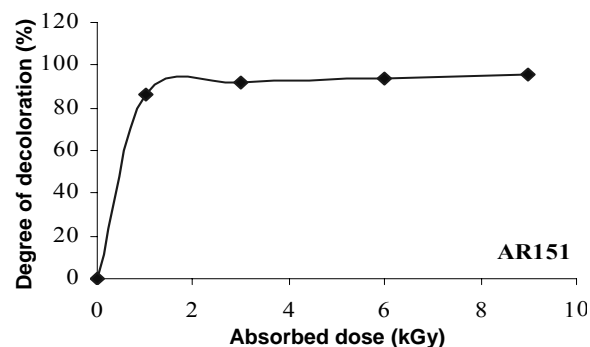
شکل ۸- تغییرات pH رنگ AR151 برحسب دز پرتودهی در حضور و در نبود آب اکسیژنه.



شکل ۴- درصد رنگ‌زدایی محلول آبی رنگ RB5 در حضور و در نبود آب اکسیژنه.

۳-۲ اثر آب اکسیژنه و بهینه‌سازی آن

با توجه به نتایج به دست آمده از پرتودهی در دزهای مختلف و مشاهده اثرات رنگ‌زدایی زیاد پرتوهای یوننده و کاهش میزان اکسیژن شیمیایی مورد نیاز و کاهش COD محلول‌های رنگی مورد بحث، دز ۱ کیلوگری به عنوان دز مناسب برای بررسی اثر آب اکسیژنه در نظر گرفته شد. آب اکسیژنه یک اکسنده قوی است که اثر تشدید در تخریب مولکول‌های بزرگ رنگ‌ها



شکل ۵- درصد رنگ‌زدایی محلول آبی رنگ AR151.



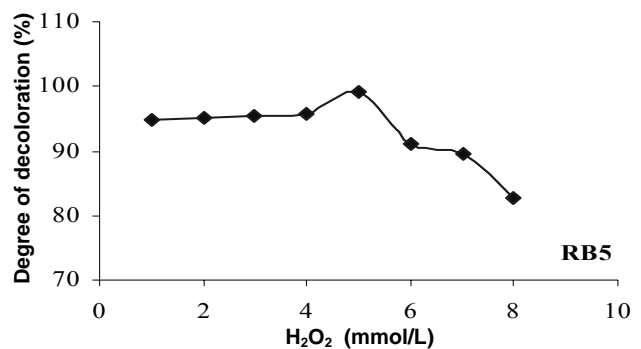
۴- نتیجه‌گیری

طیف جذبی محلول‌های رنگی در قبل و در بعد از پرتودهی به خوبی نشان می‌دهد که محلول آبی رنگ‌های رآکتیو و اسیدی آزو با پرتوهای الکترونی تخریب و رنگ‌زدایی می‌شوند. نتایج نشان می‌دهند که رنگ‌زدایی محلول‌های رنگی به ساختار مولکولی رنگ‌ها بستگی دارد، در صورتی که حذف اکسیژن شیمیایی مورد نیاز به دز جذب شده و H_2O_2 موجود در محلول مرتبط است. پرتودهی با الکترون می‌تواند مولکول‌های رنگ را تخریب کند اما تخریب کامل مولکول‌های رنگ مستلزم دز جذبی بالایی است. حضور H_2O_2 می‌تواند تخریب محلول‌های رنگی و هم‌چنین راندمان حذف اکسیژن شیمیایی مورد نیاز را به مقدار زیادی افزایش دهد. بنابراین در تصفیه‌ی فاضلاب‌های رنگی نساجی با استفاده از پرتودهی الکترونی، استفاده از اکسنده‌هایی نظیر H_2O_2 و ازن می‌تواند بسیار مؤثر باشد.

پی‌نوشت‌ها:

- ۱- COD: Chemical Oxygen Demand
- ۲- Micro Organisms
- ۳- Azo Dyes
- ۴- AOP: Advanced Oxidation Process
- ۵- Aqueous Electron
- ۶- G Value
- ۷- RB5: C.I. Reactive Black 5
- ۸- AR151: C.I. Acid Red 151
- ۹- Azo Chromophore

دارد. شکل ۹ درصد رنگ‌زدایی محلول RB5 برحسب مقدار آب اکسیژنه در دز ثابت ۱ کیلوگری را در نشان می‌دهد. با توجه به این شکل، بالاترین میزان رنگ‌زدایی ۹۹٫۷۸٪ است که به محلول رنگی حاوی 5mmol/L آب اکسیژنه اختصاص دارد. بنابراین مقدار 5mmol/L آب اکسیژنه به عنوان مقدار بهینه در نظر گرفته شد. علت افزایش رنگ‌بری تا مقدار 5mmol/L و کاهش آن در مقادیر بیش از 5mmol/L ، به واکنش آب اکسیژنه با محصولات اصلی رادیولیز آب ($e_{aq}^{\bullet}, H^{\bullet}, OH^{\bullet}$) مربوط می‌شود که در حین پرتودهی به وجود می‌آیند (معادلات ۶ و ۷ و ۸). این معادلات به خوبی نشان می‌دهند که از برهم‌کنش آب اکسیژنه با الکترون‌های آب پوشی شده و اتم هیدروژن، رادیکال بسیار قوی هیدروکسیل (OH^{\bullet}) تشکیل می‌شود و این دلیل خوبی برای افزایش درصد رنگ‌زدایی است. برعکس هنگامی که آب اکسیژنه‌ی اضافی در محلول وجود داشته باشد رادیکال پرهیدروکسیل (HO_2^{\bullet}) با پتانسیل اکسایشی کم‌تر نسبت به رادیکال هیدروکسیل تشکیل و در نتیجه راندمان رنگ‌زدایی کاهش می‌یابد (شکل ۹). در واقع آب اکسیژنه‌ی اضافی به عنوان جمع‌کننده‌ی رادیکال‌های هیدروکسیل عمل خواهد کرد. شکل ۴ درصد رنگ‌زدایی محلول آبی رنگ RB5 در دزهای جذبی مختلف و در حضور و در نبود آب اکسیژنه را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این شکل نیز برمی‌آید درصد رنگ‌زدایی در حضور آب اکسیژنه به ویژه در دزهای پایین افزایش یافته است. از مقایسه‌ی دو منحنی شکل ۴ در دزهای بالاتر نیز معلوم می‌گردد که دز ۹ کیلوگری به تنهایی و بدون نیاز به اکسنده‌ی کمکی، توانایی تخریب نسبتاً کامل رنگ را دارد اگرچه برای بهینه‌سازی مصرف انرژی می‌توان دزهای پایین‌تر را همراه با یک اکسنده‌ی کمکی در تصفیه‌ی یک محلول رنگی مورد استفاده قرار داد.



شکل ۹- درصد رنگ‌زدایی محلول RB5 برحسب مقدار آب اکسیژنه در دز ثابت ۱ کیلوگری.



References:

1. N. Getoff, "Radiation chemistry of wastewater treatment," IAEA Regional Coordination Meeting, Vienna, Austria, July 25-28 (2005).
2. N.H. Ince, M.I. Stefan, J.R. Bolton, "UV/H₂O₂ degradation and toxicity of textile azo dyes: remazol black-B," A Case Study, *Journal of Advanced Oxidation Technology*, 2, 442- 448 (1997).
3. M. Neamtu, I. Siminiceanu, A. Yediler, A. Kettrup, "Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H₂O₂ oxidation," *Dyes and Pigments*, 53, 93-99 (2002).
4. N. Getoff, "Radiation induced degradation of water pollutants-state of the art," *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 47, No. 4, 581-593 (1997).
5. W.J. Cooper, P. Gehringer, A.K. Pikaev, C.N. Kurucz, B.J. Mincher, "Chapter 9: radiation processes: advanced oxidation processes for water and wastewater treatment," Editor(s): Simon Parsons (2004).
6. P. Gehringer, "Advances in radiation processing of wastewater-basics of the process," IAEA-TECDOC-1407, 7-18, Vienna, Austria.
7. M. Wang, R. Yang, W. Wang, Z. Shen, Sh. Bian, Z. Zhu, "Radiation-induced decomposition and decoloration of reactive dyes in the presence of H₂O₂," *Radiation Physics and Chemistry*, 75, 286-291 (2006).
8. C.N. Kurucz, T.D. Waite, W.J. Cooper, "The miami electron beam research facility: a large scale wastewater treatment application," *Radiation Physics and Chemistry*, Vol. 45, No. 2, 299-308 (1995).
9. B.J. Mincher and W.J. Cooper, "The electron beam process for the radiolytic degradation of pollutants, chapter 7 in: chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications," *Environmental Science and pollution Control Series/26*, Marcel Decker Publishers, New York (2003).
10. D. Solpan and O. Guven, "Decoloration and degradation of some textile dyes by gamma irradiation," *Radiation Physics and Chemistry*, 65, 549-558 (2002).