

تجزیه فتوکاتالیستی الکیل بنزن سولفانات خطی از محیط آبی با استفاده از نانو ذرات TiO_2

امیر حسین محوی^۱ مریم قنبریان^۲ رامین نبی زاده^۳
سیمین ناصری^۴ کاظم ندافی^۴

(دریافت ۸۹/۱/۵ آخرین اصلاحات دریافتی ۹۱/۴/۱۰ پذیرش ۹۱/۵/۲۱)

چکیده

دترجنت‌های آنیونی مواد شیمیایی آلی هستند که به مقدار زیاد در ترکیبات شوینده و پاک‌کننده کاربرد دارند. از میان آنها الکیل بنزن سولفانات خطی به دلیل خواص پاک‌کنندگی بالا بیشترین مصرف را دارند. LAS می‌تواند برای آرگانسیم‌های آبی از جمله باکتری‌ها، جلبک‌ها، *دافنیا* و ماهی‌ها سمی باشد و می‌تواند تجمع زیستی داشته باشد و در کل اکوسیستم پخش شود. بنابراین باید نسبت به حذف آن و جلوگیری از آلودگی آب‌های پذیرنده اقدام نمود. هدف اصلی این تحقیق بررسی امکان تجزیه فتوکاتالیزوری LAS با استفاده از نانو ذرات TiO_2 و تبدیل آن به مواد پایدار و غیرسمی از جمله آب و دی‌اکسیدکربن در یک راکتور دوغابی بود. در این تحقیق غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر از LAS در مراحل جداگانه تحت تأثیر UV و TiO_2 و ترکیبی از دو مورد بالا انجام گرفت. در این تحقیق همچنین اثر غلظت اولیه LAS، بار TiO_2 ، pH و دزهای مختلف UV در میزان تجزیه فتوکاتالیستی LAS مورد تحقیق و بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که بالاترین راندمان حذف LAS با غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در pH اسیدی، میزان ۵۰ میلی‌گرم در لیتر TiO_2 ، زمان ۳۰ دقیقه و تابش UV در حدود ۹۹/۵ درصد است. همچنین تجزیه و تحلیل سینتیک نشان داد که تجزیه فتوکاتالیستی LAS می‌تواند به وسیله مدل درجه یک تخمین زده شود. به منظور ارزیابی میزان معدنی‌سازی LAS، COD اولیه و نهایی محلولی که مورد تابش قرار گرفته بود اندازه‌گیری شد. این روش برای غلظتهای پایین LAS مناسب است و برای غلظتهای بالا زیاد کارآمد نیست.

واژه‌های کلیدی: تجزیه فتوکاتالیستی، LAS، تابش UV، نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم

Photocatalytic Degradation of Alkyle Benzene Sulfonate (LAS) from Aqueous Solution Using TiO_2 Nanoparticles

Amir Hosein Mahvi¹

Maryam Ghanbariyan²
Simin Nasseri⁴ Kazem Naddafi⁵

Ramin Nabi Zadeh³

(Received March 25, 2010 Revised June 30, 2012 Accepted Aug. 11, 2012)

Abstract

The Anionic detergents are synthetic organic chemicals used in high volumes in household cleaning products. Alkyle benzene Sulfonate (LAS) detergent is one of the most widely used anionic surfactants due to excellent cleaning properties. LAS can be toxic to aquatic organisms and bio-accumulated in some fish, and eventually spread through ecosystems using food chain. Thus it should be removed from wastewater before discharge direct to the environment. Photocatalyst degradation process is one of the advanced technologies in removal of organic materials from water and wastewater. The aim of this study was the applicability of photodegradations of anionic detergent by use of TiO_2 nanoparticles and their change in to the nontoxic materials such as H_2O and CO_2 in a slurry reactor. LAS solution (10mg/L) was prepared and in separated stages was exposed to UV and TiO_2 and a combination of them. Also the effect of initial LAS concentration, TiO_2 loading, pH and various type of UV

1. Assist. Prof. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran
2. Ph.D. Student of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran (Corresponding Author) (+98 21) 66364883 ghanbarian_mr@yahoo.com
3. Assoc. Prof. of Environmental Sciences, Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran
4. Prof. of Environmental Health Eng., Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran

۱- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران
۲- دانشجوی دکتری گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران (نویسنده مسئول) ۶۶۳۶۴۸۸۳ (+۲۱) ghanbarian_mr@yahoo.com
۳- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران
۴- استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران

irradiation on degradation rate were studied. Maximum degradation was obtained at acidic pH, 50 mg/l of TiO_2 and 30 min irradiation time. It was also found 99.5% of LAS was degraded in optimal conditions. Kinetics analysis indicated that photocatalytic degradation rates of LAS can be approximated by pseudo-first order model. The mineralization of LAS was reported by measuring the initial and final COD of illuminated solution. Based on the results, UV/ TiO_2 process may be effectively applied in LAS removal in low concentration but for high concentration not recommended due to economic reasons.

Keyword: Photocatalytic Degradation, LAS, UV/ TiO_2 , TiO_2 Nanoparticles.

۱- مقدمه

دترجنت‌ها مواد آلی هستند که دارای خواص پاک‌کنندگی و انحلال هستند [۱]. در بین سورفاکتانت‌های آنیونی، دترجنت آنیونی الکیل بنزن سولفونات خطی^۱ بیشترین مصرف را دارند و به صورت وسیعی در دترجنت‌های خانگی استفاده می‌شوند. در واقع حدود ۸۵ درصد از LAS در دترجنت‌های خانگی استفاده می‌شود که کاربردهای آن شامل پودرهای لباسشویی، مایع ظرفشویی و دیگر پاک‌کننده‌های خانگی است [۱]. LAS همچنین می‌تواند به عنوان عامل امولسیون کننده در کاربردهای صنعتی مثل آفت‌کشهای کشاورزی، جوهر پرینت، رنگهای نقاشی و صنایع غذایی و آرایشی نیز استفاده شود [۲ و ۳]. به دلیل استفاده گسترده از این مواد و همچنین رشد اقتصادی و رشد جمعیت، مشکلات محیط زیستی که به وسیله دترجنت‌های آنیونی و از جمله LAS ایجاد می‌شود در حال افزایش است و نتیجه آن تخلیه زیاد این ماده توسط فاضلاب خانگی و تجاری به محیط زیست و آبهای سطحی و زیرزمینی است [۳]. میانگین غلظت سورفاکتانت‌ها در فاضلاب خانگی از ۱ تا ۱۰ میلی‌گرم در لیتر متفاوت است و می‌تواند به بالاتر از ۲۱ میلی‌گرم در لیتر نیز برسد [۴ و ۵]. LAS می‌تواند در غلظت کم یعنی حدود ۱ میلی‌گرم در لیتر برای ارگانسیم‌های آبی ایجاد سمیت کند و به دلیل مقاوم بودن در برابر تجزیه بیولوژیکی می‌تواند در بدن موجودات آبی تجمع یابد. این امر بر روی تعادل طبیعی آب اثر می‌گذارد و می‌تواند تهدیدی برای سلامتی ارگانسیم‌های آبی، حیوانات و انسان‌هایی باشد که از این آب استفاده می‌کنند [۳، ۶ و ۷]. سمیت LAS بستگی به تعداد کربن در زنجیره الکیل دارد. هرچه تعداد کربن در زنجیره الکیل بیشتر باشد سمیت آن نیز بیشتر است. برای مثال LC50 برای LAS با تعداد کربن ۱۲، ۱۴ و ۱۶ به ترتیب ۵۱، ۵/۹ و ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر است [۸]. با توجه به اثر منفی سورفاکتانت‌های آنیونی، سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده^۲ یک محدودیت برای ورود آن به محیط زیست از طریق فاضلابها و پسابها در نظر گرفته‌اند که کمتر از ۱ میلی‌گرم در لیتر برحسب MBAS^۳ است [۹].

روشهای معمولی که تاکنون برای حذف سورفاکتانت‌ها از آب گزارش شده است شامل رسوب شیمیایی، اکسیداسیون، جذب، تکنولوژی غشایی و روشهای بیولوژیکی مختلف است. روشهای بیولوژیکی حذف سورفاکتانت‌ها نیاز به زمان زیادی دارند و باعث افزایش هزینه می‌شوند [۲ و ۱۰].

روش فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است که در سالهای اخیر مورد توجه قرار گرفته است و کاربردهای آن شامل تصفیه آب و فاضلاب است. حذف مواد آلی و فلزات سنگین از آب و ضدعفونی آب آشامیدنی است [۱۱ و ۱۲]. مکانیسم تجزیه چندین ماده آلی به عنوان مثال مرکاپتان، کلروفلن، نفتالین، پاراسیتانول، رنگ و غیره با این روش گزارش شده است [۱۳].

دی‌اکسید تیتانیم ظرفیت خوبی برای از بین بردن مواد آلی دارد که نسبتاً ارزان، غیرقابل حل در آب و غیرسمی است و همچنین از پایداری بالایی برخوردار است. دو خاصیت مهم این ماده خواص فتوکاتالیستی و فوق آبدوستی آن است. از این دو خاصیت برای تصفیه آب و فاضلاب، حذف آلودگی هوا و ساختمان‌ها، تسریع واکنش‌های فتوشیمیایی مانند تولید هیدروژن استفاده می‌شود [۱۲، ۱۴ و ۱۵].

فرایند فتوکاتالیستی نسبتاً ساده است. به طور خلاصه وقتی سوسپانسیون حاوی TiO_2 با انرژی نورانی از یک منبع فرابنفش در شکل فوتون با طول موج کمتر از ۳۹۰ نانومتر مورد تابش قرار می‌گیرد الکترون‌ها برانگیخته شده و از لایه ظرفیت به باند هدایت در سطح نیمه رسانا انتقال می‌یابند. این الکترون‌های برانگیخته شده به همراه حفره‌های مثبت ایجاد شده در باند ظرفیت کاتالیست ($h\nu +$) طی واکنش‌های مختلفی تولید رادیکال هیدروکسیل و آنیون سوپر اکسید می‌کنند. در واقع پتانسیل حفره والانس ($h\nu +$) برای تولید رادیکال هیدروکسیل به اندازه کافی مثبت و پتانسیل باند هدایت ($ecb -$) برای کاهش اکسیژن ملکولی به اندازه کافی منفی است. رادیکال هیدروکسیل تولید شده به همراه آنیون سوپر اکسید (۰/۲) می‌تواند ترکیبات آلی را معدنی‌سازی کنند که به محصولات نهایی یعنی آب و دی‌اکسید کربن تبدیل کنند که در واقع باعث فتواکسیداسیون آلاینده‌های آب می‌شود [۱۴].

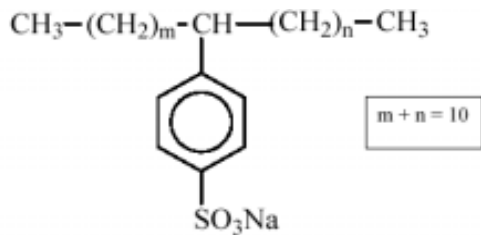
در این تحقیق تجزیه فتوشیمیایی LAS با استفاده از سوسپانسیون

¹ Linear Alkyl benzene Sulfonate (LAS)

² US. Environmental Protection Agency (USEPA)

³ Methylene Blue Active Substancive (MBAS)

اندازه ذرات تقریباً ۲۱ نانومتر و درجه خلوص بیش از ۹۹/۵ درصد به عنوان فتوکاتالیست استفاده شد. الکیل بنزن سولفونات خطی با رابطه $C_{18}H_{29}NaSO_3$ با وزن ملکولی ۳۴۸/۴۸ و درصد خلوص ۸۸ درصد که ساختار آن در شکل ۱ نشان داده شده است، به عنوان دترجنت آنیونی در این تحقیق استفاده شد. یک لامپ کم فشار^۲ فرابنفش تک گوشواره مدل استریل ایر^۳ مدل UV-C-18W ساخت کشور آلمان و یک لامپ فشار متوسط^۴ ۱۵۰ وات نیز به کار برده شد.



شکل ۱- رابطه ساختمانی LAS

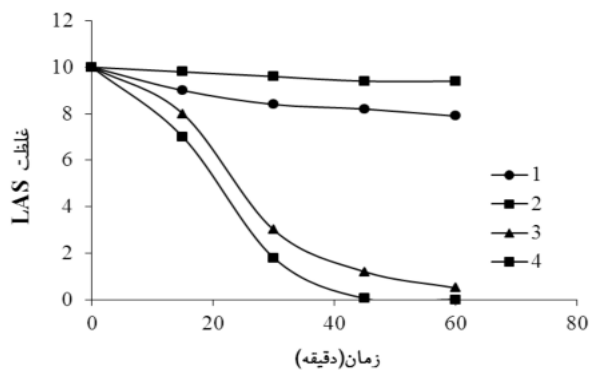
۲-۱- اندازه‌گیری LAS (MBAS)

اندازه‌گیری الکیل بنزن سولفونات خطی توسط روش عوامل فعال متیلن بلو (MBAS) طبق روش 5540.C در کتاب روشهای استاندارد آزمایش‌های آب و فاضلاب صورت گرفت [۱۶].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر نور UV و بار TiO_2

شکل ۲ تجزیه LAS را با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر در شرایط مختلف نشان می‌دهد. ثابت سرعت واکنش در جدول ۱



شکل ۲- تجزیه فتوکاتالیستی LAS (۱۰ میلی‌گرم در لیتر) تحت

شرایط: ۱- TiO_2 به تنهایی (۵۰ میلی‌گرم در لیتر)، ۲- UV با توان ۱۸ وات به تنهایی، ۳- ترکیب UV ۱۸ وات و TiO_2 (۵۰ میلی‌گرم در لیتر)، ۴- ترکیب UV با توان ۱۵۰ وات و TiO_2 (۵۰ میلی‌گرم در لیتر)

TiO_2 ، به وسیله تابش UV در دو شکل فشار پایین ۱۸ وات و لامپ فشار متوسط (MP) با توان ۱۵۰ وات مورد مطالعه قرار گرفت. اثر بار TiO_2 ، pH و غلظت اولیه LAS برای به دست آوردن شرایط بهینه حذف، مورد مطالعه قرار گرفت. سینتیک واکنش تجزیه و همچنین میزان معدنی‌سازی LAS توسط اندازه‌گیری COD اولیه و نهایی محلول مورد آزمایش گزارش شد.

۲- مواد و روشها

این تحقیق در مقیاس پایلوت در آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی دانشگاه تهران انجام شد. به منظور تعیین اثر متغیرهای مستقل pH، بار TiO_2 ، غلظت اولیه LAS و توان UV بر متغیر وابسته کارایی فرایند، از آنالیز رگرسیون خطی و رگرسیون چندگانه استفاده گردید.

راکتور مورد استفاده در این پژوهش شامل یک استوانه شیشه‌ای به حجم ۲ لیتر بود. برای اینکه نمونه بهتر مورد تابش قرار گیرد یک لامپ فرابنفش UV که در داخل پوشش کوارتز محافظت می‌شد در مرکز ظرف در محلول غوطه‌ور بود. این راکتور به صورت ناپیوسته بود و بر روی همزن مغناطیسی قرار داشت که ایجاد یک جریان چرخشی می‌کرد و موجب همزدن محلول و یکنواخت شدن محیط می‌شد و در واقع امکان تماس برای همه ذرات محلول فراهم می‌شد. در نهایت کل این سیستم برای جلوگیری از بازتابش در داخل فویل آلومینیمی پیچیده شد.

فرایند تجزیه با استفاده از ۱/۷ لیتر از غلظت مورد نظر LAS و با اضافه کردن نانو ذرات TiO_2 به صورت سوسپانسیون انجام شد. در این مطالعه از نمونه ساختگی به جای واقعی استفاده شد. برای ساختن نمونه با غلظت مورد نظر یک محلول استوک از LAS با استفاده از روش استاندارد متد تهیه شد، سپس محلول با غلظت مورد نظر از رقیق‌سازی محلول استوک با آب مقطر به دست آمد. غلظت اصلی در این مطالعه ۱۰ میلی‌گرم در لیتر بود. قبل از تابش UV راکتور به مدت ۱۰ دقیقه بر روی همزن در تاریکی قرار گرفت تا تعادل بین جذب و دفع برقرار گردد. برای بررسی میزان تجزیه LAS در فواصل زمانی ۱۵ دقیقه، نمونه از محیط واکنش بیرون کشیده شد و توسط فیلتر ۰/۴۵ میکرون، نانو ذرات از آن جداسازی شد تا در روش جداسازی LAS تداخل ایجاد نکند و سپس میزان LAS آن اندازه‌گیری شد. به منظور تنظیم pH در طول آزمایش‌ها از HCl و NaOH با نرمالیه ۰/۱ استفاده شد و pH توسط دستگاه pH متر نوع فوتومتر^۱ مدل E 520 اندازه‌گیری شد. دی‌اکسید تیتانیوم با سطح مخصوص $15 \pm 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ، میانگین

² Low Pressure

³ StrilAir

⁴ Medium Pressure

¹ Photometer

آورده شده است. سینتیک تجزیه LAS توسط روش فتوکاتالیستی در آب می تواند توسط مدل درجه اول تخمین زده شود. باید به این نکته توجه شود که تابش UV با توان ۱۸ وات به تنهایی مقدار ناچیزی از LAS را در زمان ۶۰ دقیقه از آب حذف می کند. در واقع از UV به تنهایی برای موادی استفاده می شود که از ضریب جذب مولار UV بالایی (مانند فنل) برخوردار باشند. یا از لامپ های فشار متوسط ضربانی باید برای این کار استفاده شود [۱۷]. در مرحله بعد که آزمایش ها در TiO_2 به تنهایی و در تاریکی نیز استفاده شد، چنانچه از شکل ۲ و جدول ۱ مشاهده می شود مقدار بسیار ناچیزی از LAS در pH اسیدی بر روی TiO_2 جذب شد که

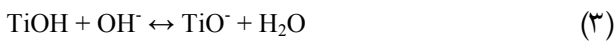
این می تواند به علت ساختار شیمیایی نامناسب LAS برای شلاته شدن بر روی TiO_2 باشد [۱۸]. در نتیجه جذب LAS بر روی سطح TiO_2 بسیار ناچیز و قابل چشم پوشی است. زمانی که از ترکیب UV و TiO_2 استفاده می شود چنانچه از جدول ۱ نیز مشاهده می شود، ثابت سرعت واکنش چند برابر می شود. هنگامی که ترکیب UV ۱۵۰ وات و TiO_2 استفاده می شود، ثابت سرعت واکنش تبدیل بسیار بالا است و تجزیه کامل LAS در زمان کوتاه تری انجام می شود که این می تواند به علت فوتولیز مستقیم UV و همین طور تأثیر ازن و آب اکسیژنه ای باشد که توسط خود لامپ تولید می شود (جدول ۱).

جدول ۱- تجزیه LAS تحت شرایط مختلف

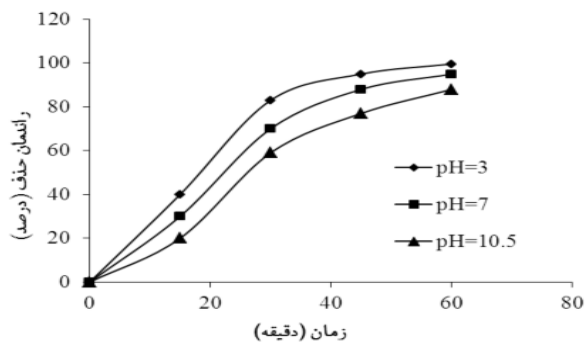
ثابت سرعت (10^{-3} min^{-1})	توان UV (W)	pH	بار TiO_2 (mg/L)	غلظت LAS (mg/L)	آزمایش
۱- تجزیه LAS					
۳	۱۸	اسیدی	۰	۱۰	۱-۱
۳	۱۸	خنثی	۰	۱۰	۲-۱
۴	۱۸	قلیایی	۰	۱۰	۳-۱
۰/۵	*	اسیدی	۵۰	۱۰	۴-۱
NR**	۰	خنثی	۵۰	۱۰	۵-۱
NR	۰	قلیایی	۵۰	۱۰	۶-۱
۲- اثر UV					
۲۰	۱۸	خنثی	۵۰	۱۰	۷-۲
۲۰	۲۷	خنثی	۵۰	۱۰	۸-۲
۵۰	۱۵۰	خنثی	۵۰	۱۰	۹-۲
۳- اثر بار TiO_2					
۱۷	۱۸	خنثی	۱۰	۱۰	۱۰-۳
۲۱	۱۸	خنثی	۵۰	۱۰	۱۱-۳
۲۰	۱۸	خنثی	۱۰۰	۱۰	۱۲-۳
۲۰	۱۸	خنثی	۲۰۰	۱۰	۱۳-۳
۱۹/۸	۱۸	خنثی	۳۰۰	۱۰	۱۴-۳
۴- اثر غلظت اولیه LAS					
۶۲	۱۸	خنثی	۵۰	۲	۱۵-۴
۵۶	۱۸	خنثی	۵۰	۵	۱۶-۴
۲۰	۱۸	خنثی	۵۰	۱۰	۱۷-۴
۱۱	۱۸	خنثی	۵۰	۵۰	۱۸-۴
۵- اثر pH					
۳۰	۱۸	اسیدی	۵۰	۱۰	۱۹-۵
۲۱	۱۸	خنثی	۵۰	۱۰	۲۰-۵
۱۶	۱۸	قلیایی	۵۰	۱۰	۲۱-۵

* بدون استفاده از تابش UV و در تاریکی ** حذفی مشاهده نشد (no obvious reaction)

حذف انجام شد. در pH اسیدی میزان تبدیل نسبت به خنثی و بازی سریع تر صورت می‌گیرد و در واقع در زمان کمتری حذف کامل LAS اتفاق می‌افتد. نقطه بار صفر^۱ برای فرم آناتایس TiO₂ در pH برابر ۶/۲۵ است (نقطه بدون بار (بار صفر یا pzc) دی‌اکسید تیتانیم^۲ در pH برابر ۶/۸ است). در بالاتر و پایین تر از این pH، بار سطح TiO₂ مطابق رابطه زیر به ترتیب مثبت و منفی است [۱۱].



بنابراین سطح TiO₂ در محیط اسیدی دارای بار مثبت است و جذب سورفاکتانت آنیونی از طریق گروه آنیونی SO₃⁻ بر روی سطح مثبت TiO₂ در pH اسیدی راحت تر اتفاق می‌افتد [۱۹]. در pH کوچک تر از ۶، جذب LAS روی ذرات TiO₂ به عنوان نتیجه‌ای از جذب الکترواستاتیک با بار مثبت با LAS است. در pH بالا دافعه الکتروستاتیک بین بار سطح TiO₂ و سورفاکتانت آنیونی اتفاق می‌افتد [۱۹ و ۲۰]. بدون شک جذب سورفاکتانت بر روی سطح TiO₂ باعث افزایش واکنش بین رادیکال هیدروکسیل و اتم کربن در حلقه بنزن می‌شود [۲۰]. در pH بزرگ تر از ۶/۸ از آنجا که مولکول‌های LAS در محیط قلیایی بار منفی می‌گیرند، انتظار می‌رود جذبشان نیز از افزایش دانسیته گروه‌های TiO₂⁻ در سطح نیمه رسانا، تأثیر بپذیرد. بنابراین به واسطه دافعه کولمبی، سورفاکتانت‌ها آنیونی به ندرت جذب می‌شوند [۱۱].

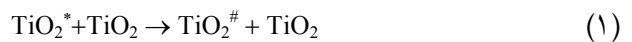


شکل ۴- تأثیر pH بر روی کارایی فرایند تجزیه فتوکاتالیستی LAS (۱۰ میلی‌گرم در لیتر) و pH اولیه محلول)

اثر بخشی pH در حذف سورفاکتانت آنیونی به روش فتوکاتالیستی توسط محققان دیگر نیز تأیید شده است [۲۰]. همچنین ثابت شده است که تغییر در آن باعث تغییر در توانایی جذب مواد آلی هدف بر روی سطح TiO₂ می‌شود [۱۸].

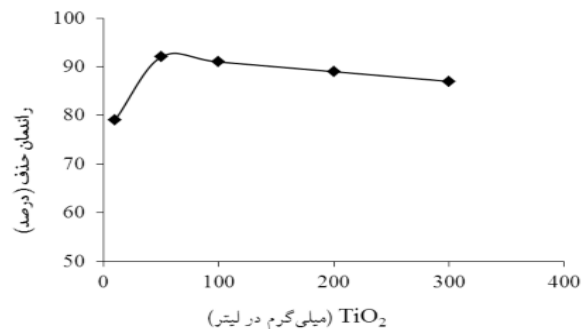
¹ Point of Zero Charge (PZC)
² Degussa P25

برای بررسی تأثیر بار TiO₂ طی آزمایش‌های مکرر از غلظت‌های مختلف (۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر) استفاده شد. همان‌طور که از شکل ۳ مشاهده می‌شود در بالاتر از سطح ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان حذف ثابت می‌ماند و در مقادیر بالاتر حتی به میزان جزئی کاهش می‌یابد. نتایج حاکی از آن است که فوتون‌های لازم زمانی که غلظت TiO₂ به ۵۰ می‌رسد به صورت کامل جذب می‌شوند [۱۹]. همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش غلظت TiO₂ از ۱۰ به ۵۰، سایت‌های فعال شده در دسترس نیز افزایش می‌یابد و قابلیت دسترسی مکان‌های فعال نیز افزایش می‌یابد. در غلظت‌های بالاتر از ۵۰ میلی‌گرم در لیتر اختلاف معنی‌داری بین راندمان‌های حذف وجود ندارد و افزایش بار TiO₂ تأثیری بر راندمان واکنش ندارد. در واقع با افزایش کاتالیست نفوذ نور و بنابراین حجم فعال شده نوری کاهش می‌یابد و در واقع مقدار کمی از سوسپانسیون TiO₂ فعال می‌شود [۱۸ و ۱۹]. به علاوه در مقدار زیاد بار TiO₂ بیشتر TiO₂ فعال شده اولیه در برخورد با حالت پایه کاتالیست طبق واکنش زیر غیرفعال می‌شوند



که در آن

TiO₂^{*} در واقع همان کاتالیست فعال شده اولیه است و TiO₂[#] کاتالیست غیرفعال شده است. همچنین کلوخه شدن و انباشتگی و ته‌نشینی TiO₂ در مقدار زیاد بارگذاری کاتالیست اتفاق می‌افتد [۱۸].



شکل ۳- تأثیر بار TiO₂ بر روی کارایی تجزیه فتوکاتالیستی LAS (۱۰ میلی‌گرم در لیتر) و pH اولیه محلول)

۳-۲- اثر pH

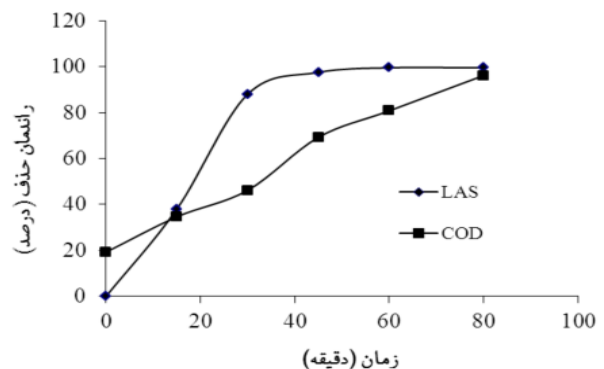
در تصفیه آب و فاضلاب، pH معمولاً فاکتوری است که در بیشتر فرایندها بر روی حذف آلاینده‌ها مؤثر است. pH طبیعی محلول حاوی ۱۰ میلی‌گرم در لیتر از LAS در حدود خنثی است و همان‌طور که از جدول ۱ و شکل ۴ نیز مشاهده می‌شود در این pH در زمان ۱ ساعت میزان تبدیل LAS به صورت کامل است. در این مطالعه علاوه بر pH خنثی در دو سطح اسیدی و بازی نیز آزمایش

۳-۳- اثر غلظت اولیه

به منظور بررسی تأثیر غلظت‌های اولیه LAS بر روی فرایند از غلظت‌های ۵، ۱۰ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر استفاده شد. نتایج ارائه شده در جدول ۱ نشان می‌دهد که ثابت سرعت واکنش زمانی که غلظت LAS از ۵ به ۱۰ می‌رسد، با ثابت بودن سایر شرایط کاهش می‌یابد. در زمان ۱۵ دقیقه حذف LAS با غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر ۹۵ درصد است در حالی که برای غلظت ۱۰ و ۵۰ به ترتیب درصد حذف ۸۴ و ۴۱ درصد است. با توجه به اینکه غلظت رادیکال‌های تولید شده در همه محلول‌ها برابر بوده بنابراین محلول با غلظت کم LAS با همان میزان رادیکال هیدروکسیل میزان تبدیل بیشتری نسبت به محلول با غلظت زیادتر پیدا خواهد کرد. علت دیگر، مداخله محصولات واسطه‌ای است که طی تجزیه مولکول‌های LAS تشکیل شده است. در غلظت‌های بالای LAS مکان‌های فعال، به وسیله یون‌های LAS پوشیده شده است. در نتیجه تولید رادیکال‌های OH[•] روی سطح کاتالیست کاهش می‌یابد [۱۹]. همچنین غلظت بالای LAS بیشتر فوتون‌ها را جذب می‌کند و در نتیجه فوتون‌های در دسترس برای فعال کردن TiO₂ کاهش می‌یابند. بنابراین میزان تبدیل در یک زمان برای نمونه‌های با غلظت کمتر بیشتر خواهد بود [۱۸].

۳-۴- میزان معدنی‌سازی

به منظور اطمینان از تجزیه LAS و اینکه فرایند معدنی شدن LAS در این تجزیه صورت گرفته از معیار COD استفاده شد و نمونه قرار گرفته تحت شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که از شکل ۵ مشاهده می‌شود با گذشت زمان COD به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد. معدنی شدن LAS در فرایند اکسیداسیون می‌تواند توأم با تبدیل حلقه بنزنی به دی‌اکسید کربن و آب و تبدیل گروه سولفیت به سولفات باشد. این موضوع در برخی کارهای فتوشیمیایی مشابه تأیید گردیده است [۲۱ و ۲۲].



شکل ۵- میزان معدنی‌سازی و کاهش LAS (LAS (۱۰ میلی‌گرم در لیتر))

۳-۵- بررسی سینتیک فرایند نانوفتوکاتالیستی در حذف

LAS

برای تخمین پارامترهای سینتیکی (k, n)، رابطه با درجه n ام به این شکل مورد استفاده است

$$-rdye = -dC/dt = k \cdot C^n \quad (۴)$$

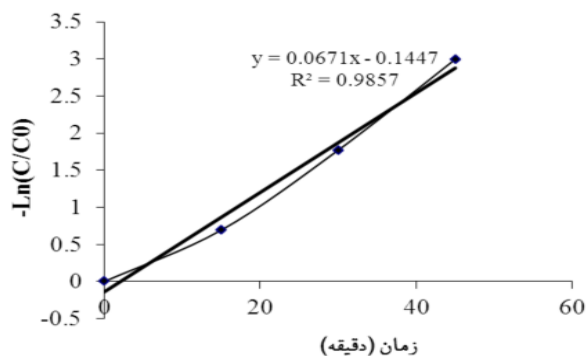
که در این رابطه

k ثابت میزان تجزیه LAS بر حسب 1/min است. مدل سینتیکی درجه اول (n=1) به صورت زیر نشان داده می‌شود

$$-\ln C/C_0 = kt \quad (۵)$$

شکل ۶، $-\ln C/C_0$ برای LAS در مقابل زمان تابش را نشان می‌دهد.

همان‌طور که در شکل ۶ مشاهده می‌شود، کاهش غلظت LAS با گذشت زمان تابش از یک الگوی خطی پیروی می‌کند. این به این معنا است که سینتیک درجه اول در مورد تجزیه LAS قابل اجرا است.



شکل ۶- تعیین سینتیک واکنش تجزیه LAS

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق فرایند تجزیه فتوکاتالیستی LAS در یک راکتور ناپیوسته با استفاده از نانو ذرات TiO₂ به صورت سوسپانسیون مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده کارایی حذف با افزایش بار TiO₂ چندان تغییری نداشته و در مقادیر بالای TiO₂ به علت ایجاد کدورت و کاهش نور رسانی به کل محلول کارایی فرایند کاهش می‌یابد. این نتایج توسط مدل برازش شده حاصل از آنالیز آماری نیز تأیید شد و در واقع تفاوت معنی‌داری بین استفاده از بارهای مختلف TiO₂ بر روی کارایی فرایند به‌عنوان متغیر وابسته وجود نداشت (P>0.05). همچنین نتایج نشان داد که pH اسیدی کارایی فرایند را افزایش می‌دهد و افزایش غلظت LAS باعث کاهش کارایی فرایند می‌شود. این نتایج توسط آنالیز آماری نیز مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و با توجه به نتیجه آنالیز رگرسیون خطی چندگانه که تأثیر متغیرهای وابسته pH، زمان ماند

جداره خارجی محافظ کوارتز می شود که در این مورد نیز تجهیزات پاک کننده مورد نیاز است و باعث افزایش هزینه در مقیاس بزرگ می شود. اندازه گیری COD تحت شرایط بهینه نشان داد که معدنی سازی LAS به خوبی انجام می شود. در مجموع با توجه به نتایج حاصل شده دیده می شود که روش تجزیه فتوکاتالیستی LAS برای حذف این ماده در غلظت پایین از آب بسیار مناسب و مؤثر است ولی در غلظت های بالا کارایی فرایند پایین است و نیاز به زمان و در نتیجه هزینه بالا دارد.

و توان UV را بر روی متغیر وابسته کارایی حذف نشان می دهد، مشخص شد که زمان ماند، بیشترین تأثیر را بر کارایی فرایند دارد. بهترین کارایی به دست آمده با استفاده از لامپ فرابنفش ۱۸ وات در pH اسیدی، میزان TiO_2 ۵۰ میلی گرم در لیتر و زمان ۳۰ دقیقه برای غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر LAS به میزان ۹۹/۵ درصد بود. لامپ فشار متوسط UV با توان ۱۵۰ وات کارایی فرایند را افزایش می دهد و زمان تجزیه را کاهش می دهد ولی باعث افزایش دمای محلول می شود به طوری که نیاز به تجهیزات خنک کننده است. همچنین حرارت بالای لامپ باعث تشکیل رسوب بر روی

۵- منابع

- 1- Sirisattha, S., Momose, Y., Kitaqawa, E., and Iwahashi, H. (2004). "Toxicity of anionic detergents deter by *Saccharomyces cerevisiae* microarray analysis." *J. of Water Research*, 38(1), 61-70.
- 2- Guo, F. (2008). "Pilot-scale study of removal of anionic surfactants with tricking filter." M.Sc. Thesis, University of British Columbia, Canada.
- 3- Savas, K.A., and Onder, E. (2006). "Removal of linear alkylbenzene sulfonate from a model solution by continuous electrochemical oxidation." *J. of Desalination*, 1, 262-272.
- 4- Kumar, S., and Bandyopadhyay, G.M. (2003). "Performance of waste activated carbon as a low-cost adsorbent for the removal of anionic surfactant from aquatic environment." *J. of Environmental Science and Health*, 38(2), 381-397.
- 5- Zhang, C., Valsaraj, K.T., Constant, W.D., and Roy, D. (1999). "Aerobic biodegradation kinetics of four anionic and nonionic surfactants at sub-and supra-critical micelle concentrations (CMCs)." *J. of Water Research*, 33(1), 115-24.
- 6- Gledhill, W.E., Saeger, V.W., and Trehy, M.L. (1999). "An aquatic environmental safety assessment of linear alkylbenzene." *J. of Environmental Toxicology and Chemistry*, 10(2), 169-178.
- 7- Werner, A.F., and Kimerle, R.A. (1982). "Uptake and distribution of C12 alkylbenzene in bluegill (*Lepomis macrochirus*)." *J. of Environmental Toxicology and Chemistry*, 1(2), 143-146.
- 8- Zoller, U. (2004). *Handbook of detergents: Part b: Environmental impact*, CRC Press, UK.
- 9- Adak, A., Bandyopadhyay, M., and Pal, A. (2005). "Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina: A case study." *J. of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 254(1-3), 165-171.
- 10- Mortazavi, S.B., Khavanin, A., Moussavi, G., and Azhdarpoor, A. (2008). "Removal of sodium dodecyl sulfate in an intermittent cycle extended aeration system." *Pakistan J. of Biological Sciences*, 11(2), 290-293.
- 11- Aceituno, M., Stalikas, C.D., Lunar, L., Rubio, S., and Pérez-Bendito, D. (2002). " H_2O_2/TiO_2 photocatalytic oxidation of metol. Identification of intermediates and reaction pathways." *J. of Water Research*, 36(14), 3582-3592.
- 12- Al-Rasheed, A.R. (2005). "Water treatment by heterogeneous photocatalysis an overview." *Fourth SWCC Acquired Experience Symposium*, Saudi Arabia.
- 13- Karimi, M. (2009). "Synthesis and identification of titanium dioxide nan photochemical degradation reaction of mercaptan from gasoline." M.Sc. Thesis, Isfahan University, Iran. (In Persian)
- 14- Samarghandi, M.R., Nouri, J., Mesdaghinia, A.R., Mahvi, A.H., Nasser, S., and Vaezi, F. (2007). "Efficiency removal of phenol, lead and cadmium by means of UV/TiO2/H2O2 processes." *Int. J of Environ. Sci. Tech.*, 4(1), 19-25.
- 15- Yunchi, L. (2009). "Hydrogen generation by means of pollutants photo catalytic degradation using semiconductor nanoparticles." M.Sc. Thesis, Tarbiat Modarres University, Iran. (In Persian)
- 16- Eaton, A.D., Franson, M.H., and Clesceri, L.S. (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21st Ed., Washington, D.C.

- 17- Ghanbarian, M. (2007). "Investigation and discoloration and toxicity reduction of textile wastewater by nanophotocatalytic process UV/TiO₂ ." M.Sc. Thesis, Tehran University of Medical Sciences, Teran, Iran. (In Persian)
- 18- Yang, L., Yu, L.E., and Ray, M.B. (2008). "Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis." *J. of Water Research*, 42(13), 3480-3488.
- 19- Mahvi, A.H., Ghanbarian, M., Nasser, S., and Khairi, A. (2009). "Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO₂ nanoparticles." *J. of Desalination*, 239(1-3), 309-316.
- 20- Hidaka, H., Koike, T., Kurihara, T., and Serpone, N. (2004). "Dynamics and mechanistic features in the photocatalyzed oxidation of disulfonated anionic surfactants on the surface of UV-irradiated titania nanoparticles." *New J. of Chemistry*, 28(9), 1100-1106.
- 21- Tchobanoglous, G., Burton, F.L., and Stensel, H.D. (2003). *Wastewater engineering: Treatment and reuse*, 3rd Ed., McGraw-Hill, New York.
- 22- Ràfols, C., and Barcel, D. (1997). "Determination of mono- and disulphonated azo dyes by liquid chromatography-atmospheric pressure ionization mass spectrometry." *J. of Chromatography*, 777(1), 177-192.