



تجزیه فتوکاتالیستی دترجنت آنیونی از محیط آبی با استفاده از نانوذرات TiO_2

امیر زارعی

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

Email: Zarei_amir84@yahoo.com

سعیده ابراهیمی اصل

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

عطاله رجب پور دهخوارقانی

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

رضا ایمانی باللوجه

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

ناهیده آهنگر گنجینه کتاب

گروه شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، اهر، ایران

چکیده

دترجنت‌های آنیونی مواد شیمیایی آلی هستند که به مقدار زیاد در ترکیبات شوینده و پاک‌کننده کاربرد دارند. از میان این ترکیبات، گروه الکیل بنزن سولفونات خطی (LAS) به دلیل خواص پاک‌کنندگی بالا بیش‌ترین مصرف را دارند. LAS می‌تواند برای ارگانیزم‌های 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 نانوذرات TiO_2 و تبدیل آن به مواد پایدار و غیر سمی از جمله آب و دی‌اکسید کربن در یک رآکتور دوغابی می‌باشد. در این تحقیق غلظت ۱۰ mg از LAS در مراحل جداگانه تحت تأثیر UV و TiO_2 و ترکیبی از دو مورد فوق انجام گرفت. در این تحقیق همچنین اثر غلظت اولیه LAS، بار TiO_2 ، pH و دوزهای مختلف UV در میزان تجزیه فتوکاتالیستی LAS مورد تحقیق و بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که بالاترین راندمان حذف LAS با غلظت ۱۰ mg/l در pH اسیدی، میزان ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر TiO_2 ، زمان ۳۰ دقیقه و تابش UV در حدود ۹۹/۵٪ می‌باشد. همچنین تجزیه و تحلیل سینتتیک نشان داد که تجزیه فتوکاتالیستی LAS می‌تواند به وسیله مدل درجه یک تخمین زده شود. جهت ارزیابی میزان معدنی سازی 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.

کلید واژه‌ها: تجزیه فتوکاتالیستی، LAS، تابش UV، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم.

مقدمه

دترجنت‌ها مواد آلی هستند که دارای خواص پاک‌کنندگی و انحلال می‌باشند [۱]. دترجنت آنیونی الکیل بنزن سولفونات خطی (LAS) معمولاً از بین سورفاکتانت‌های آنیونی بیش‌ترین مصرف را دارد و به‌صورت وسیعی در دترجنت‌های خانگی استفاده می‌شود. در واقع حدود ۸۵٪ از LAS در دترجنت‌های خانگی استفاده می‌شود که کاربردهای آن شامل پودرهای لباسشویی، مایع ظرف‌شویی و دیگر پاک‌کننده‌های خانگی می‌باشد [۱]. از دیگر کاربردهای آن دترجنت‌های صنعتی، سازمان‌ها و تجاری می‌باشد اگرچه LAS همچنین می‌تواند به‌عنوان عامل امولسیون‌کننده در کاربردهای صنعتی (مثل آفت‌کش‌های کشاورزی، جوهر پرینت، رنگ‌های نقاشی و صنایع غذایی و آرایشی) نیز استفاده شود [۲-۳]. به دلیل استفاده گسترده از این مواد و همچنین رشد اقتصادی و رشد جمعیت، مشکلات زیست‌محیطی که به‌وسیله دترجنت‌های آنیونی و از جمله LAS ایجاد می‌شود در حال افزایش است و نتیجه آن تخلیه زیاد این ماده توسط فاضلاب‌های خانگی و تجاری به محیط‌زیست و آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌باشد [۳]. میانگین غلظت سورفاکتانت‌ها در فاضلاب خانگی از ۱ تا ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر متفاوت است و می‌تواند به بالاتر از ۲۱ میلی‌گرم بر لیتر نیز برسد [۴-۵]. LAS می‌تواند در غلظت کم یعنی حدود ۱ میلی‌گرم بر لیتر برای ارگانیزم‌های آبی ایجاد سمیت کند [۶] و به دلیل مقاوم بودن در برابر تجزیه بیولوژیکی می‌تواند در بدن موجودات آبی تجمع یابد که این بر روی تعادل طبیعی آب اثر می‌گذارد و می‌تواند تهدیدی برای سلامتی ارگانیزم‌های آبی، حیوانات و انسان‌هایی باشد که از این آب استفاده می‌کنند [۳-۶-۷].

سمیت LAS بستگی به تعداد کربن در زنجیره الکیل دارد هر چه 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 بر لیتر می‌باشد [۸]. با توجه به اثر منفی سورفاکتانت‌های آنیونی، بسیاری از مسئولین محیط‌زیست یک محدودیت برای ورود آن به محیط‌زیست از طریق فاضلاب‌ها و پساب‌ها در نظر گرفته‌اند که کم‌تر از ۱ میلی‌گرم بر لیتر برحسب ماده فعال متیلن بلو (MBAS) می‌باشد [۹].

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

روش فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته است که در سال‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است [۱۱] و کاربردهای آن شامل تصفیه آب و فاضلاب می‌باشد، حذف مواد آلی و فلزات سنگین از آب و ضدعفونی آب آشامیدنی می‌باشد [۱۲]. مکانیزم تجزیه چندین ماده آلی تاکنون توسط این روش گزارش شده است (به‌عنوان مثال: کلروفنل، نفتالین، پاراستانول، رنگ و غیره).

دی‌اکسید تیتانیوم ظرفیت خوبی برای از بین بردن مواد آلی دارد نسبتاً ارزان است غیرقابل حل در آب و غیر سمی است و از پایداری بالایی برخوردار است [۱۲-۱۳].

فرآیند فتوکاتالیستی نسبتاً ساده است به‌طور خلاصه وقتی سوسپانسیون حاوی TiO₂ با انرژی نورانی از یک منبع فرابنفش در شکل فوتون با طول‌موج کم‌تر از ۳۹۰ نانومتر مورد تابش قرار می‌گیرد الکترون‌ها برانگیخته شده و از لایه ظرفیت به باند هدایت در سطح نیمه‌رسانا انتقال

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 و در نهایت کل این سیستم برای جلوگیری از بازتابش در داخل فویل آلومینیومی پیچیده شده بود.

فرآیند تجزیه با استفاده از $1/7$ لیتر از غلظت مورد نظر LAS و با اضافه کردن نانوذرات TiO_2 به صورت سوسپانسیون به 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. بعد محلول با غلظت مورد نظر از رقیق‌سازی محلول استوک با آب مقطر به دست آمد. غلظت اصلی در این مطالعه 10 میلی‌گرم بر لیتر بود. قبل از تابش UV راکتور به مدت 10 دقیقه بر روی همزن در تاریکی قرار گرفت تا تعادل بین جذب و دفع برقرار گردد برای بررسی میزان تجزیه LAS در فواصل زمانی 15 دقیقه نمونه از محیط واکنش بیرون کشیده می‌شد و توسط فیلتر 0.45 میکرون نانوذرات از آن جداسازی می‌شد تا در روش جداسازی LAS تداخل ایجاد نکند و بعد میزان LAS آن اندازه‌گیری می‌شد. جهت تنظیم pH در طول آزمایش‌ها از HCL و NaOH با نرمالیه 0.1 استفاده شد و pH توسط دستگاه pH متر نوع pH-Meter (E 520rophotometer) اندازه‌گیری می‌شد.

دی‌اکسید تیتانیوم ($\text{Degussa}, \text{P25}, \text{TiO}_2$) با سطح مخصوص $15 \pm 50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ میانگین اندازه ذرات تقریباً 21 نانومتر، درجه خلوص بیش از 99.5 درصد به عنوان فتوکاتالیست استفاده شد. الکیل بنزن سولفونات خطی با فرمول $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{NaSO}_3$ با وزن ملکولی $348/48$ و درصد خلوص 88% که ساختار آن در شکل ۱ نشان داده شده

می‌یابند این الکترون‌های برانگیخته شده به همراه حفره‌های مثبت ایجاد شده در باند ظرفیت کاتالیست ($\text{hvb}+$) طی واکنش‌های مختلفی تولید رادیکال هیدروکسیل و آنیون سوپر اکسید می‌کنند. در واقع پتانسیل حفره والانس ($\text{hvb}+$) برای تولید رادیکال هیدروکسیل به اندازه کافی مثبت و پتانسیل باند هدایت ($\text{ecb}-$) برای کاهش اکسیژن ملکولی به اندازه کافی منفی می‌باشد. رادیکال هیدروکسیل تولید شده به همراه آنیون سوپر اکسید ($0/2$) می‌تواند ترکیبات الی را معدنی سازی کنند و به محصولات نهایی (آب و دی اکسی کربن) تبدیل کنند و این در واقع باعث فتواکسیداسیون آلاینده‌های آب می‌شود [۱۳].

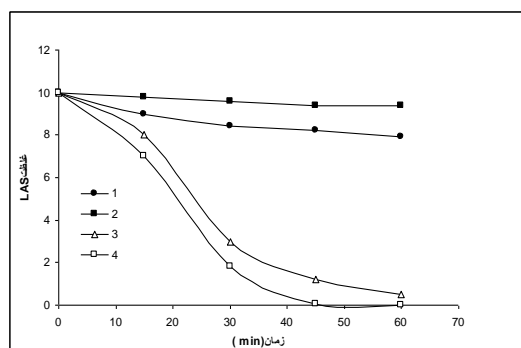
در این تحقیق تجزیه فتوشیمیایی LAS با استفاده از سوسپانسیون TiO_2 ، با استفاده از تابش UV در دو شکل فشار پایین 18W و لامپ فشار متوسط (MP) با توان 150 وات مورد مطالعه قرار گرفت. اثر بار TiO_2 ، pH، غلظت اولیه LAS برای به دست آوردن شرایط بهینه حذف مورد مطالعه قرار گرفت. سینتتیک واکنش تجزیه و همچنین میزان معدنی سازی LAS توسط اندازه‌گیری COD اولیه و نهایی محلول مورد آزمایش، گزارش شد.

مواد و روش‌ها

این تحقیق در مقیاس پایلوت در آزمایشگاه شیمی دانشکده بهداشت و انستیتو تحقیقات بهداشتی دانشگاه علوم پزشکی تهران صورت پذیرفت.

راکتور مورد استفاده در این پژوهش شامل یک استوانه شیشه‌ای به حجم 2 لیتر بود. یک لامپ فرابنفش UV که در داخل پوشش کوارتز محافظت می‌شد در مرکز ظرف در محلول غوطه ور بود برای این که نمونه بهتر مورد تابش قرار گیرد. این راکتور به صورت ناپیوسته بوده و بر روی

علت ساختار شیمیایی نامناسب LAS برای شلاته شدن بر روی Ti باشد [۱۶]. در نتیجه جذب LAS بر روی سطح TiO_2 بسیار ناچیز و قابل چشم‌پوشی است. زمانی که از ترکیب UV و TiO_2 استفاده می‌شود چنانچه از جدول ۱ نیز مشاهده می‌شود ثابت سرعت واکنش چند برابر می‌شود زمانی که در ترکیب UV ۱۵۰ وات و TiO_2 استفاده می‌شود ثابت سرعت واکنش تبدیل بسیار بالاست (جدول ۱) و تجزیه کامل LAS در زمان کوتاه‌تری انجام می‌شود؛ که این می‌تواند به علت فوتولیز مستقیم UV و همین‌طور تأثیر ازن و آب‌اکسیژنه‌ای باشد که توسط خود لامپ تولید می‌شود.



شکل ۱: تجزیه فتوکاتالیستی LAS (۱۰ mg/l) تحت شرایط TiO_2 به تنهایی (۵۰ mg/l)

۱: UV با توان ۱۸ وات به تنهایی

۲: ترکیب UV ۱۸ وات و TiO_2 (۵۰ mg/l)

۳: ترکیب UV با توان ۱۵۰ وات و TiO_2 (۵۰ mg/l)

برای بررسی تأثیر بار TiO_2 طی آزمایش‌های مکرر از غلظت‌های مختلف آن (۱۰، ۵۰، ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ mg/l) استفاده شد. همان‌طور که از نمودار ۲ مشاهده می‌شود در بالاتر از سطح ۵۰ mg/l میزان حذف ثابت می‌ماند و در مقادیر بالاتر حتی به میزان جزئی کاهش می‌یابد. نتایج حاکی از آن است که فوتون‌های لازم زمانی

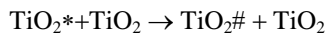
است به‌عنوان دترجنت آنیونی در این تحقیق استفاده شد. یک لامپ کم‌فشار (LP) فرابنفش تک‌گوشواره UV-C-18W (StrilAir) ساخت کشور آلمان و یک لامپ فشار متوسط (MP) ۱۵۰ وات نیز به کار برده شد. به‌منظور تعیین اثر متغیرهای مستقل pH، بار TiO_2 ، غلظت اولیه LAS و توان UV، بر متغیر وابسته کارایی فرآیند، از آنالیز رگرسیون خطی و رگرسیون چندگانه استفاده گردید. برای این منظور جهت بررسی نرمال بودن متغیرهای مربوط به کارایی حذف اقدام به انجام آزمون آماری نیکویی برازش به روش Kologrove Smirnov گردید. جهت تجزیه تحلیل داده‌ها از نرم‌افزار آماری SPSS نسخه ۱۱/۵ استفاده شد. اندازه‌گیری LAS توسط روش ماده فعال متیلن بلو (MBAS) طبق روش 5540.C در کتاب استاندارد متد صورت گرفت [۱۴].

یافته‌ها و بحث

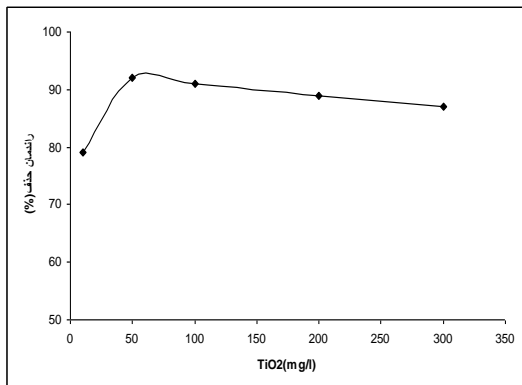
اثر نور UV و بار TiO_2

نمودار ۱ تجزیه LAS را با غلظت اولیه ۱۰ mg/l در شرایط مختلف نشان می‌دهد. ثابت سرعت واکنش در جدول ۱ آورده شده است سینتیک تجزیه LAS توسط روش فتوکاتالیستی در آب می‌تواند توسط مدل درجه اول تخمین زده شود. باید به این نکته توجه شود که تابش UV با توان ۱۸ وات به‌تنهایی مقدار ناچیزی از LAS را در زمان ۶۰ دقیقه از آب حذف می‌کند. در واقع از UV به‌تنهایی برای موادی استفاده می‌شود که از ضریب جذب مولار UV بالایی (مانند فنول) برخوردار باشند. یا از لامپ‌های فشار متوسط ضربانی باید برای این کار استفاده شود [۱۵]. در مرحله بعد که آزمایش‌ها در TiO_2 به‌تنهایی و در تاریکی نیز استفاده شد چنانچه از نمودار ۱ و جدول ۱ مشاهده می‌شود مقدار بسیار ناچیزی از LAS در pH اسیدی بر روی TiO_2 جذب شده است که این می‌تواند به

و قابلیت دسترسی مکان‌های فعال نیز افزایش می‌یابد در غلظت‌های بالاتر از ۵۰ mg/l 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 فعال‌شده نوری کاهش می‌یابد [۱۶-۱۷] و در واقع مقدار کمی از سوسپانسیون فعال TiO₂ می‌شود. به‌علاوه در مقدار زیاد بار TiO₂ بیشتر TiO₂ فعال‌شده اولیه در برخورد با حالت پایه کاتالیست طبق واکنش زیر غیرفعال می‌شوند:



که در این واکنش TiO₂* در واقع همان کاتالیست فعال‌شده اولیه است و TiO₂# کاتالیست غیرفعال شده است. همچنین کلوخه شدن و انباشتگی و ته‌نشینی TiO₂ در مقدار زیاد بارگذاری کاتالیست اتفاق می‌افتد [۱۶]



شکل ۲: تأثیر بار TiO₂ بر روی کارایی تجزیه فتوکاتالیستی (LAS) در pH اولیه محلول (۱۰ mg/l)

اثر pH

در تصفیه آب و فاضلاب، pH معمولاً فاکتوری است که در بیش‌تر فرآیندها بر روی حذف آلاینده‌ها موثر است. pH طبیعی محلول حاوی ۱۰ mg/l از LAS در حدود خنثی می‌باشد که همان‌طور که از جدول ۱ و نمودار ۳ نیز مشاهده می‌شود در این pH در زمان ۱ ساعت میزان تبدیل

که غلظت TiO₂ به ۵۰ می‌رسد به‌صورت کامل جذب می‌شوند [۱۷].

جدول ۱- تجزیه LAS تحت شرایط مختلف بدون استفاده از تابش UV و در تاریکی

آزمایش	غلظت LAS (mg/l)	بار TiO ₂ (mg/l)	pH	توان UV (W)	ثابت سرعت (10 ⁻³ min ⁻¹)
۱- تجزیه LAS					
۱-۱	۱۰	۰	اسیدی	۱۸	۳
۲-۱	۱۰	۰	خنثی	۱۸	۳
۳-۱	۱۰	۰	قلیایی	۱۸	۴
۴-۱	۱۰	۵۰	اسیدی*	۰/۵	۰/۵
۵-۱	۱۰	۵۰	خنثی	۰	NR**
۶-۱	۱۰	۵۰	قلیایی	۰	NR
۲- اثر UV					
۷-۲	۱۰	۵۰	خنثی	۱۸	۲۰
۸-۲	۱۰	۵۰	خنثی	۲۷	۲۰
۹-۲	۱۰	۵۰	خنثی	۱۵۰	۵۰
۳- اثر بار TiO ₂					
۱۰-۳	۱۰	۱۰	خنثی	۱۸	۱۷
۱۱-۳	۱۰	۵۰	خنثی	۱۸	۲۱
۱۲-۳	۱۰	۱۰۰	خنثی	۱۸	۲۰
۱۳-۳	۱۰	۲۰۰	خنثی	۱۸	۲۰
۱۴-۳	۱۰	۳۰۰	خنثی	۱۸	۱۹/۸
۴- اثر غلظت اولیه LAS					
۱۵-۴	۲	۵۰	خنثی	۱۸	۶۲
۱۶-۴	۵	۵۰	خنثی	۱۸	۵۶
۱۷-۴	۱۰	۵۰	خنثی	۱۸	۲۰
۱۸-۴	۵۰	۵۰	خنثی	۱۸	۱۱
۵- اثر pH					
۱۹-۵	۱۰	۵۰	اسیدی	۱۸	۳۰
۲۰-۵	۱۰	۵۰	خنثی	۱۸	۲۱
۲۱-۵	۱۰	۵۰	قلیایی	۱۸	۱۶

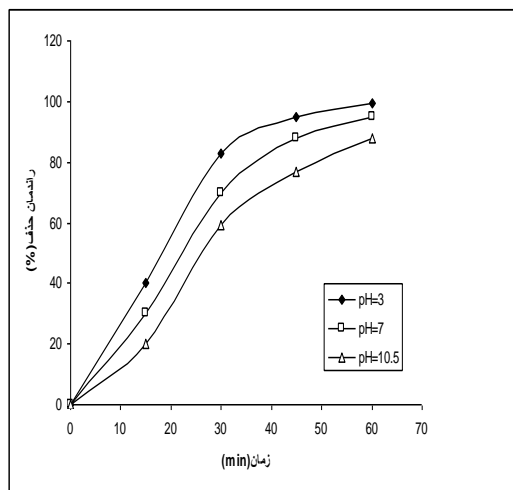
** حذفی مشاهده نشد no obvious reaction

همان‌طور که انتظار می‌رود با افزایش غلظت TiO₂ از ۱۰ به ۵۰ سایت‌های فعال شده در دسترس نیز افزایش می‌یابند

[۱۸]؛ و نیز ثابت شده است که تغییر در آن باعث تغییر در توانایی جذب مواد الی هدف بر روی سطح TiO_2 می‌شود [۱۶].

اثر غلظت اولیه

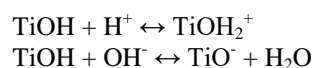
جهت بررسی تأثیر غلظت‌های اولیه LAS بر روی فرآیند از غلظت‌های ۵، ۵۰، ۱۰، نتایج ارائه شده در جدول ۱ و نشان می‌دهد که ثابت سرعت واکنش زمانی که غلظت LAS از ۵ به ۱۰ می‌رسد با ثابت بودن سایر شرایط کاهش می‌یابد.



شکل ۳: تأثیر pH بر روی کارایی فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی LAS (۱۰ mg/l) و pH اولیه محلول)

در زمان ۱۵ دقیقه ۹۵ درصد حذف LAS با غلظت ۱۰ mg/l داریم در حالی که برای غلظت ۵۰ و ۱۰ به ترتیب درصد حذف... و... می‌باشد به این دلیل که 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 ممکن دیگر، مداخله محصولات واسطه‌ای است که طی تجزیه مولکول‌های LAS تشکیل شده است. در غلظت‌های بالای LAS

به‌صورت کامل می‌باشد. در این مطالعه علاوه بر pH خنثی در دو سطح دیگر (اسیدی و بازی) نیز آزمایش حذف انجام شده در pH اسیدی میزان تبدیل نسبت به خنثی و بازی سریع‌تر صورت می‌گیرد و در واقع در زمان کم‌تری حذف کامل LAS اتفاق می‌افتد. نقطه بار صفر (pzc) برای فرم آناتایس TiO_2 در pH ۶/۲۵ می‌باشد (نقطه بدون بار (بار صفر یا pzc) دی‌اکسید تیتانیوم (degussa P25) در pH=6.8 است) در بالاتر و پایین‌تر از این pH بار سطح TiO_2 به ترتیب مثبت و منفی می‌باشد [۱۱-۱۶] طبق رابطه زیر:



بنابراین سطح TiO_2 در محیط اسیدی دارای بار مثبت است و جذب سورفاکتانت آنیونی از طریق گروه آنیونی SO_3^- بر روی سطح مثبت TiO_2 در pH اسیدی راحت‌تر اتفاق می‌افتد [۱۸]. در $pH < 6$ ، جذب LAS روی ذرات TiO_2 با بار مثبت با LAS است. در pH بالا دافعه الکتروستاتیک بین بار سطح TiO_2 و سورفاکتانت آنیونی اتفاق می‌افتد [۱۷-۱۸]. بدون شک جذب سورفاکتانت بر روی سطح TiO_2 باعث افزایش واکنش بین رادیکال هیدروکسیل و اتم کربن در حلقه بنزن می‌شود [۱۸]. در $pH > 6.8$ از آن جا که مولکول‌های LAS در محیط قلیایی بار منفی می‌گیرند، جذبشان نیز انتظار می‌رود از افزایش دانسیته گروه‌های TiO^- در سطح نیمه رسانا، تأثیر بپذیرد؛ بنابراین به‌واسطه دافعه کولمبی، سورفاکتانت‌ها آنیونی ندرتا جذب می‌شوند [۱۱].

اثر بخشی pH در حذف سورفاکتانت آنیونی به روش فتوکاتالیستی توسط محققین دیگر نیز تایید شده است

بررسی سینتیک فرایند نانوفتوکاتالیستی در حذف LAS برای تخمین پارامترهای سینتیک (k, n) ، معادله با درجه n ام بدین شکل مورد استفاده است:

$$-rdye = -dC/dt = k.C^n$$

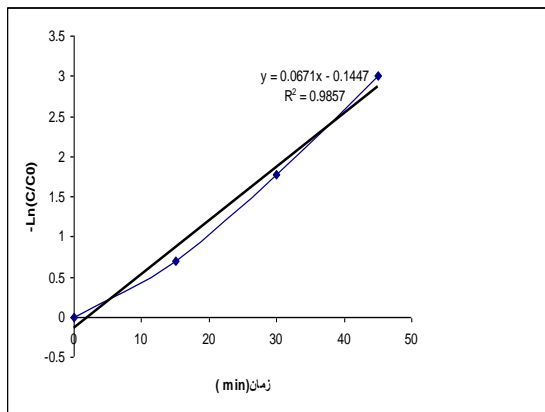
K: ثابت میزان تجزیه LAS 1/min

مدل سینتیک درجه اول ($n=1$) به صورت زیر نشان داده می‌شود:

$$-\ln C/C_0 = kt$$

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

همان‌طور که در این نمودار ۵ مشاهده می‌شود، کاهش غلظت LAS با گذشت زمان تابش از یک الگوی خطی پیروی می‌کند. این بدین معناست که سینتیک درجه اول در مورد تجزیه LAS قابل اجراست.



شکل ۵: تعیین سینتیک واکنش تجزیه LAS

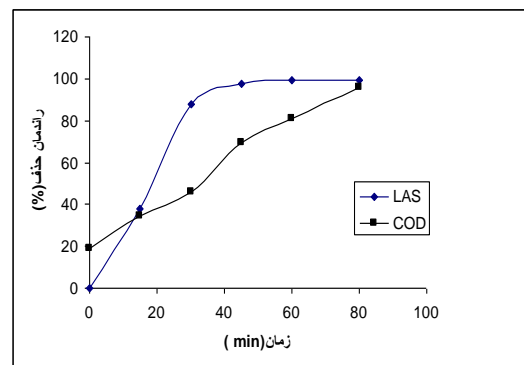
نتیجه گیری

در این تحقیق فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی LAS در یک راکتور ناپیوسته با استفاده از نانوذرات TiO_2 به صورت سوسپانسیون مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده کارایی حذف با افزایش بار TiO_2 چندان تغییری نداشته و در مقادیر بالای TiO_2 به علت ایجاد کدورت و کاهش نور رسانی به کل محلول کارایی

مکان‌های فعال، به وسیله یون‌های LAS پوشیده شده است، در نتیجه تولید رادیکال‌های OH^* روی سطح کاتالیست کاهش می‌یابد [۱۷]. همچنین غلظت بالای LAS بیش‌تر فوتون‌ها را جذب می‌کند و در نتیجه فوتون‌های در دسترس برای فعال کردن TiO_2 کاهش می‌یابند بنابراین میزان تبدیل در یک‌زمان برای نمونه‌های با غلظت کم‌تر بیش‌تر خواهد بود [۱۶].

میزان معدنی سازی

به منظور اطمینان از تجزیه LAS و این‌که فرآیند معدنی شدن LAS در این تجزیه صورت گرفته از معیار اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) استفاده شد؛ و نمونه قرار گرفته تحت شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که از نمودار ۴ مشاهده می‌شود با گذشت زمان به‌طور چشمگیری COD کاهش می‌یابد معدنی شدن LAS در فرآیند اکسیداسیون می‌تواند توأم با تبدیل حلقه بنزنی به دی‌اکسید کربن و آب و تبدیل گروه سولفیت به سولفات باشد این موضوع توسط برخی کارهای فتوشیمیایی مشابه تایید گردیده است [۱۹-۲۰].



شکل ۴: میزان معدنی سازی و کاهش LAS (LAS 10mg/l)

منابع

- [1] Sirisattha, S., Momose, Y., Kitagawa, E., Iwahashi, H., Toxicity of anionic detergents determined by *Saccharomyces cerevisiae* microarray analysis. *Water Research*. 2004;38(1): 61-70.
- [2] Guo, F., Pilot-Scale study of Removal of anionic Surfactants with Tricking Filter. Vancouver: The university of British Columbia; 2008.
- [3] Savas, A., Kopalal, E., Onder Removal of linear alkylbenzene sulfonate from a model solution by continuous electrochemical oxidation. *DESALINATION*. 2006;262-72.
- [4] Kumar, S., Bandyopadhyay Performance of waste activated carbon as a low-cost adsorbent for the removal of anionic surfactant from aquatic environment. *Journal of Environmental Science and Health*. 2003;38(2).
- [5] Zhang, C., Valsaraj, KT., Constant, WD., Roy, D., Aerobic biodegradation kinetics of four anionic and nonionic surfactants at sub- and supra-critical micelle concentrations (CMCs). *Water Research*. 1999;33(1):115-24.
- [6] Gledhill, WE., Saeger, VW., Trehy, ML., aquatic environmental safety assessment of linear alkylbenzene. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1991;10(2):169-78.
- [7] Werner, AF., Kimerle, RA., Uptake and distribution of C12 alkylbenzene in bluegill (*Lepomis macrochirus*). *Environmental Toxicology and Chemistry*. 1982;1(2):143-6.
- [8] Zoller, U., Handbook of detergents: part b: environmental impact: Marcel Dekker.
- [9] Adak, A., Bandyopadhyay, M., Pal, A., Removal of anionic surfactant from wastewater by alumina: a case study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2005;254(1-3):165-71.
- [10] Mortazavi, SB., Khavanin, A., Moussavi, G., Azhdarpoor A. Removal of Sodium Dodecyl Sulfate in an Intermittent Cycle Extended Aeration System. *Pakistan Journal of Biological Sciences*. 2008;11(2):290-3.
- [11] Aceituno, M., Stalikas, CD., Lunar, L., Rubio, S., Pérez-Bendito D. H₂O₂/TiO₂ photocatalytic oxidation of metol. Identification of intermediates and reaction pathways. *Water Research*. 2002;36(14):3582-92.
- [12] Al-Rasheed, Ra., Water Treatment By Heterogeneous Photocatalysis An Overview.
- [13] Samarghandi, MR., Nouri, J., Mesdaghinia, AR., Mahvi, AH, Nasser, S, Vaezi, F, Efficiency removal of phenol, lead and cadmium by means of UV/TiO₂/H₂O₂ processes. *Int J Environ Sci Tech*. 2007;4(1):19-25.
- [14] Eaton, AD., Franson. MAH, Clesceri. LS, Standard methods for the examination of water & wastewater: Amer Public Health Assn 2005.
- [15] واعظی، ف؛ بذرافشان، ا؛ پرتوتابی فرابنفش و کاربرد آن در تصفیه آب و فاضلاب: انتشارات دانشگاه علوم پزشکی زاهدان ۱۳۸۶.
- [16] Yang, L., Yu, LE., Ray, MB., Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Research*. 2008;42(13):3480-8.
- [17] Mahvi, AH., Ghanbaria, M., Nasser, S., Khairi, A., Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO₂ nanoparticles. *Desalination*. 2009;239(1-3):309-16.

فرآیند کاهش می‌یابد این نتایج توسط مدل برازش شده حاصل از آنالیز آمار نیز تأیید شد و در واقع تفاوت معناداری بین استفاده از بارهای مختلف TiO₂ بر روی کارایی فرآیند به‌عنوان متغیر وابسته وجود نداشت ($P > 0.05$). همچنین نتایج نشان می‌دهد که pH اسیدی کارایی فرآیند را افزایش می‌دهد و افزایش غلظت LAS باعث کاهش کارایی فرآیند می‌شود این نتایج توسط آنالیز آماری نیز مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و با توجه به آنالیز رگرسیون خطی چندگانه که تأثیر متغیرهای وابسته pH، زمان ماند، توان UV را بر روی متغیر وابسته حذف نشان می‌دهد و نشان می‌دهد که زمان ماند بیش‌ترین تأثیر را بر کارایی فرآیند دارد. بهترین کارایی به دست آمده با استفاده از UV ۱۸ وات در pH اسیدی، میزان TiO₂ ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و زمان ۳۰ دقیقه برای غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر LAS به میزان ۹۹/۵٪ می‌باشد. استفاده از لامپ فشار متوسط UV با توان ۱۵۰ وات کارایی فرآیند را افزایش می‌دهد و زمان تجزیه را کاهش می‌دهد ولی باعث افزایش دمای محلول و نیاز به تجهیزات خنک‌کننده می‌باشد و همچنین حرارت بالای لامپ باعث تشکیل رسوب بر روی جداره خارجی محافظ کوارتز می‌شود که در این مورد نیز نیاز به تجهیزات پاک‌کننده و افزایش هزینه در مقیاس بزرگ می‌شود. اندازه‌گیری COD تحت نشان داد که معدنی‌سازی LAS به‌خوبی انجام می‌شود. در مجموع با توجه به نتایج حاصله دیده می‌شود که روش تجزیه فتوکاتالیستی LAS برای حذف این ماده در غلظت پایین از آب بسیار مناسب و موثر می‌باشد ولی در غلظت‌های بالا کارایی فرآیند پایین می‌باشد و نیاز به زمان بالا و در نتیجه هزینه بالا دارد.

- [18] Hidaka, H., Koike, T., Kurihara, T., Serpone, N., Dynamics and mechanistic features in the photocatalyzed oxidation of disulfonated anionic surfactants on the surface of UV-irradiated titania nanoparticles. *New Journal of Chemistry*. 2004;28(9):1100-6.
- [19] Tchobanoglous, G., Burton, FL., Stensel, HD., *Wastewater engineering: treatment and reuse: McGraw-Hill Science Engineering* 2003.
- [20] Ràfols, C., Barcel, D., Determination of mono-and disulphonated azo dyes by liquid chromatography-atmospheric pressure ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1997;777(1):177-92.