

Effect of Sunlight and Ultraviolet Radiation in the Titanium Dioxide (TiO₂) Nanoparticles for Removal of Furfural from Water

Mohammad Ali Zazouli¹,
Mohammad Ali Ebrahimzadeh²,
Jamshid Yazdani Charati³,
Amin Shiralizadeh Dezfoli⁴,
Ehsan Rostamali⁵,
Farzaneh Veisi⁵

¹ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

² Associate Professor, Department of Pharmaceutical Chemistry, Faculty of Pharmacy, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

³ Associate Professor, Department of Biostatistics, Health Sciences Research Center, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

⁴ PhD Chemistry, Faculty of Tehran University

⁵ Graduat Student of Environmental Health, Student Research Committee, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received January 22, 2013 ; Accepted November 3, 2013)

Abstract

Background and purpose: Furfural compound is very harmful to health that is used or generated in many industries such as oil refineries, petrochemical, pharmaceutical, paper, etc. The composition is one of the critical pollutants that is difficult to remove using the biological methods; therefore, the aim of this study was to evaluate the performance of TiO₂ nanoparticles in the removal of furfural in the presence of sunlight and UV radiation.

Materials and methods: In this study, TiO₂ was prepared by sol – gel method and the properties of nanoparticle were determined using SEM. The number of samples was determined through the central composite statistical methods. The samples with definite concentration of furfural and nanoparticle in different operational conditions were exposed to sunlight and UV radiation, individually. The furfural concentration was measured using HPLC. Data analysis was performed using Minitab 16 software.

Results: The results showed that the removal efficiency of furfural increased with rising staying time, nanoparticle dose and pH and decreased with rising of the furfural concentration in both methods. The highest removal efficiency of TiO₂/UV and TiO₂/sun methods were 87 and 45 percent, respectively.

Conclusion: The rate of degradation and elimination furfural in both sunlight and ultraviolet radiation photocatalytic methods increased. The efficiency of TiO₂/sun method in comparison with TiO₂/UV method is negligible.

Keywords: furfural, Photocatalyst, Tio2

بررسی اثر نور خورشید و اشعه فرابنفش در عملکرد نانوذره TiO_2 در حذف فورفورال از آب

محمد علی ززولی^۱
محمد علی ابراهیم زاده^۲
جمشید یزدانی چراتی^۳
امین شیر علی زاده دزفولی^۴
احسان رستمعلی^۵
فرزانه ویسی^۵

چکیده

سابقه و هدف: فورفورال ترکیبی بسیار مضر برای سلامتی بوده که در بسیاری از صنایع نظیر پالایشگاه نفت، پتروشیمی، داروسازی، کاغذسازی و غیره استفاده یا تولید می‌شود. این ترکیب یکی از آلاینده‌های نگران کننده می‌باشد که با روش بیولوژیکی به سختی حذف می‌شود. لذا هدف از این مطالعه بررسی عملکرد نانوذره TiO_2 در حذف فورفورال در حضور نور خورشید و اشعه UV می‌باشد.

مواد و روش‌ها: مطالعه حاضر از نوع کاربردی می‌باشد که در این مطالعه TiO_2 به روش سل-ژل تهیه شد و مشخصات نانوذره با استفاده از SEM تعیین شد. تعداد نمونه با استفاده از روش آماری مرکب مرکزی تعیین شد. نمونه‌ها با غلظت مشخص از فورفورال و نانوذره در شرایط بهره‌برداری متفاوت به صورت مجزا در معرض نور خورشید و اشعه UV قرار گرفت. غلظت فورفورال با استفاده از HPLC اندازه‌گیری شد. تجزیه و تحلیل داده‌ها با استفاده از نرم افزار Minitab 16 انجام شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که راندمان حذف فورفورال در هر دو روش با افزایش زمان ماند، دوز نانوذره و pH افزایش یافت و با افزایش غلظت فورفورال کاهش یافت. بیشترین راندمان حذف در روش TiO_2/UV و TiO_2/sun به ترتیب ۸۷ و ۴۵ درصد بود.

استنتاج: میزان تخریب و حذف فورفورال در هر دو روش فتوکاتالیستی نورخورشیدی و اشعه فرابنفش افزایش یافت. راندمان روش TiO_2/sun در مقایسه TiO_2/UV ناچیز است.

واژه‌های کلیدی: فورفورال، فتوکاتالیست، TiO_2

مقدمه

فورفورال در بسیاری از صنایع مانند پالایشگاه نفت، پتروشیمی، داروسازی و صنایع غذایی تولید می‌شود (۱). شکل مولکول فورفورال ($C_5H_8O_2$) پنج ضلعی است که در یکی از گوشه‌های آن یک اتم

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی شماره ۱-۹۲ است که توسط معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی مازندران تامین شده است.

E-mail: f.veisi90@yahoo.com

مؤلف مسئول: فرزانه ویسی - ساری: کیلومتر ۱۸ جاده خزرآباد، مجتمع دانشگاهی پیامبر اعظم، دانشکده بهداشت

۱. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۲. دانشیار، گروه شیمی دارویی، مرکز تحقیقات علوم دارویی، دانشکده داروسازی، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۳. استادیار، گروه آمار زیستی، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۴. دانشجوی دکتری سوپرامولکول، دانشکده شیمی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۵. دانشجوی کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۴/۱ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۲/۷/۳ تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۸/۱۲

اکسیژن قرار گرفته و در چهار گوشه دیگر آن CH واقع شده است. دو پیوند از پیوندهای این پنج ضلعی حلقوی دو گانه می باشد.

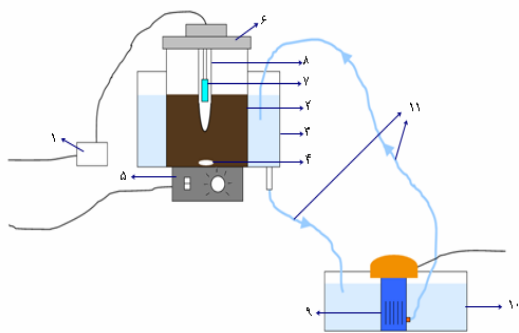
فورفورال دارای خواص شیمیایی و فیزیکی استثنایی می باشد که ناشی از باندهای اشباع شده و گروه آلدهید است (۲). فورفورال در دمای اتاق پایدار و در دمای بالا به CO₂ و CO تبدیل می شود و میزان حلالیت آن در آب نزدیک ۸۳ گرم در لیتر می باشد (۳).

فورفورال در حذف موادی مثل سولفور و اکسیژن بسیار مؤثر می باشد. و به عنوان یک ماده اولیه برای تولید الکل فورفوریل و تتراهیدروفوران (به ترتیب در تهیه رزین و حلال آلی) کاربرد دارد (۴-۲). به علاوه به عنوان یک ماده شیمیایی واسط، علف کش، قارچ کش و ماده معطر کننده استفاده می شود (۱). بعضی از مواد غذایی نظیر کوکا، قهوه، نان، میوه و نوشیدنی های الکلی حاوی فورفورال می باشند. حداکثر جذب روزانه فورفورال ۰/۳ میلی گرم در کیلوگرم می باشد (۵). برای فورفورال، LD50 برابر ۱۷۵ میلی گرم در لیتر در ۶ ساعت و LC50 برابر ۶۵ میلی گرم بر کیلوگرم می باشد. فورفورال و الکل های مشابه آن خیلی سریع در مقدار ۲۰۰-۰/۱ میلی گرم در کیلوگرم وزن بدن توسط معده جذب می شود و ۱۰۰ درصد آن از طریق ادرار ظرف ۲۴ ساعت دفع می شود.

از فورفورال در صنایع تولید پلاستیک و کاغذ و به عنوان ماده واسط شیمیایی در تولید حلال انتخابی فوران و تترافوران استفاده می شود که به طور گسترده در صنعت پالایش نفت و روغن کاربرد دارد (۸-۶). بنابراین فورفورال در پساب حاصل از این صنایع به مقدار زیادی می تواند وجود داشته باشد. به عنوان مثال غلظت فورفورال در پساب صنایع حاصل از ساخت لاستیک و پلاستیک، تولید فورفورال و پالایشگاه های نفت به ترتیب ۱۷۰۰ میلی گرم در لیتر (۹) ۶۰۰ میلی گرم در لیتر (۱۰) و ۵۰۰ میلی گرم در لیتر (۶) گزارش شده است. این ماده در تماس با پوست بسیار مضر و سمی می باشد

و در صورت استنشاق یا بلعیده شدن، اثرات سرطان زایی آن گزارش شده است. این ماده به آسانی توسط پوست جذب می شود و نباید در آب یا آب راه های فاضلاب باشد. تماس طولانی مدت با این ماده منجر به بزرگ شدن کبد، احساس ضعف، التهاب یا جوش های پوستی، تومور و خون دماغ می شود (۱۱). این ماده باعث مرگ و میر باکتری ها در فرایند تصفیه بیولوژیکی فاضلاب می شود. مطالعه در تصفیه خانه فاضلاب صنعت کاغذسازی نشان داد که باکتری های متان ساز در محدوده غلظت های بیش از ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر فورفورال، به سرعت نابود می شوند (۱۲). این ماده به علت کاربرد در بسیاری از فرآیندهای آب صنعتی، در فاضلاب صنایع از جمله پتروشیمی وجود دارد و از نظر زیست محیطی یکی از عوامل نگران کننده و تهدید کننده می باشد زیرا سمیت فورفورال تهدید مستقیم برای زیستگاه های آبی و تهدید غیر مستقیم برای زندگی غیر آبی می باشد (۲). بنابراین ضروری است این ماده قبل از تخلیه به محیط زیست حذف شود. روش های نظیر جداسازی، زلال سازی و بدام انداختن مواد سمی که جهت حذف این مواد کاربرد دارد، اغلب شامل تغییر فاز مثل تقطیر یا استخراج همراه با تقطیر می باشد که نیازمند انرژی زیادی می باشند. به علاوه این روش ها آلاینده را تا حد مطلوب و رضایت بخش حذف نمی کنند (۲). تصفیه بیولوژیکی هم پرهزینه، وقت گیر و فقط در مقیاس کوچک قابل کاربرد می باشد و در نهایت نتیجه مطلوب هم حاصل نمی شود (۱۳). به همین دلیل دانشمندان و محققان به فکر استفاده از روش های جدید نظیر فتوکاتالیستی افتادند. اکسیداسیون فتوکاتالیستی در سال ۱۹۷۰ به عنوان یک روش برای حذف مواد آلی و از سال ۱۹۸۰ برای حذف مواد سمی و آلوده کننده آب مورد استفاده قرار گرفت. فتوکاتالیست یک روش نسبتاً ارزان با راندمان بسیار بالا می باشد (۱۳). فتوکاتالیست های نیمه رسانا نظیر دی اکسید تیتانیوم (TiO₂)، اکسیدروی (ZnO)، هماتیت (Fe₂O₃)، کادمیوم سولفات (CdS)،

مشخصات راکتور: شماتیک راکتور مورد استفاده در تصویر شماره ۱ آمده است راکتور از ۲ قسمت تشکیل شده است. قسمت بیرونی به حجم ۲ لیتر حاوی محلول مورد فرآیند و قسمت درونی محل استقرار لامپ UV می باشد. جهت حفظ و ثابت نگهداشتن دمای محلول، فرآیند توسط یک مبرد آبی به حجم ۱۰ لیتر احاطه شد و آب مبرد توسط یک پمپ جریان می یافت. راکتور فرایند مجهز به هم زن مغناطیسی بود.

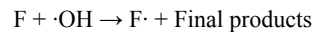
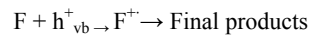
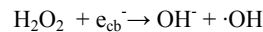
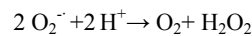
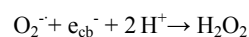
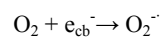
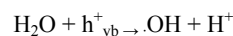
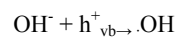
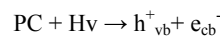


تصویر شماره ۱: شماتیک راکتور مورد استفاده در فرآیند

(۱) ترانس لامپ ۱۵۰ وات، (۲) راکتور شیشه ای، (۳) مبرد آبی، (۴) مگنت، (۵) همزن مغناطیسی، (۶) درب راکتور، (۷) لامپ UV ۱۵۰ وات فشار متوسط، (۸) پوشش کوآرتز، (۹) پمپ، (۱۰) مخزن آب، (۱۱) لوله های انتقال آب.

روش انجام آزمایشات: آزمایشات در دو بخش انجام شد. در بخش اول حذف فورفورال از محلول مصنوعی با استفاده از نانوذره TiO₂ در حضور نور فرابنفش انجام شد. در بخش دوم حذف فورفورال با استفاده از نانوذره TiO₂ و در حضور نور خورشید (UV) انجام پذیرفت. به علاوه تأثیر متغیرهایی نظیر غلظت فورفورال، pH، زمان و دوز نانوذره مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه TiO₂ در حضور اشعه UV با دوزهای ۱۲۵، ۲۵۰، ۶۲۵، ۱۰۰۰ و ۱۳۷۵ میلی گرم در لیتر، به کار گرفته شد. فورفورال با غلظت های ۲۵، ۵۰، ۱۲۵، ۲۰۰ و ۲۷۵ میلی گرم در لیتر، در pH های اولیه ۳، ۴/۵، ۶، ۷/۵ و ۹ و زمان تماس ۱۵، ۳۰، ۷۵، ۱۲۰ و ۱۶۵ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت. برای تنظیم pH از سود و اسید سولفوریک ۱ نرمال استفاده شد. در حالت

گالیم فسفین (GaP) و سولفید روی (ZnS) قادرند تعداد زیادی از مواد آلی مقاوم را به مواد معدنی بی ضرر و دی اکسید کربن تجزیه نمایند. در میان فتوکاتالیست های نیمه رسانا TiO₂ بیش تر مورد توجه قرار گرفته است، زیرا بعد از سیکل کاتالیستی ثابت باقی می ماند، در حالی که گالیم فسفین و کادمیوم سولفات در طول فرایند تجزیه و مواد سمی تولید می نمایند (۱۴). TiO₂ فتوکاتالیست غیر سمی، مؤثر، پایدار از نظر شیمیایی و نسبتاً ارزان می باشد (۱۵). TiO₂ دارای سه شکل کریستالی آناتاس، روتیل و بروکیت می باشد. از بین این ترکیبات آناتاس پایدارترین و بروکیت ناپایدارترین فرم می باشد (۱۶). مکانیسم تخریب فورفورال به شکل زیر می باشد که در آن PC فتوکاتالیست و F فورفورال می باشد.



همان گونه که در این واکنش ها مشاهده می کنیم عامل حذف فورفورال با استفاده از فتوکاتالیست ها، رادیکال هیدروکسیل می باشد. گزارش های متعددی در مورد حذف مواد گوناگون توسط UV و TiO₂ با نتایج مطلوب وجود دارد ولی تاکنون هیچ مطالعه ای بر روی حذف فورفورال به روش فتوکاتالیستی نانوذره TiO₂ گزارش نشده است. بنابراین هدف از این مطالعه بررسی حذف فتوکاتالیستی فورفورال از محیط های آبی با نانوذرات TiO₂ در حضور اشعه فرابنفش و نور خورشید می باشد.

مواد و روش ها

این مطالعه از نوع کاربردی می باشد که در سیستم ناپیوسته انجام شد.

صورت قطره قطره به آن اضافه شد. با گذشت حدود ۵ دقیقه ژل تشکیل گردید. زمان تشکیل ژل به حجم پروپیلن اکسید مصرفی بستگی دارد. ژل حاصل به مدت ۴۸ ساعت در دمای اتاق پیرسازی و به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک شد. به منظور تشکیل فاز آاناتاز، ژل خشک شده به مدت ۲ ساعت در دمای ۳۵۰ درجه سانتی گراد کلسینه شد. پودر حاصل برای انجام آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت و جهت صحت تشکیل نانو ذره از محلول نهایی تصویر SEM (LEO1455VP) تهیه شد (۱۷).

تعیین حجم نمونه

تعداد نمونه از مدل طرح مرکب مرکزی تثبیت شده Rotatable inscribed Central Composite Design (CCD) برآورد شد. در این مدل برای روش UV چهار متغیر pH، دوز جاذب، غلظت اولیه و زمان تماس و برای نور خورشید سه متغیر (زمان ثابت) در نظر گرفته شد. تعداد نمونه برای آزمایشات UV، ۳۱ نمونه و برای نور خورشید که زمان تماس ثابت می باشد، ۲۰ نمونه برآورد شد. در جدول شماره ۱ سطوح متغیرهای انتخابی در دو فرآیند مورد مطالعه آمده است. با توجه به دامنه هر متغیر نقاط مورد نظر با استفاده از فرمول مرتبط با این مدل برآورد شد. مقادیر با جایگذاری کدهای مرتبط (۱-۲، ۰، ۱، ۲) به دست آمد.

جدول شماره ۱: متغیرهای انتخابی در پنج سطح برای فرآیند TiO_2/SUN و TiO_2/UV

نوع فرایند	متغیرهای مستقل	سطوح				
		-۱/۴۸۳	-۱	۰	+۱	+۱/۴۸۳
نور فرابنفش	pH X_1	۳	۴/۵	۶	۷/۵	۹
	غلظت فورفورال (میلی گرم در لیتر) X_2	۲۵	۵۰	۱۲۵	۲۰۰	۲۷۵
	زمان تماس (دقیقه) X_3	۱۵	۳۰	۷۵	۱۲۰	۱۶۵
	دوز جاذب (میلی گرم در لیتر) X_4	۱۲۵	۲۵۰	۶۲۵	۱۰۰۰	۱۳۷۵
نور خورشید	pH X_1	۳/۴	۴/۵	۶	۷/۵	۸/۵
	غلظت فورفورال (میلی گرم در لیتر) X_2	۲۵	۵۰	۱۲۵	۲۰۰	۲۵۱
	دوز جاذب (میلی گرم در لیتر) X_3	۵	۲۵۰	۶۲۵	۱۰۰۰	۱۲۵۰

خورشیدی زمان تماس ثابت در نظر گرفته شد و غلظت فورفورال ۲۵، ۵۰، ۱۲۵، ۲۰۰ و ۲۵۱ میلی گرم در لیتر؛ در pH های ۳/۴، ۴/۵، ۶، ۷/۵ و ۸/۵ و دوز نانو ذره ۵، ۶۲۵، ۱۰۰۰ و ۱۲۵۰ میلی گرم در لیتر انجام شد. آزمایشات در معرض نور خورشید در اردیبهشت ماه با دمای ۲۹ درجه سانتی گراد انجام شد. نمونه ها در محوطه دانشکده بهداشت ساری که طول و عرض جغرافیایی آن به ترتیب ۴۸/۱۷ و ۳۸/۱۵ درجه بود، در معرض نور خورشید قرار گرفت. فرآیند از ساعت ۱۰ صبح الی ۳ بعد از ظهر به مدت ۵ ساعت در معرض نور خورشید قرار داده شد. قبل از قرار دادن نمونه ها در معرض نور خورشید و اشعه UV ابتدا جهت همگن کردن نانو ذره، محلول حاوی TiO_2 به مدت ۱۵ دقیقه در دستگاه التراسونیک قرار داده شد و جهت تعادل به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی نگهداشته شد. در فرایند فتوکاتالیستی با اشعه UV پس از مراحل مقدماتی، لامپ UV (۱۵۰ وات) روشن و محلول به طور مداوم توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. برای اجتناب از نور خورشید همه نمونه ها و هم چنین راکتور با فویل آلومینیوم پوشیده شد. بعد از اتمام فرآیند جهت حذف ذرات TiO_2 نمونه ها با ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ شد و سپس با صافی ۰/۴۵ میکرومتر صاف شد (۱۳، ۶).

روش اندازه گیری فورفورال: در این مطالعه غلظت فورفورال با استفاده از HPLC (کناور آوانسده اساینسنتیفیک با ستون C18 تعیین شد. آشکار ساز HPLC، UV با طول موج ۲۵۴ نانومتر بود. فاز متحرک ستون HPLC آب دیونیزه و استونیتریل با نسبت ۴۰ به ۶۰ بود (۱۳، ۶).

روش سنتز: TiO_2 نانو ذرات به روش سل ژل سنتز شد. ابتدا در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری، ۴/۱۲۸ میلی لیتر تتراکلرید تیتانیوم ۰/۰۳۷۵ مولار در ۷۰ میلی لیتر اتانول حل شد و بلافاصله ۲ میلی لیتر آب مقطر به آن اضافه گردید. سپس در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد هم زمان با هم زدن، ۱۷ میلی لیتر پروپیلن اکسید به

پاسخ سیستم آزمایشی انجام گرفت. مدل مرکب مرکزی برای توصیف پاسخ آزمایش تنظیم گردید. بر اساس آزمون آنالیز واریانس داده‌های آزمایش که در جداول شماره ۲ و ۳ به آن اشاره شده است، مدل به لحاظ آماری برای TiO₂/UV با شرایط خطی و مکعبی و برای TiO₂/sun با شرایط خطی رابطه معنی‌داری دارد. آنالیز رگرسیون چند وجهی جهت تخمین ضرایب رگرسیون بر روی داده‌های آزمایش انجام شد. ضرایب محاسبه شده برای مدل با p-value مربوطه در جداول شماره ۴ و ۵ آورده شده است. یک روش حذف معکوس به کار گرفته شد و واژه‌های غیر معنی‌دار به لحاظ آماری ($p > 0.05$) از مدل مکعبی حذف گردید و مدل نهایی مطابق معادله خط ۱ و ۲ جدول به دست آمد. اختلاف مقادیر زمانی معنی‌دار است که ۵ درصد سطوح معنی‌دار باشد.

تأیید مدل پاسخ سطحی

ترسیم توزیعی داده‌های آزمایش در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل در نمودار شماره ۱ آورده شده است که نشان دهنده قابل قبول بودن مدل می‌باشد.

تحلیل نمودار باقیمانده‌ها برای مناسب مدل

در تحلیل آزمایش‌ها و استفاده از مدل‌های خطی براساس فرض‌های زیر انجام می‌شود:

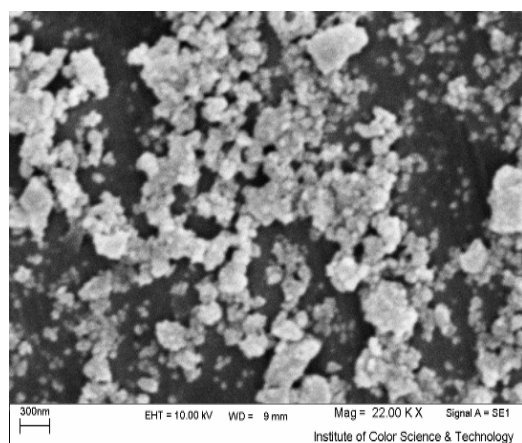
- ۱- باقی‌مانده‌ها دارای توزیع نرمال با میانگین صفر
- ۲- باقی‌مانده‌ها و واریانس ثابت σ^2 داشته باشند.
- ۳- باقی‌مانده‌ها مستقل باشند.

در صورت درستی این سه فرض است که مدل انتخاب شده معتبر می‌باشد در غیر این صورت باید مدل دیگری انتخاب شود. بررسی درستی این فرض‌ها توسط نمودارهای زیر انجام می‌گیرد.

برای ارزیابی داده‌های آزمایش از مدل برهم کنش تقاطعی^۱ استفاده شد. جهت جلوگیری از خطای سیستمیک^۲ آزمایشات به صورت تصادفی انجام شد (۱۸). ضرایب مدل برهم کنش تقاطعی، تفسیر کننده میزان حذف فورفورال (پاسخ) به عنوان عملکرد فاکتورهای مستقل می‌باشد. داده‌های تحقیق به وسیله رگرسیون چند جانبه^۳ آنالیز گردید. ضرایب با استفاده از آزمون آنالیز واریانس (ANOVA) آنالیز گردید که مقدار $p \leq 0.05$ به عنوان سطح معنی‌دار تعیین شد. قابلیت مدل نهایی به وسیله آنالیز Numerical و RapHica با استفاده از نرم‌افزار Minitab 16 مورد بررسی قرار گرفت. علت استفاده از این مدل آماری به علت هزینه بالای نانو ذرات، کم شدن حجم نمونه و دادن معادله خط نهایی می‌باشد (۱۹).

یافته‌ها

تأیید سنتز نانوذره: تصویر شماره ۲ تصویر SEM مربوط به نانوذره TiO₂ را نشان می‌دهد. (اندازه‌گیری قطر نانو ذرات توسط نرم افزار Measurement انجام شد) و میانگین اندازه ذرات ۴۵/۷۸ نانومتر می‌باشد.



تصویر شماره ۲: عکس SEM از نانو ذره TiO₂

1. Full Quadratic Model (FQM)
2. Systematic Bias
3. Multiple Regression

جدول شماره ۲: نتایج آنالیز واریانس داده های مورد آزمایش در سطوح مختلف برای TiO_2/UV

منبع	DF (درجه آزادی)	Seq SS (مجموعه مربعات ترتیبی)	مجموعه مربعات تعدیل یافته	Adj SS	Adj MS	F	P
رگرسیون	۱۴	۶۸۸۱/۲۳	۶۸۸۱/۲۳	۶۸۸۱/۲۳	۴۹۱/۵۲	۱۷/۴۷	۰/۰۰۰
خطی (Seq SS = sequential sum of square)	۴	۶۴۱۷/۵۰	۶۴۱۷/۵۰	۶۴۱۷/۵۰	۱۶۰۴/۳۷	۵۷/۰۱	۰/۰۰۰
مجذور (DF = degrees of freedom)	۴	۴۰۰/۲۳	۴۰۰/۲۳	۴۰۰/۲۳	۱۰۰/۰۶	۳/۵۶	۰/۰۲۹
برهم کنش (Interactio)	۶	۶۳/۵۰	۶۳/۵۰	۶۳/۵۰	۴۲/۲۵	۱/۵۰	۰/۸۸۴
خطای باقیمانده	۱۶	۴۵۰/۲۵	۴۵۰/۲۵	۴۵۰/۲۵	۲۸/۱۴	-	-
عدم برازش	۱۰	۴۴۶/۲۵	۴۴۶/۲۵	۴۴۶/۲۵	۴۴/۶۲	۶۶/۹۴	۰/۰۰۰
خطای خالص	۶	۴	۴	۴	۰/۶۷	-	-
کل	۳۰	۷۳۳۱/۴۸					

Note: Shade d values are statistically significant at 5% level of significance

جدول شماره ۳: نتایج آنالیز واریانس داده های مورد آزمایش در سطوح مختلف برای TiO_2/sun

منبع	DF (درجه آزادی)	Seq SS (مجموعه مربعات ترتیبی)	مجموعه مربعات تعدیل یافته	Adj SS	Adj MS	F	P
رگرسیون	۹	۱۹۲۶/۸۱	۱۹۲۶/۸۱	۱۹۲۶/۸۱	۲۱۴/۰۹	۹/۹۴	۰/۰۰۱
خطی	۳	۱۸۳۷/۵۴	۱۸۳۷/۵۴	۱۸۳۷/۵۴	۶۱۲/۵۱	۲۸/۴۴	۰/۰۰۰
مجذور (DF = degrees of freedom)	۳	۸۶/۷۷	۸۶/۷۷	۸۶/۷۷	۲۸/۹۲	۱/۳۴	۰/۳۱۵
برهم کنش	۳	۲/۵۰	۲/۵۰	۲/۵۰	۰/۸۳	۰/۴	۰/۹۸۹
خطای باقی مانده	۱۰	۲۱۵/۳۹	۲۱۵/۳۹	۲۱۵/۳۹	۲۸/۱۴	-	-
عدم برازش	۵	۲۱۱/۳۹	۲۱۱/۳۹	۲۱۱/۳۹	۴۲/۲۸	۵۲/۸۵	۰/۰۰۰
خطای خالص	۵	۴	۴	۴	۰/۸	-	-
کل	۱۹	۲۱۴۲/۲۰					

جدول شماره ۴: ضرایب رگرسیون مدل پاسخ سطحی برای درصد

حذف فتوکاتالیستی فورفورال با TiO_2/sun

واژه	ضریب	ضریب تخمین	خطای استاندارد	F-value	سطح معنی داری
ضریب ثابت	A_0	۲۳/۹۰۴۵	۱/۸۹۳	۱۲/۶۲۹	۰/۰۰۰
X_1	A_1	۹/۲۵۲۷	۱/۲۵۶	۷/۳۶۸	۰/۰۰۰
X_2	A_3	-۴/۵۵۹۸	۱/۲۵۶	۳/۶۳۱	۰/۰۰۵
X_3	A_2	۵/۳۰۵۳	۱/۲۵۶	۶/۲۲۴	۰/۰۰۲

معادله خط (۱): برای حذف فتوکاتالیستی فورفورال با TiO_2/sun

$$Y = a_0 + a_1(X_1) + a_2(X_3) + a_3(X_2)$$

جدول شماره ۵: ضرایب رگرسیون مدل پاسخ سطحی برای درصد

حذف فتوکاتالیستی فورفورال با TiO_2/UV

واژه	ضریب	ضریب تخمین	خطای استاندارد	F-value	سطح معنی داری
ضریب ثابت	A_0	۶۴	۲/۰۰۵۰	۳۱/۹۲۰	۰/۰۰۰
X_1	A_1	۶۷	۱/۰۸۲۸	۸/۶۱۹	۰/۰۰۰
X_3	A_2	۶/۱۶۶۷	۱/۰۸۲۸	۵/۶۹۵	۰/۰۰۰
X_2	A_3	-۶/۷۵	۱/۰۸۲۸	-۶/۱۳۴	۰/۰۰۰
X_4	A_4	۹/۸۳۳۳	۱/۰۸۲۸	۹/۰۸۱	۰/۰۰۰
$X_4 \times X_4$	A_5	۳/۱۲۵۰	۰/۹۹۲۰	۳/۱۵۰	۰/۰۰۶
$X_3 \times X_3$	A_6	۲/۳۷۵۰	۰/۹۹۲۰	۲/۳۹۴	۰/۰۰۲۹

معادله خط (۲): برای حذف فتوکاتالیستی فورفورال با TiO_2/UV

$$Y = a_0 + a_1(X_1) + a_2(X_3) + a_3(X_2) + a_4(X_4) + a_5(X_4)^2 - a_6(X_3)$$

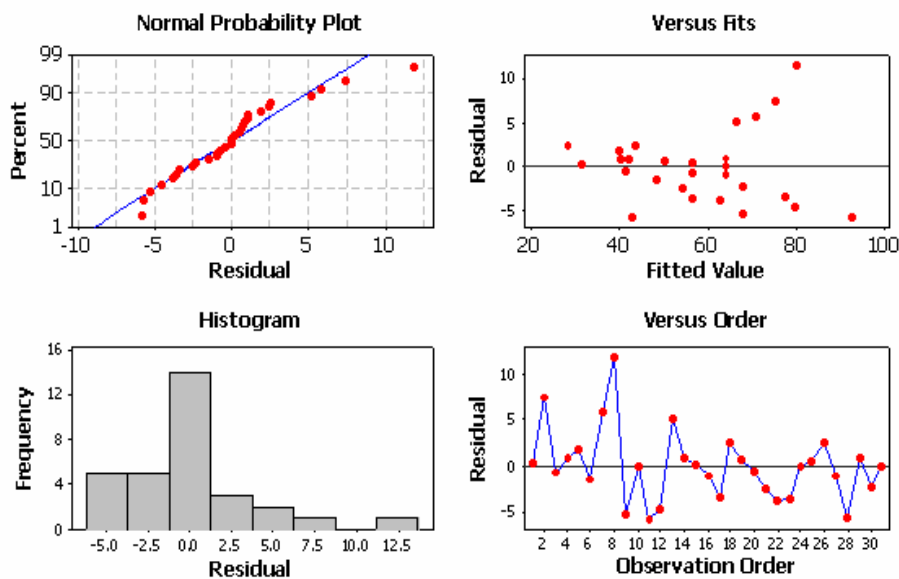
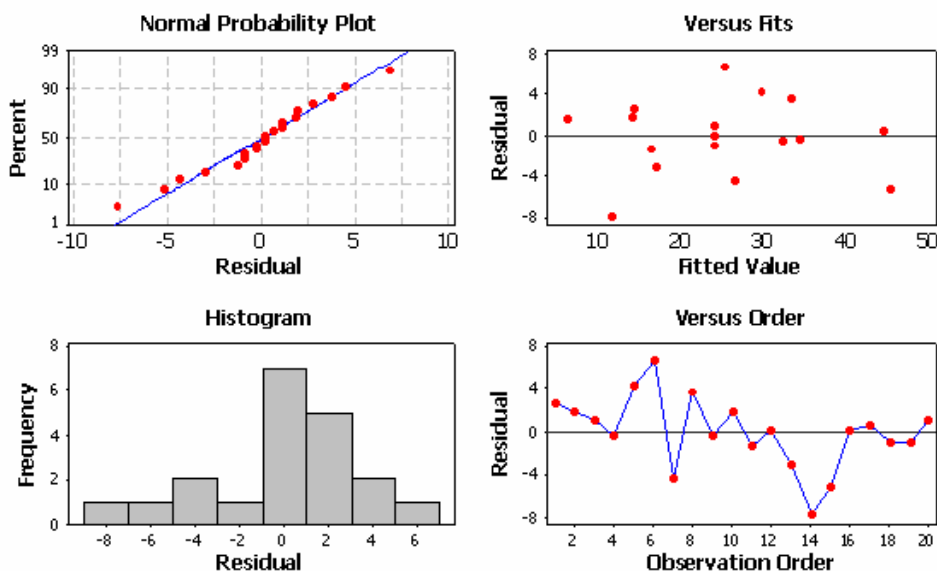
۱- نمودار $a-1$ و $a-2$ و $b-1$ و $b-2$: این نمودارها برای بررسی نرمال بودن باقی مانده ها هستند. نمودار بالا P-P است که خط وسط نیم سازه ربع اول، مقادیر مورد انتظار توزیع نرمال و نقاط، باقی مانده ها که اگر این نقاط به خط نزدیک باشند، بیان کننده نرمال بودن باقی مانده ها است. در نمودار $a-1$ و $b-1$ انحرافی در نرمال بودن باقی مانده ها دیده نمی شود. نمودار $a-2$ و $b-2$ که هیستوگرام باقیمانده ها است نیز همین را بیان می کند.

۲- نمودارهای $a-3$ و $b-3$: این نمودار که پراکنش باقی مانده ها نسبت به مقادیر برازش داده شده است برای بررسی فرض ثابت بودن واریانس باقی مانده است، در صورتی که در این نمودار روند خاصی دیده نشود، فرض ثابت بودن واریانس هم پذیرفته می شود. در نمودار بالا روند خاصی که بیان کننده زیاد شدن یا کم شدن واریانس باشد دیده نمی شود پس فرض ثابت بودن واریانس نیز پذیرفته می شود.

بودن در این نمودار فرض مورد نظر نیز پذیرفته می‌شود. در نمودار بالا روند خاصی که بتوان با آن فرض استقلال باقیمانده‌ها را رد کرد دیده نمی‌شود.

۳- نمودار $a-4$ و $b-4$: این نمودار که پراکنش باقی‌مانده‌ها نسبت به ترتیب زمان جمع‌آوری داده‌ها، می‌باشد برای بررسی استقلال بین باقی‌مانده‌ها است. در صورت مشاهده نشدن هر گونه روندی مانند سینوسی

Residual Plots for Tio2/uv

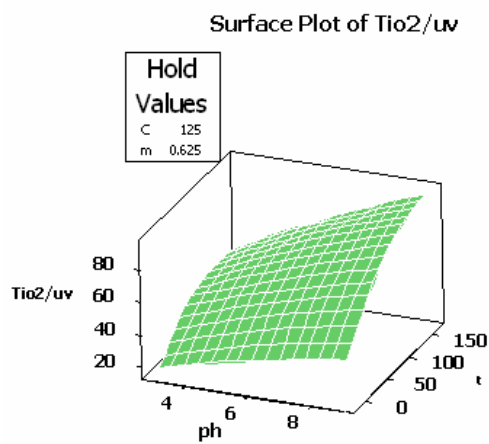
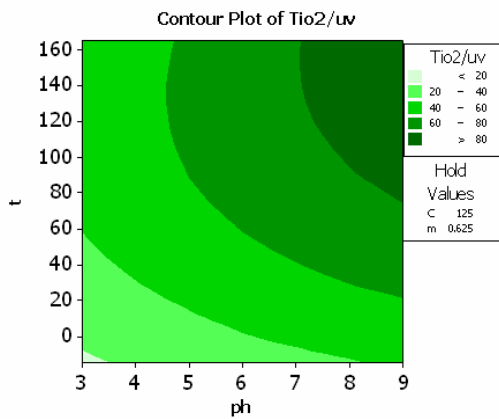
Residual Plots for TiO₂/SUN

نمودار شماره ۱: ترسیم توزیعی داده‌های آزمایش در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل

پاسخ سطحی

(a) فرآیند TiO₂/UV

(b) فرآیند TiO₂/SUN



نمودار شماره ۳: ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده برای TiO_2/uv به صورت سطحی (a) و سه بعدی (b)

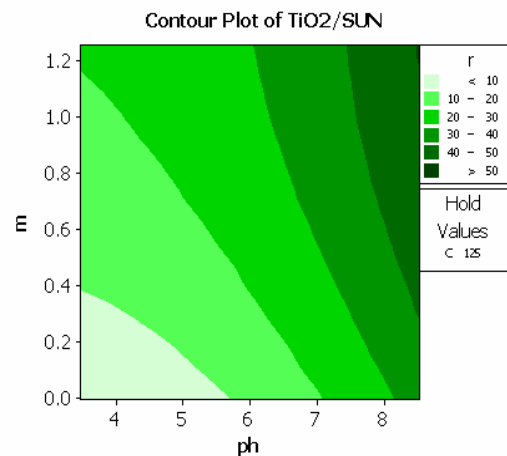
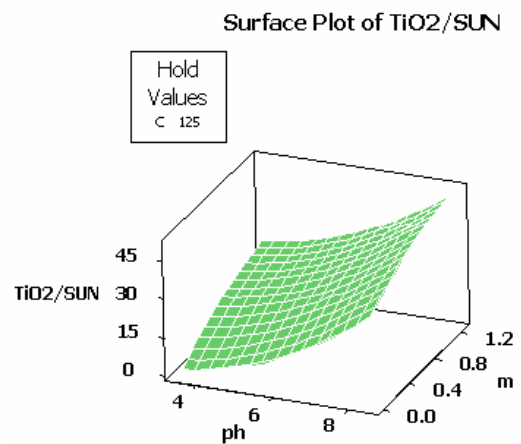
بحث

در این مطالعه پارامترهای مورد مطالعه برای TiO_2/UV ، زمان، غلظت فورفورال، دوز نانو ذره و pH و برای TiO_2/sun متغیر زمان ثابت در نظر گرفته شد.

اثر تغییرات غلظت فورفورال بر عملکرد نانوذرات TiO_2 : در این روش آماری کلیه متغیرها به صورت هم زمان و ترکیبی مورد بررسی قرار گرفتند، بنابراین در بین آزمایشات طراحی شده توسط نرم افزار، آزمایشاتی که کلیه متغیرهای آن به جز غلظت یکسان بودند، مورد قیاس قرار گرفتند تا بتوان اثر غلظت را بررسی کرد. در روش فتوکاتالیستی با UV با توجه به جدول شماره شماره ۵، در آزمایشات شماره ۱۰ و ۱۲ کلیه متغیرها به

بنابراین با توجه به تحلیل نمودارهای فوق و مورد قبول واقع شدن فرض های مورد نظر مدل انتخاب شده برای تحلیل داده ها مناسب است.

با توجه به نمودارهای شماره ۲ و ۳ برای حذف فتوکاتالیستی فورفورال با استفاده از TiO_2/UV و TiO_2/sun نتایج زیر حاصل گشت: حذف فتوکاتالیستی فورفورال با استفاده از TiO_2/UV با افزایش pH و دوز نانو ذره و زمان تماس و کاهش غلظت فورفورال افزایش می یابد و راندمان حذف بسیار خوبی مشاهده شد. حذف فورفورال با TiO_2/sun با افزایش pH و دوز نانو ذره و کاهش غلظت فورفورال افزایش یافت ولی راندمان حذف مطوبی حاصل نگشت.



نمودار شماره ۴: ترسیم توزیعی داده های آزمایش در مقابل مقادیر پیش بینی شده برای TiO_2/sun به صورت سطحی (a) و سه بعدی (b)

جدول شماره ۶: ماتریکس طراحی آزمایشات در سطوح مختلف متغیرها و راندمان حذف فورفورال دوز TiO₂/ SUN

شماره آزمایش	X ₁	X ₂	X ₃	راندمان حذف (درصد)
۱	۴/۵	۵۰	۲۵۰	۱۷
۲	۳/۴	۱۲۵	۶۲۵	۱۶
۳	۶	۱۲۵	۶۲۵	۲۵
۴	۶	۲۵	۶۲۵	۳۲
۵	۶	۱۲۵	۱۲۵۰	۳۴
۶	۷/۵	۲۰۰	۲۵۰	۳۲
۷	۴/۵	۵۰	۱۰۰۰	۳۲
۸	۷/۵	۵۰	۲۵۰	۳۷
۹	۷/۵	۲۰۰	۱۰۰۰	۳۴
۱۰	۴/۵	۲۰۰	۲۵۰	۸
۱۱	۴/۵	۲۰۰	۱۰۰۰	۱۵
۱۲	۶	۱۲۵	۶۲۵	۲۴
۱۳	۶	۲۵۱	۶۲۵	۱۴
۱۴	۶	۱۲۵	۵	۴
۱۵	۸/۵	۱۲۵	۶۲۵	۴۰
۱۶	۶	۱۲۵	۶۲۵	۲۴
۱۷	۷/۵	۵۰	۱۰۰۰	۴۵
۱۸	۶	۱۲۵	۶۲۵	۲۳
۱۹	۶	۱۲۵	۶۲۵	۲۳
۲۰	۶	۱۲۵	۶۲۵۰	۲۵

اثر تغییرات pH بر عملکرد نانوذرات در حذف فورفورال

در آزمایشات فتوکاتالیستی با پرتو فرابنفش با توجه به جدول شماره ۵، در آزمایشات شماره ۷، ۸ و ۹ همه متغیرها به جز pH برابر بوده که میزان pH به ترتیب برابر ۶، ۳ و ۹ بوده است. راندمان حذف برای هر سه نانوذره TiO₂ در آزمایش شماره ۷ که pH برابر ۶ بوده برابر ۶۵ درصد می باشد. در آزمایش شماره ۸ که pH برابر ۳ است، راندمان حذف ۳۷ درصد و در آزمایش شماره ۹ که pH برابر ۹ بوده، راندمان حذف برابر ۹۲ درصد است و در آزمایشات شماره ۱ و ۶، شماره ۱۲ و ۱۹، شماره ۱۰ و ۱۸ و شماره ۲۵ و ۱۸ کلیه متغیرها به جز pH یکسان بوده و در کلیه آزمایشات راندمان حذف در کلیه نانو ذرات در هنگامی که pH برابر ۷/۵ بوده از pH برابر ۴/۵ بیش تر بود. در روش فتوکاتالیستی در حضور نور خورشید با توجه به جدول شماره ۷، در آزمایشات شماره ۲، ۳ و ۱۵ همه متغیرها به جز pH یکسان بوده و راندمان حذف برای سه نانوذره TiO₂ در آزمایش شماره ۲ برابر ۱۶ درصد و راندمان حذف در آزمایش شماره ۳ که pH برابر ۶ بوده برابر ۲۵ درصد است و در آزمایش شماره ۱۵ که pH

جز غلظت یکسان بودند. در آزمایش شماره ۱۲، غلظت ۵۰ میلی گرم در لیتر بود که راندمان حذف برای TiO₂ ۵۱ درصد و در آزمایش شماره ۱۰ غلظت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر بوده که راندمان حذف ۴۲ درصد بوده است. در آزمایش شماره ۱۸ و ۱۹ غلظت به ترتیب ۲۰۰ و ۵۰ میلی گرم در لیتر بود و راندمان حذف به ترتیب ۵۲ و ۶۳ درصد بوده است. در آزمایشات ۲۵ و ۱۵ و آزمایشات ۲۳ و ۱۷ و آزمایشات ۱۴ کلیه متغیرها به جز غلظت ثابت بوده است و در تمامی آزمایشات با افزایش غلظت، راندمان کاهش یافته است. در آزمایشات فتوکاتالیستی در حضور نور خورشید با توجه به جدول شماره ۶، آزمایشات شماره ۳، ۴ و ۱۳ کلیه متغیرها به جز غلظت ثابت بوده است و به ترتیب غلظت برابر ۱۲۵، ۲۵ و ۲۵۱ میلیگرم در لیتر می باشد و راندمان حذف برای TiO₂ در آزمایش شماره ۳، ۴ و ۱۳ به ترتیب برابر با ۲۵، ۳۲ و ۱۴ درصد بوده است. هم چنین در آزمایشات شماره ۱ و ۱۰ و آزمایشات شماره ۶ و ۸ و آزمایشات شماره ۷ و ۱۱ و آزمایشات شماره ۹ و ۱۷، کلیه متغیرها به جز غلظت ثابت بوده و در تمامی آزمایشات برای هر سه نانو ذره راندمان حذف با افزایش غلظت کاهش یافته است. که با مطالعات فرامر زپور (۱۳) و Singh (۲۰) و Sahu (۲۱) و Chun-li (۲۲) مطابقت دارد که این امر ناشی از این امر می باشد که هنگام افزایش غلظت، فوتون های کمتری توسط مولکول های فورفورال جذب می شوند و در نتیجه تعداد کمتری فورفورال تخریب شده و راندمان حذف کم تر می شود. در این روش آماری توانایی بررسی اثر متغیرها به صورت خطی و مجذور مربع و تداخلی وجود دارد ولی در کلیه آزمایشات، متغیر غلظت فقط به صورت خطی معنی دار بود و در حالت مجذور مربع یعنی غلظت × غلظت و تداخلی یعنی اثر غلظت × زمان و دوز نانوذره و pH همگی بی معنی بوده اند یعنی تأثیری بر روی راندمان حذف نداشته اند (۲۳).

هیدروکسیل افزایش یافته و این یون با انتقال یک یا دو الکترون با فتوکاتالیست‌ها واکنش داده و منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شود که خود رادیکال هیدروکسیل با فورفورال وارد واکنش شده و باعث تخریب آن می‌شود در نتیجه راندمان حذف افزایش می‌یابد. نتایج حاصل با نتایج مطالعات Chun-li و همکاران (۲۲)، sahu و همکاران (۲۱) مطابقت دارد. در این آزمایش فقط به صورت خطی بر روی راندمان حذف تأثیر گذاشته و به صورت مجذور مربع و تداخلی هیچ تأثیری روی حذف نداشته است.

تأثیر تغییرات زمان بر حذف فورفورال

بر اساس آزمایشات شماره ۲۲، ۲۱ و ۳۰ در جدول شماره ۵، کلیه متغیرها به جز زمان ماند یکسان می‌باشد. در آزمایش شماره ۲۲ که زمان ماند ۱۵ دقیقه بود، راندمان حذف برای نانوذره TiO_2 ۳۲ درصد می‌باشد و در آزمایش شماره ۲۱ که زمان ماند ۷۵ دقیقه بود، راندمان حذف ۶۴ درصد و در آزمایش شماره ۳۰ که زمان ماند ۱۶۵ دقیقه بود، راندمان حذف ۷۷ درصد می‌باشد. در کلیه آزمایشات شماره ۱۹ و ۱۰، شماره ۶ و ۲۵، شماره ۱۱ و ۱۲ و شماره ۱۰ و ۲۴ راندمان حذف با افزایش زمان ماند افزایش یافته است. همان‌گونه که مشاهده می‌کنیم علت معنی دار بودن زمان به صورت خطی این است که با افزایش زمان، راندمان حذف افزایش یافته است، ولی زمان به صورت مجذور مربع یعنی زمان \times زمان معنی دار و منفی می‌باشد. همان‌گونه که در آزمایشات شماره ۲۱ و ۳۰ مشاهده می‌کنیم، افزایش زمان تأثیری روی حذف نداشته است و راندمان حذف در ۷۵ دقیقه با ۱۶۵ دقیقه تقریباً در هر نانوذرات دوپه شده برابر می‌باشد و برای TiO_2 راندمان حذف در ۷۵ دقیقه مقداری کم‌تر از ۱۶۵ دقیقه می‌باشد. علت افزایش حذف با افزایش زمان ماند این است که هرچه زمان بیش‌تر باشد و پرتو UV بیش‌تر به نانوذرات برخورد کند، تعداد فوتون و تعداد رادیکال‌های

برابر ۸/۵ بوده راندمان حذف برابر ۴۰ درصد می‌باشد. در آزمایشات شماره ۷ و ۱۷، شماره ۹ و ۱۱، شماره ۱۰ و ۶، شماره ۸ و ۱ همه متغیرها به جز pH یکسان بوده و از نتایج این آزمایشات به خوبی می‌توان فهمید که راندمان حذف فورفورال با استفاده از نانوذرات TiO_2 در حضور نور خورشید و اشعه فرابنفش با افزایش pH افزایش پیدا کرده است.

جدول شماره ۷: ماتریکس طراحی آزمایشات در سطوح مختلف متغیرها و راندمان حذف فورفورال TiO_2/UV

شماره آزمایش	X_1	X_2	X_3	X_4	راندمان حذف (درصد)
۱	۷/۵	۵۰	۱۲۰	۱۰۰۰	۸۷
۲	۶	۱۲۵	۷۵	۶۲۵	۶۵
۳	۶	۱۲۵	۷۵	۶۲۵	۶۴
۴	۶	۱۲۵	۷۵	۶۲۵	۶۳
۵	۶	۱۲۵	۷۵	۱۲۵	۴۳
۶	۴/۵	۵۰	۱۲۰	۲۵۰	۵۶
۷	۶	۱۲۵	۷۵	۶۲۵	۶۵
۸	۳	۱۲۵	۷۵	۶۲۵	۳۷
۹	۹	۱۲۵	۷۵	۶۲۵	۹۲
۱۰	۴/۵	۲۰۰	۳۰	۱۰۰۰	۴۲
۱۱	۴/۵	۵۰	۱۲۰	۱۰۰۰	۶۶
۱۲	۴/۵	۵۰	۳۰	۱۰۰۰	۵۱
۱۳	۶	۲۵	۷۵	۶۲۵	۸۳
۱۴	۶	۲۷۵	۷۵	۶۲۵	۴۷
۱۵	۴/۵	۲۰۰	۳۰	۲۵۰	۳۱
۱۶	۶	۱۲۵	۷۵	۶۲۵	۶۴
۱۷	۷/۵	۵۰	۳۰	۲۵۰	۵۳
۱۸	۷/۵	۲۰۰	۳۰	۱۰۰۰	۵۲
۱۹	۷/۵	۵۰	۳۰	۱۰۰۰	۶۳
۲۰	۶	۱۲۵	۷۵	۱۳۷۵	۷۲
۲۱	۶	۱۲۵	۷۵	۶۲۵	۶۴
۲۲	۶	۱۲۵	۱۵	۶۲۵	۳۲
۲۳	۷/۵	۲۰۰	۳۰	۲۵۰	۴۱
۲۴	۴/۵	۲۰۰	۱۲۰	۱۰۰۰	۴۲
۲۵	۴/۵	۵۰	۳۰	۲۵۰	۴۱
۲۶	۷/۵	۵۰	۱۲۰	۲۵۰	۷۵
۲۷	۴/۵	۲۰۰	۱۲۰	۲۵۰	۴۶
۲۸	۷/۵	۲۰۰	۱۲۰	۱۰۰۰	۷۴
۲۹	۶	۱۲۵	۷۵	۶۲۵	۶۵
۳۰	۶	۱۲۵	۱۶۵	۶۲۵	۷۷
۳۱	۷/۵	۲۰۰	۱۲۰	۲۵۰	۵۹

همان‌گونه که در مکانسیم تخریب فورفورال مشاهده می‌کنیم رادیکال هیدروکسیل در اثر برخورد پرتو به فتوکاتالیست‌ها در آب به وجود می‌آید و این رادیکال با فورفورال واکنش داده و باعث حذف فورفورال و تبدیل آن به محصولات نهایی شده با افزایش، غلظت یون

هیدروکسیل بیش تری تولید شده و راندمان حذف بیش تر می شود. در نانوذرات دوپه شده تقریباً در ۷۵ دقیقه به تعادل رسیده است. این نتایج با نتایج به دست آمده از مطالعات فرامرزپور (۱۳) و Singh (۲۰) و Sahu (۲۱) و Chun-li (۲۲) مطابقت دارد.

تأثیر تغییرات دوز نانوذرات بر حذف فورفورال

با توجه به جدول شماره ۵ که آزمایشات طراحی شده برای فرآیند فتوکاتالیستی در حضور پرتو فرابنفش می باشد، آزمایشات شماره ۵، ۱۶ و ۲۰ که به ترتیب دوز نانوذره آن‌ها ۱۲۵، ۶۲۵ و ۱۳۷۵ میلی گرم در لیتر بوده است و بقیه متغیرهای آن‌ها ثابت بوده است. راندمان حذف برای سه نانوذره TiO₂ به ترتیب ۴۳، ۶۴ و ۷۲ درصد بود. هم چنین در آزمایشات شماره ۱ و ۲۶، شماره ۶ و ۸، شماره ۱۰ و ۱۵ و شماره ۱۷ و ۱۹ کلیه متغیرها به جز دوز نانوذره با هم یکسان می باشد. با توجه به جدول شماره ۶ آزمایشات شماره ۱۴، ۱۲ و ۵ همه متغیرها به جز دوز نانوذره با هم یکسان بوده و در آزمایش شماره ۱۴ دوز نانوذره برابر ۵ میلی گرم در لیتر و راندمان حذف برای TiO₂ برابر ۳۹ درصد، آزمایش شماره ۱۲ دوز نانوذره ۶۲۵ میلی گرم در لیتر و راندمان حذف برابر ۲۴ درصد و در آزمایش شماره ۵ دوز نانوذره برابر ۱۲۵۰ میلی گرم در لیتر راندمان حذف برابر ۳۴ درصد بود. در کلیه این آزمایشات با افزودن دوز نانوذره راندمان حذف فورفورال افزایش می یابد که همین باعث مثبت شدن و معنی دار شدن X₃ به صورت خطی می شود. ولی با توجه به آزمایشات شماره ۱۶ و ۲۰ 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 نانوذرات می باشد، که در اثر تجمع ذرات سطح تماس کاهش یافته و هم چنین در اثر افزایش سطح تماس تعداد نانوذراتی که پرتو دریافت می کنند کاهش یافته و در نتیجه راندمان حذف نیز کاهش می یابد

مقایسه تاثیر نور خورشید و اشعه UV بر روی راندمان حذف فورفورال

نیمه رساناها می توانند نور با انرژی بزرگ تر از انرژی گاف نیمه رسانا (Eg) را جذب کنند. هر فوتونی که جذب می شود، الکترون و حفره تشکیل می دهد. الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده به سرعت و با توجه به پراکندگی انرژی جنبشی به ترتیب در پایین لایه هدایت و بالای لایه ظرفیت توزیع می شوند. این الکترون‌ها و حفره‌ها قادر به پیش بردن واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء ردکس (Redox Reactions) هستند. از نظر ترمودینامیکی، سطح انرژی لبه لایه هدایت (Eg) مقیاسی از قدرت احیاکنندگی الکترون در نیمه رسانا است، در حالی که لبه لایه ظرفیت (Evs) مقیاسی از قدرت اکسیدکنندگی حفره‌ها در نیمه رسانا است. نیمه رساناهای متفاوت دارای لبه گاف انرژی متفاوتی هستند. پتانسیل بالاتر لبه لایه ظرفیت به معنی قدرت اکسیدکنندگی بیشتر حفره‌های آن‌ها است. برای یک نیمه رسانا با فعالیت فتوکاتالیستی کامل نسبت به مواد آلی متفاوت، از نظر ترمودینامیکی لبه لایه ظرفیت باید پتانسیل نسبتاً بالایی داشته باشد. نیمه رساناهای با گاف انرژی کوچک طیف جذبی بهتری در مقابل نور خورشید نشان می دهند. بنابراین برای بهره‌برداری بهتر از نور خورشید یک نیمه رسانا با گاف انرژی کوچک، انتخاب بهتری است. انتخاب یک فتوکاتالیست نیمه رسانا بسته به کاربرد آن، اغلب درگیر توازن بین عواملی مانند قدرت اکسایش بالا، همپوشانی مناسب با طیف نور خورشید و پایداری شیمیایی و فتوشیمیایی می باشد. دی اکسید تیتانیم در بین بسیاری از نیمه رساناها، پایداری شیمیایی و فتوشیمیایی خوب و قدرت اکسایش بالایی (E=۳/۱۷) دارد. اما همپوشانی ضعیف آن با طیف نور خورشید، این خواص عالی را به عنوان یک فتوکاتالیست محدود کرده است (۲۴). از آنجایی که گاف انرژی TiO₂ برابر ۳/۲ الکترون ولت می باشد بنابراین فقط می تواند طول ۳۷۰ نانومتر را جذب کند و فقط می تواند مقدار کمی از انرژی خورشید را

در حضور نور خورشید شد و چه بسا اگر این آزمایشات در شهرهای جنوبی کشور که نور خورشید به صورت مستقیم تر می‌تابد انجام گردد، راندمان حذف افزایش یابد.

سپاسگزاری

در ضمن این مقاله حاصل پایان نامه دانشجویی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط خانم فرزانه ویسی می باشد.

جذب کند (۲۵). نتایج به دست آمده از این تحقیق با توجه به جداول شماره ۵ و ۶ نشان می‌دهد که TiO_2 در حضور نور خورشید راندمان بسیار کمی دارد که علت آن به خاطر گاف انرژی آن و طول موج دریافتی آن می‌باشد. راندمان حذف در حضور نور خورشید کم تر از UV می‌باشد که علت آن متمرکز بودن نور UV و فاصله با نانوذرات می‌باشد. از آن جایی که آزمایشات خورشیدی در شهر ساری که نور خورشید به صورت مستقیم نمی‌تابد، انجام شد، بنابراین این عوامل باعث کاهش راندمان فتوکاتالیستی

References

1. Singh S, Srivastava VC, Mall ID. Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2009; 332(1): 50-56.
2. Ghosh UK, Pradhan NC, Adhikari B. Pervaporative separation of furfural from aqueous solution using modified polyurethaneurea membrane. *Desalination* 2009; 252(1-3): 1-7.
3. Anbia M, Mohammadi N. A nanoporous adsorbent for removal of furfural from aqueous solutions. *Desalination* 2009; 249(1): 150-153.
4. Ghosh UK, Pradhan NC, Adhikari B. Separation of furfural from aqueous solution by pervaporation using HTPB-based hydrophobic polyurethaneurea membranes. *Desalination* 2007; 208(1-3): 146-158.
5. Lake BG, Edwards AJ, Price RJ, Phillips BJ, Renwick AB, Beamand JA, et al. Lack of effect of furfural on unscheduled DNA synthesis in the in vivo rat and mouse hepatocyte DNA repair assays and in precision-cut human liver slices. *Food and Chemical Toxicology* 2001; 39(10): 999-1011.
6. Borghei S, Hosseini S. Comparison of furfural degradation by different photooxidation methods. *Chemical Engineering Journal* 2008; 139(3): 482-488.
7. Hoydonckx H. Furfural and Derivatives. 2000: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
8. Presto A, Granite E, Karash A. Further Investigation of the Impact of Sulfur Oxides on Mercury Capture by Activated Carbon. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2007; 46(24): 8273-8276.
9. Sahu AK, Srivastava VC. Studies on the Adsorption of Furfural from Aqueous Solution onto Low-Cost Bagasse Fly Ash. *Chemical Engineering Communications* 2007; 195(3): 316-35.
10. Wirtz R, Dague R. Anaerobic treatment of a furfural-production wastewater. *Waste Management* 1993; 13(4): 309-315.
11. Nezamzadeh-Ejhieh A, Moeinirad S. Heterogeneous photocatalytic degradation of furfural using NiS-clinoptilolite zeolite. *Desalination* 2011; 273(2-3): 248-257.
12. Naseri S, Mesdaghinia A, Jafarzadeh N. Evaluated the sudden entry of phenol and

- furfural in conventional activated sludge systems and PACTEcology. Ecology, 2000. 19.
13. Faramarzpour M, Vossoughi M, Borghei M. Photocatalytic degradation of furfural by titania nanoparticles in a floating-bed photoreactor. Chemical Engineering Journal 2009; 146(1): 79-85.
 14. Jamil TS, Ghaly YM, Fathy NA, el-halim TAA, Österlund L. Enhancement of TiO₂ behavior on photocatalytic oxidation of MO Dye using TiO₂/AC under visible irradiation and sunlight radiation. Separation and Purification Technology 2012; 98(19): 270-279.
 15. Liu Y, Chen X, Li J, Burda C. Photocatalytic degradation of azo dyes by nitrogen-doped TiO₂ nanocatalysts. Chemosphere 2005; 61(1): 11-18.
 16. Yu Y, Wang J, Parr J.F. Preparation and properties of TiO₂/fumed silica composite photocatalytic materials. Procedia Engineering 27: 448-456.
 17. Chen L. Photocatalytic activity of epoxide solâ gel derived titania transformed into nanocrystalline aerogel powders by supercritical drying. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2006; 255(1-2): 260-268.
 18. Ray S, Lalman JA, Biswas N. Using the Box-Benkhen technique to statistically model phenol photocatalytic degradation by titanium dioxide nanoparticles. Chemical Engineering Journal 2009; 150(1): 15-24.
 19. Zazouli M, Veisi F, Veisi A. modeling bisphenol A removal from aqueous solution by activated carbon and eggshell. J Mazand Uni Med Sci 2013; 22(2): 129-138.
 20. Singh S, Srivastava V, Mall I. Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering 2009; 332(1): 50-56.
 21. Sahu A, Srivastava VC, Mall ID, Lataye DH. Adsorption of Furfural from Aqueous Solution onto Activated Carbon: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Study. Separation Science and Technology 2008; 43(5): 1239-1259.
 22. Chun-li K, De Xiao-jian T, Xin-qian J, Ping G, Fu-min Q, Xue-yu L. Degradation of Furfural by UV/O₃ Technology. Chemical Research in Chinese Universities 2009; 25(4): 451-454.
 23. Faramarzpour M, Vossoughi M, Borghei M. Photocatalytic degradation of furfural by titania nanoparticles in a floating-bed photoreactor. Chemical Engineering Journal 2009; 146(1): 79-85.
 24. Eslami A. Survey on the potential of photocatalytic processes for degradation of MTBE in contaminated water. Phd thesis of environmental Health engineering. Tehran University of Medical Sciences, 2007.
 25. Mesgaria Z, Gharagozlou M, Khosravi A, Gharanjig K. Spectrophotometric studies of visible light induced photocatalytic degradation of methyl orange using phthalocyanine-modified Fe-doped TiO₂ nanocrystals. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 2012; 92: 148-153.