

Efficiency of Silver Doped Titanium Dioxide Stabilized on Concrete Bed in Removal of Phenol by Photocatalytic Processes in Synthetic Sewage

Ahmad Joneydi Jafari^{1,2},
Majid Kermani³,
Ali Esrafil⁴,
Mohamad Basham⁵

¹ Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

² Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

³ Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

⁴ Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

⁵ MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received April 10, 2017 Accepted July 10, 2017)

Abstract

Background and purpose: Phenol is amongst the dangerous environmental pollutants with wide applications in today's life and industry. Nanoparticles have recently received attention for decomposition of these organic compounds. The aim of this study was to evaluate the efficiency of silver doped titanium dioxide stabilized on concrete bed via photocatalytic process Ag-TiO₂/UV in removal of phenol from synthetic wastewater.

Materials and methods: In this experimental-applied study, the volume of sample was 1000 ml. Initial concentrations were 10, 20, 50, and 100 mg/l and the samples were separately investigated under the effect of UV radiation and Ag-TiO₂. The experiment was then performed under both conditions simultaneously. The variables included pH, initial phenol concentration, storage time, and photocatalyst loading. Phenol analysis was carried out by direct light metering with 4-aminoantipyrine reagent at 500 nm wavelength spectrophotometer according to standard method D5530. We studied the pH in three ranges (5, 7, and 10) and photocatalyst in three regions (20, 60, and 80 g/m²).

Results: Based on the results, the highest levels of phenol decomposition were achieved by initial concentrations of 10 and 20 mg/l in optimal pH (3) at 40 and 80 minutes (100%), and initial concentrations of 50 and 100 mg at 180 and 200 minutes retention time in optimal pH (65% and 50%, respectively). The optimal photocatalyst loading rate was 80 g/m².

Conclusion: This study showed that the Ag-TiO₂ nanophotocatalyst stabilized on a concrete bed, is efficient in phenol decomposition in presence of UV light.

Keywords: titanium dioxide doped with silver, photocatalytic degradation, phenol, stabilized, industrial wastewater

تعیین کارایی نانو ذرات داپ شده با نقره و تثبیت شده بر بستر بتنی در حذف فنل توسط فرایند فتوکاتالیستی در فاضلاب سنتتیک

احمد جنیدی جعفری^{۱،۲}

مجید کرمانی^۳

علی اسرافیلی^۴

محمد بشام^۵

چکیده

سابقه و هدف: فنل یکی از ترکیبات آلاینده خطرناک محیط زیست است که امروزه کاربردهای فراوانی در زندگی و صنعت دارد. استفاده از نانو ذرات برای تجزیه این ترکیب آلی مورد توجه می باشد. هدف این تحقیق بررسی کارایی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم داپ شده با نقره و تثبیت شده بر بستر بتنی در تجزیه فنل می باشد.

مواد و روش ها: این مطالعه از نوع تجربی-کاربردی است. حجم نمونه در این تحقیق ۱۰۰۰ میلی لیتر بود. غلظت های اولیه ۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر فنل به طور جداگانه تحت تاثیر پرتو UV، تنها، Ag-TiO₂ تنها و سپس هر دو به طور هم زمان، قرار گرفت. متغیرهای این تحقیق pH، غلظت اولیه فنل، زمان ماند و میزان بارگذاری فتوکاتالیست بود. آنالیز فنل با روش نور سنتی مستقیم با معرف ۴ آمینو آنتی پیرین در طول موج ۵۰۰ نانومتر با اسپکتروفتومتر مطابق روش D 5530 کتاب استاندارد متد انجام شد. pH در ۳ محدوده ۵، ۷ و ۱۰؛ فتوکاتالیست در ۳ محدوده ۲۰، ۶۰ و ۸۰ گرم بر مترمربع مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته ها: براساس نتایج، بالاترین میزان تجزیه فنل با غلظت های اولیه ۱۰ و ۲۰ میلی گرم بر لیتر در pH بهینه برابر با ۳؛ به ترتیب در زمان ماند های ۴۰ و ۸۰ دقیقه به میزان ۱۰۰ درصد، و با غلظت های اولیه ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر به ترتیب در زمان ماند های ۱۸۰ و ۲۰۰ دقیقه در pH بهینه به میزان ۶۵ و ۵۰ درصد به دست آمد. میزان بارگذاری بهینه فتوکاتالیست ۸۰ گرم بر متر مربع بود.

استنتاج: نتیجه این بررسی نشان داد که نانو فتوکاتالیست Ag-TiO₂ تثبیت شده بر بستر بتنی کارایی موثری در تجزیه فنل در حضور نور UV دارد.

واژه های کلیدی: دی اکسید تیتانیوم غنی شده با نقره، تجزیه فتوکاتالیستی، فنل، تثبیت شده، فاضلاب صنعتی

مقدمه

روش های نوین تصفیه برای رفع مشکلات زیست محیطی ناشی از این گونه ترکیبات شیمیایی انجام گرفته است که هدف عمده آن ها شناسایی روش های کارآمد، ارزان و عملی می باشد. در بین این مواد، ترکیبات فنلی

اکثر ضایعات شیمیایی حاوی ترکیبات شیمیایی متنوع هستند که توسط روش های متداول تصفیه به سختی حذف شده و بعضاً غیر قابل تصفیه هستند. لذا در چند دهه اخیر، تحقیقات زیادی در جهت توسعه

Email: Mohamadbasham@gmail.com

مؤلف مسئول: محمد بشام- تهران، دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت

۱. مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

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

۳. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۴. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

۵. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱/۲۱ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۶/۳/۱۴ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۴/۱۹

به عنوان یک گروه از مواد آلی که از لحاظ ساختمانی مشابه علف کش ها و حشره کش ها بوده و به علت داشتن مقاومت خاص در برابر روش های معمول تصفیه، توجه بسیاری از متخصصین را به خود معطوف کرده است. این ماده در خیلی از ترکیبات شیمیایی یافت می شود لذا در بین ترکیبات مختلف شیمیایی موجود در پساب های صنعتی فسل و مشتقات آن یکی از ترکیبات متداول محسوب شده و حتی در فاضلاب های شهری، صنعتی، آب های سطحی و حتی شرب ممکن است یافت شود (۲).

از فسل برای تولید رزین های فنی، تولید رنگ، روغن و گریس، روکش چوب و تخته، دترژنت، پلاستیک، چسب، تهیه الکتروود، مواد محافظ چوب، مواد منفجره، مواد دارویی و آرایشی، منسوجات، لاستیک، ترکیبات آفت کش و میکرو ب کش استفاده می شود. هم چنین به عنوان ماده خام برای تولید سایر مواد آلی مانند بیس فسل آ، آنیلین، آدیپیک اسید و غیره به کار می رود (۳). ترکیبات فنی آلاینده های آلی پایداری هستند که به طور گسترده ای در فاضلاب های کارخانه های شیمیایی، کارخانه های ذوب فلزات و پالایشگاه های نفت وجود دارند. این ترکیبات در میان آلاینده های محیط زیست به عنوان جدی ترین آلاینده ها ذکر شده اند، به دلیل این که سمی، سرطان زا و جهش زا برای انسان هستند (۴). این ترکیبات علاوه بر خطرات بهداشتی متعدد، به دلیل ایجاد بو و طعم نیز حائز اهمیت هستند (۱).

فسل حتی اگر در غلظت های بسیار کم هم در آب وجود داشته باشد باعث ایجاد سمیت و بوهای بد می شود. لذا فسل در طبقه بندی آلاینده های دارای اولویت و خطرناک، در فهرست سازمان حفاظت محیط زیست امریکا معرفی شده است. تجزیه فسل توسط روش های متداول تصفیه بیولوژیکی امکان پذیر نبوده و یا راندمان بسیار پایینی دارد لذا روش های متعددی مانند اکسیداسیون پیشرفته، اکسیداسیون فتوکاتالیستی، جداسازی غشائی، ازن زنی، امواج اولتراسون و غیره

برای حذف فسل و مشتقات آن در آب و فاضلاب به کار رفته است. این فرایندها به تنهایی یا در ترکیب با فرآیندهای دیگر برای رسیدن به هدف استفاده شده است. اما همه این فرایندها محدودیت های ذاتی شان را دارند مانند نرخ پایین تجزیه، معدنی سازی کمتر، هزینه های بالای عملیات و یا شرایط عملیاتی سخت و غیره (۵). لذا در سال های اخیر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به دلیل راحتی به کارگیری، صرفه اقتصادی، و راندمان بالا به عنوان جایگزین مناسب برای فرایندهای متداول تصفیه به کار رفته اند. در این فرایند مواد آلاینده در حضور نانو ذرات فتوکاتالیست TiO_2 و تحت تاثیر تابش اشعه UV قرار گرفته و به واسطه تولید رادیکال های هیدروکسیل، اکسید شده و تحت تجزیه نوری قرار می گیرند (۶، ۷). میزان تخریب فتوکاتالیستی فسل و ترکیبات آن بستگی به پارامترهای مختلف، از جمله pH، غلظت اولیه آلاینده و شدت نور دارد. مطالعات مختلف نشان داده که تعداد و موقعیت استخلاف ها در برخی ترکیبات حلقوی به طور گسترده ای به واکنش پذیری فتوکاتالیستی آن ها مرتبط می باشد (۸). یکی از مشکلات به کارگیری نانو ذرات معلق جداسازی و بازیافت آن پس از انجام فرایند از محیط آبی می باشد لذا تثبیت این ذرات می تواند مشکل یاد شده را بر طرف نماید. تکنیک های زیادی برای تثبیت نانو ذرات TiO_2 بر روی یک بستر جامد به کار گرفته شده اند. به طور مثال پوشش اسپری، sputtering، سل-ژل، رسوب دهی الکتروفرتیک. هم چنین انواع مختلف بستر تثبیت از جمله دانه های شیشه ای، لوله های شیشه ای، پشم شیشه، کوارتز، فولاد ضد زنگ، آلومینیوم، کربن فعال و سیلیس نیز مورد آزمایش قرار گرفته اند (۹).

در تحقیق انجام شده توسط Akbal و همکاران در سال ۲۰۰۳ نشان داد در روش تجزیه فسل با فرآیند TiO_2/UV که در این روش کاتالیست مذکور به صورت معلق در محلول مورد استفاده قرار گرفته بود، با کاهش pH

میزان تجزیه فنل افزایش یافت. آن ها در $\text{pH} = 5$ تجزیه فنل به میزان ۷۰ درصد در $\text{pH} = 8$ تجزیه فنل به میزان ۵۸ درصد را به دست آوردند (۱۰). در تحقیق دیگری توسط Lachheb و همکاران در سال ۲۰۰۸ با استفاده از روش UV/TiO_2 که فتوکاتالیست TiO_2 از نوع دگوسا P25 و به صورت معلق به کار گرفته شد در مدت زمان ۳۰۰ دقیقه موفق شدند فنل با غلظت اولیه ۳۰ میلی گرم بر لیتر را به صورت کامل تجزیه کنند (۸). هم چنین Ksibi و همکاران در سال ۲۰۰۳ تجزیه پذیری فتوکاتالیستی ترکیبات فنلی شامل ۴ نیتروفنل، ۲ و ۴ نیتروفنل، ۲ و ۴ نیتروفنل را تحت تابش اشعه UV و با استفاده از فتوکاتالیست TiO_2 بررسی نمودند که طی انجام این فرآیند مقدار غلظت اولیه فنل $\text{C}_0 = 175 \mu\text{mol/l}$ توسط ۱ گرم در لیتر TiO_2 معلق در pH برابر ۷ در مدت زمان ۳۵۰ دقیقه به صفر برسانند (۱۱).

از معایب روش محققین فوق این بود که آن ها نانوفتوکاتالیست TiO_2 را به صورت معلق به کار برده اند که در این حالت جداسازی نانو ذرات از محلول مشکل بوده و به دلیل اندازه بسیار کوچک این ذرات که در حد نانو می باشد ممکن است جداسازی به طور کامل صورت نگرفته و مقداری از این مواد داخل محلول باقی بماند. همچنین مدت زمان تجزیه کامل فنل نیز نسبت به تحقیقی که در این مقاله انجام شده است بیشتر می باشد و این خود می تواند منجر به افزایش هزینه های مربوطه می گردد.

در تحقیق صورت گرفته توسط صفابخش و همکاران در سال ۲۰۱۶ با موضوع حذف بیس فنل آ از محلول های آبی با استفاده از نانو ذرات مگنت شده SiO_2 و Fe_3O_4 و بررسی ایزوترم های جذب آن، مقدار حداکثر حذف بیسفنل آ به میزان ۵۵ درصد در مدت زمان ۲۰ دقیقه و در $\text{pH} = 5$ به دست آمد (۱۲). در تحقیق دیگری که توسط ویسی و همکاران در سال ۲۰۱۶ با موضوع تجزیه فتوکاتالیستی فورفورال در محلول های آبی توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم داپ شده با نیتروژن انجام شد،

حداکثر کارایی حذف فورفورال برای فرآیند $\text{N-TiO}_2/\text{UV}$ و $\text{N-TiO}_2/\text{Sun}$ به ترتیب ۹۷ و ۷۸ درصد بود (۱۳). هم چنین در تحقیق انجام شده توسط ززولی و همکاران در سال ۲۰۱۵ در خصوص مدل سازی حذف نترات از محلول های آبی به وسیله دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با آهن تحت تابش اشعه ماوراء بنفش و نور خورشید با استفاده از روش سطح پاسخ، نشان داد که راندمان حذف نترات در حضور پرتوهای ماوراء بنفش و خورشید به ترتیب ۵۶/۵ و ۲۱/۸ درصد بود (۱۴). در مطالعه تجزیه ۴-کلروفنل به وسیله نور خورشید با استفاده از کاتالیزور اکسید روی که توسط دیانتي و همکاران در ۲۰۱۴ انجام شد، حذف ۴-کلروفنل در شرایط بهینه) دوز کاتالیزور ۱/۵ گرم بر لیتر و pH قلیایی (به میزان ۷۵ درصد بود (۱۵). در تحقیقی دیگر توسط ویسی و همکاران در ۲۰۱۳ با موضوع مدل سازی فرآیند حذف بیس فنل آ از محیط های آبی توسط کربن فعال و پوسته تخم مرغ یافته ها نشان داد که راندمان هر دو جاذب در جذب آلاینده با افزایش زمان ماند، افزایش غلظت بیس فنل آ و کاهش pH افزایش یافت. حداکثر جذب برای کربن فعال و پوسته تخم مرغ به ترتیب ۹۲ و ۳۳ درصد بود (۱۶). در روش انجام کار این محققین نیز از نانو ذرات به صورت معلق استفاده شده که همان طور که قبلا گفته شد جداسازی نانو ذرات عمل بسیار مشکلی است و مستلزم وقت و هزینه می باشد.

با توجه به این که اکثر سازه های تصفیه خانه آب و فاضلاب از جنس بتن است لذا با هدف بررسی عملی تثبیت نانو ذرات بر روی بتن و بررسی کارایی آن، در این تحقیق کارایی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با نقره و تثبیت شده بر بستر بتنی در تجزیه فنل مورد بررسی قرار گرفت. نوآوری این تحقیق به کارگیری نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با نقره که بر روی بستر بتنی تثبیت شده اند می باشد که در طی این تحقیق میزان تاثیر گذاری فلز نقره دوپ شده بر

سطح نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و هم چنین عملیات تثبیت این نانو ذرات بر کارایی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش ها

مواد مورد استفاده برای سنتز نانو فتوکاتالیست

Ag-TiO₂ و تثبیت آن بر بستر

پودر تیتانیای تجاری Degussa-P25 TiO₂ محصول آلمان، نترات نقره AgNO₃ محصول مرک آلمان، اسید پرکلریک محصول مرک آلمان Perchloric acid 60%، چسب و رزین اپوکسی محصول ایران Epoxiran E-8128 و EpoxiranH-3031، مواد بتن (سیمان تیپ ۵، شن و ماسه)

مواد مورد استفاده آزمایش فنل

فنل محصول مرک آلمان 99% Phenol، معرف ۴-آمینو آنتی پیرین محصول مرک آلمان، محلول هیدروکسید آمونیوم NH₄OH محصول ایران، پودر K₂HPO₄ محصول مرک آلمان، پودر KH₂PO₄ محصول مرک آلمان، پودر K₃(Fe(CN))₆ محصول مرک آلمان

دستگاه‌های مورد استفاده

pH متر پرتابل مدل HQ40D محصول HACH آمریکا، اسپکتروفتو متر مدل ۷۴۰۰ Double Beam UV/VIS محصول Cecil آمریکا، ترازوی دیجیتالی آزمایشگاهی مدل Kern محصول آلمان، دستگاه TOC Analyzer مدل Multi N/C 3100 محصول آلمان، آون مدل UF55 محصول MEMERT آلمان، کوره الکتریکی مدل FG-FMS محصول ایران، میکروسکوپ الکترونی TEM مدل ZeissLEO 906، میکروسکوپ الکترونی SEM مدل KYKY EM3200، دستگاه آنالیز XRD مدل XPERT MPD محصول شرکت Philips

این مطالعه از نوع تجربی-کاربردی می‌باشد. TiO₂ مورد استفاده در این آزمایش از نوع Degussa P25 ساخت کشور آلمان بود. اندازه متوسط ذرات این پودر تجاری ۳۰ نانومتر و دارای BET (مساحت سطح) ۵۰ متر مربع بر گرم بود.

تهیه و تثبیت نانو ذرات Ag-doped بر روی سطوح بتنی

در این تحقیق روش تهیه Ag-doped TiO₂ به روش رسوب نوری یا Photodeposition method (PD) بود. در این روش نقره فلزی بر روی TiO₂ به روش احیاء نوری یون های Ag⁺ به فلز Ag داپ می‌شود. ابتدا ۳ گرم از TiO₂ به ۱۰۰ ml آب دیونیزه اضافه شد. به منظور تنظیم pH با اضافه کردن اسید پرکلریک، pH این سوسپانسیون در ۳ تنظیم شد. سپس به مقدار لازم AgNO₃ برای داپ کردن بر روی TiO₂، به سوسپانسیون اضافه شد. به طوری که غلظت نقره به TiO₂ ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳ درصد (نسبت مولی) بود. بدین ترتیب برای نسبت مولی ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۲/۵ و ۳ درصد به ترتیب مقدار ۰/۰۳۱۸، ۰/۰۶۳۶، ۰/۰۹۵۷، ۰/۱۲۷۲، ۰/۱۵۹ و ۰/۱۹۱۵ گرم AgNO₃ به سوسپانسیون حاوی ۳ گرم TiO₂ اضافه شد. سپس مخلوط آماده شده تحت تابش نور UV (۳۰ وات، UV-C، λ_{max} = ۲۵۴ nm) به مدت ۳ ساعت قرار گرفته و سپس توسط آون در دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. سپس جامدات خشک شده در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت در کوره کلسینه شدند (۱۷).

صفحات بتنی به ابعاد ۱۵ × ۴ × ۳۰ سانتی‌متر با استفاده از سیمان (تیپ ۵ مقاوم در برابر خوردگی توسط اسید)، ماسه، و آب به عنوان بستر تهیه شد. به منظور تثبیت و بی حرکت سازی نانو ذرات آماده شده، با استفاده از چسب اپوکسی و ضد آب، این نانو ذرات، در مقادیر ۲۰، ۶۰، ۸۰ گرم در هر متر مربع از سطح

بلوک‌های بتنی بر روی این بسترهای بتنی تثبیت گردید (۷).

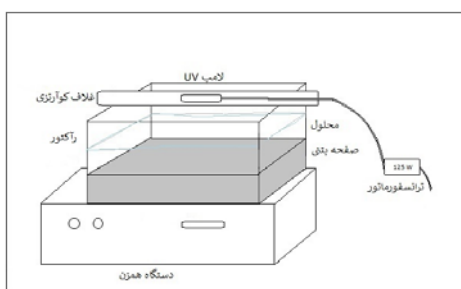
تهیه نمونه‌های سنتتیک محلول آبی

برای ساختن محلول فنل در محدوده غلظت مورد نظر (۱۰، ۲۰، ۵۰ و ۱۰۰ میلی گرم در لیتر) از فنل با درجه خلوص ۹۹ درصد مرک آلمان و آب مقطر دوبار تقطیر استفاده گردید.

ساخت راکتور و انجام فرایند در راکتور

به منظور ساخت راکتور آزمایش با استفاده از ورق‌های پلکسی گلاس، راکتور به ابعاد $10 \times 15 \times 30$ سانتی متر جهت قرار گرفتن صفحات بتنی داخل آن استفاده شد و محلول حاوی فنل بر روی آن ریخته شد. در شکل شماره ۱ طرح شماتیک راکتور نشان داده شده است. این راکتور از نوع ناپوسته بوده که یک لامپ فرابنفش (UV) ۱۲۵ وات ساخت شرکت Osram داخل غلاف کوآرتزی با فاصله ۵ سانتی متر از سطح محلول جهت تامین انرژی مورد نیاز فرایند، به صورت ثابت قرار گرفت. با توجه به این که این لامپ حرارت زیادی تولید می نماید به جهت جلوگیری از تبخیر محلول مورد آزمایش این لامپ داخل یک غلاف کوآرتزی و به فاصله ۵ سانتی متری از محلول قرار داده شد و برای خنک سازی از ژاکت آب اطراف لامپ استفاده شد. ضمن اینکه در هر مرحله از نمونه برداری از محلول جهت بررسی میزان حذف که به فاصله هر ۲۰ دقیقه یک بار انجام شد، به مدت زمان ۵ دقیقه لامپ خاموش شد تا حرارت لامپ از بین رفته و مجدداً بعد از طی این زمان ادامه فرایند از سر گرفته شود. محدوده طول موج UV تولیدی ۲۵۴ نانومتر بود (۹). شدت اشعه ماوراء بنفش اشعه در رسیدن به راکتور یک شار فوتونی کارآمد برابر $10^{-7} \times 6/67$ انیشتین S^{-1} بود (۱۱). برای حفظ ایمنی و جلوگیری از خروج پرتوهای UV دور تا دور راکتور با ورق آلومینیومی ضخیم پوشانده شد. پس

از انجام فرایند فتوکاتالیستی از محلول موجود در راکتور نمونه برداری شده و غلظت فنل مورد سنجش قرار گرفت. جهت تعیین غلظت فنل با استفاده از روش نور سنجی مستقیم با معرف ۴-آمینو آنتی پیرین با طول موج ۵۰۰ نانومتر در دستگاه اسپکترو فتومتر (cecil) بر اساس کتاب استاندارد متد مطابق روش D5530 استفاده گردید (۱۸). محدوده pH برای تکرارهای مختلف ۵، ۷، ۱۰ بود و زمان نمونه برداری یا زمان ماند در فاصله‌های ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۸۰، ۲۰۰ دقیقه بود که بر حسب نیاز زمان ماند مورد نظر انتخاب می شد. در این تحقیق داده‌ها توسط نرم افزار اکسل مورد تجزیه و تحلیل آماری قرار گرفت.



شکل شماره ۱: طرح شماتیک راکتور

مقایسه سینتیک تجزیه فتوکاتالیستی فنل

برای توصیف سینتیک تجزیه فتوکاتالیستی مواد آلی در محلول‌های آبی معمولاً از مدل لانگمیر-Hinshelwood استفاده می شود. این مدل در اصل مربوط به نرخ تخریب r و غلظت واکنش دهنده C در محلول آبی در زمان t است که توسط معادله شماره ۱ بیان می شود.

$$r = -dc / dt = (K_r K_{ad} C) / (1 + K_{ad} C) \quad \text{معادله شماره ۱}$$

که در آن K_r ثابت سرعت و K_{ad} ثابت تعادل جذب است. در فتوکاتالیست‌هایی که در آن‌ها جذب

نسبتاً ضعیف است و یا غلظت واکنش دهنده کم است، معادله شماره ۱ می تواند به معادله سینتیک شبه درجه یک با ظاهر معادله درجه یک با ضریب ثابت K_{app} ساده شود. که در آن C_0 غلظت اولیه فنل است (۱۰).

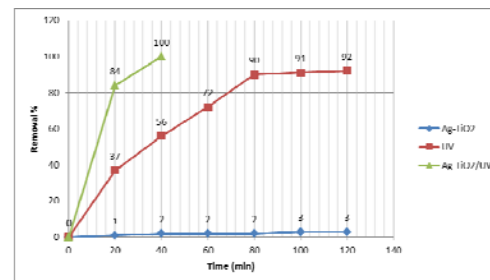
$$\ln(C_0/C) = K_r K_{adt} = K_{app} t \quad \text{معادله شماره ۲}$$

یافته ها

تاثیر حضور اشعه UV و تاریکی بر تجزیه

فتوکاتالیستی فنل

نتیجه حاصل از انجام آزمایش بدون حضور نور و صرفاً توسط $Ag-TiO_2$ نشان داد که تجزیه بسیار ناچیزی صورت گرفته است. همان گونه که در شکل شماره ۲ مشاهده می گردد کارایی حذف فنل توسط $Ag-TiO_2$ در مقایسه با فرآیند $Ag-TiO_2/UV$ بسیار کم و جزئی است. از طرفی با توجه به خاصیت جذب نور UV توسط فنل، هنگامی که تابش نور UV نیز به تنهایی وجود دارد کاهش و تجزیه قابل ملاحظه ای در میزان اولیه فنل مشاهده شد. اما هنگامی که کاتالیست $Ag-TiO_2$ و نور UV هم زمان مورد استفاده قرار گرفت مشاهده گردید تجزیه فنل با غلظت اولیه مشخص در مدت زمان بسیار کوتاهی به طور کامل اتفاق افتاد و نشان داد تجزیه فنل توسط فرآیند $Ag-TiO_2/UV$ از سرعت و شدت بالاتری برخوردار است. به نحوی که در غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم در لیتر حذف ۱۰۰ درصدی فنل اتفاق افتاد.

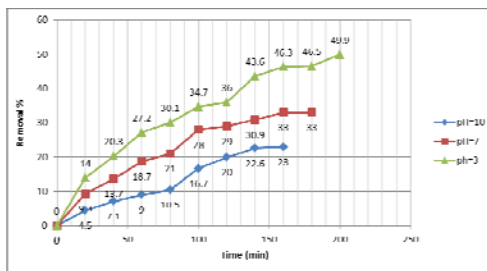


شکل شماره ۲: تاثیر نور و تاریکی بر تجزیه فتوکاتالیستی فنل،

$$C_0 = 10 \text{ mg/l}, \text{ pH} = 3, \text{ Ag-TiO}_2 = 8 \text{ g/m}^2$$

تاثیر pH بر تجزیه فتوکاتالیستی فنل

شکل شماره ۳ نتایج به دست آمده از انجام فرآیند $Ag-TiO_2/UV$ را در سه pH متفاوت بیان می کند. همان گونه که از نمودار مشخص می باشد بیشترین تاثیر تجزیه فتوکاتالیستی فنل با غلظت اولیه 10 mg/l در $\text{pH} = 3$ به دست آمد که این میزان در حدود ۵۰ درصد است. با توجه به انجام آزمایش در چند pH مختلف از جمله pH های ۷ و ۱۰ مشاهده گردید هرچه میزان pH افزایش می یابد کارایی فرآیند کاهش یافته به نحوی که در $\text{pH} = 10$ کمترین کارایی و تجزیه فنل صورت گرفته است. این موضوع نشان داد در فرآیند $Ag-TiO_2/UV$ هرچه میزان pH به سمت اسیدی بودن میل نمود مقدار تجزیه فنل بیش تر شد و درصد حذف فنل از میزان بالاتری نسبت به pH های قلیایی برخوردار گردید. از این رو اهمیت و نقش موثر pH در تجزیه فنل در این فرآیند به خوبی مشخص گردید. با توجه به شکل شماره ۳ که سه pH اسیدی، خنثی و قلیایی مورد آزمایش قرار گرفت، بیشترین راندمان حذف در $\text{pH} = 3$ بود و لذا این pH به عنوان pH بهینه در آزمایشات لحاظ گردید.



شکل شماره ۳: تاثیر pH های مختلف در تجزیه فتوکاتالیستی

$$C_0 = 10 \text{ mg/l}, \text{ Ag-TiO}_2 = 8 \text{ g/m}^2, \text{ فنل}$$

تاثیر غلظت های اولیه مختلف بر تجزیه

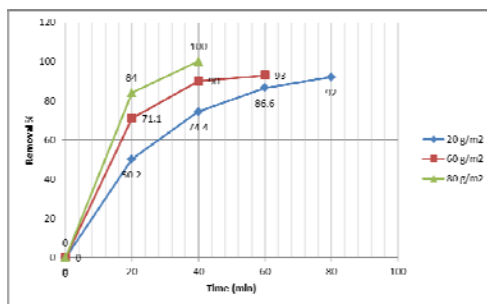
فتوکاتالیستی فنل

آزمایشات جهت بررسی تاثیر غلظت های اولیه مختلف در تجزیه فتوکاتالیستی فنل در pH و میزان

Ag-TiO₂ بهینه نشان داد که با افزایش غلظت اولیه فنل میزان تجزیه فتوکاتالیستی کاهش می‌یابد.

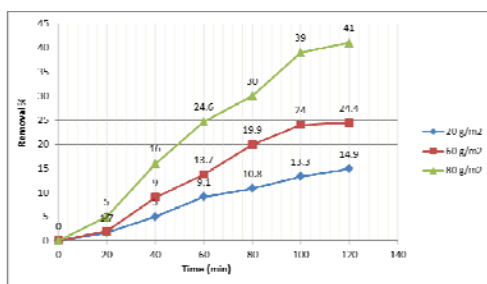
تاثیر بارگذاری‌های مختلف Ag-TiO₂ بر تجزیه فتوکاتالیستی فنل

شکل‌های ۶ و ۷ تاثیر مقادیر مختلف کاتالیست تثبیت شده بر سطوح بتنی را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل مشخص است بیش‌ترین ثابت سرعت تجزیه و حذف فتوکاتالیستی فنل در مقدار بارگذاری فتوکاتالیست به میزان ۸۰ گرم بر متر مربع به دست آمد.



شکل شماره ۶: تاثیر بارگذاری‌های مختلف Ag-TiO₂ بر

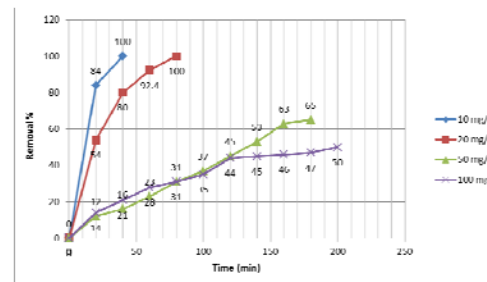
تجزیه فتوکاتالیستی فنل، pH=۳، C₀=۱۰ mg/l



شکل شماره ۷: تاثیر بارگذاری‌های مختلف Ag-TiO₂ بر

تجزیه فتوکاتالیستی فنل، pH=۳، C₀=۱۰ mg/l

تصاویر SEM نانوذره تثبیت شده بر بستر بتنی پودر TiO₂ دگوسا P25 به عنوان فتوکاتالیست انتخابی در این تحقیق ساخت کشور آلمان بوده که شامل ۸۰ درصد فاز آناتاز و ۲۰ درصد فاز روتایل بود. در شکل شماره ۸ قسمت الف تصویر SEM از ذرات Ag-TiO₂ قبل از تثبیت و شکل شماره ۸ قسمت ب تصویر SEM از ذرات Ag-TiO₂ تثبیت شده بر روی صفحات بتنی نشان می‌دهد که، Ag-TiO₂ به صورت یکنواخت بر روی بستر توزیع شده و اندازه متوسط

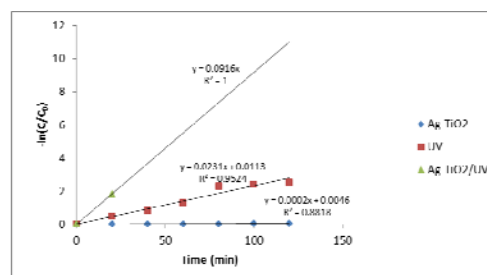


شکل شماره ۸: تاثیر غلظت‌های اولیه مختلف فنل بر تجزیه

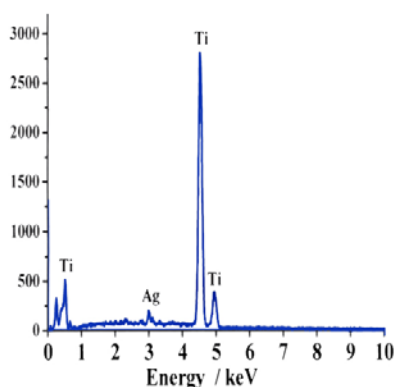
فتوکاتالیستی فنل، pH=۳، Ag-TiO₂=۸۰ g/m²

مقایسه سینتیک تجزیه فتوکاتالیستی فنل

شکل شماره ۵ رابطه خطی بین $-\ln(C_0/C)$ و زمان تابش را که توسط آنالیز داده‌ها توسط نرم‌افزار Excel به دست آمد نشان می‌دهد. K_{app} برای فتوکاتالیست UV، Ag-TiO₂ و UV، Ag-TiO₂/UV به ترتیب ۰/۰۰۰۲، ۰/۰۲۳۱ و ۰/۰۹۱۶ محاسبه شد. این نتیجه افزایش تخریب فتوکاتالیستی فنل توسط فرآیند Ag-TiO₂/UV را تایید کرد. هم‌چنین ضریب همبستگی (R²) محاسبه شد و برای فتوکاتالیست UV، Ag-TiO₂ و UV، Ag-TiO₂ به ترتیب ۰/۸۸۱۸، ۰/۹۵۲۴ و ۱ بود.



شکل شماره ۹: مقایسه سینتیک تجزیه فتوکاتالیستی فنل

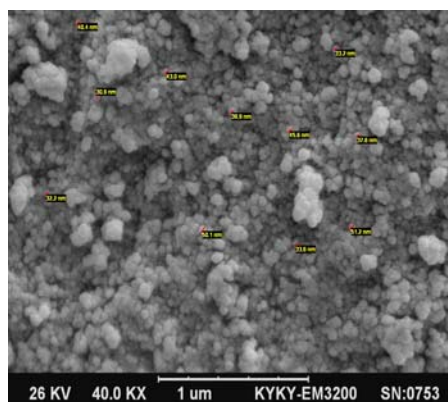


شکل شماره ۹: طیف حاصل از SEM-EDX

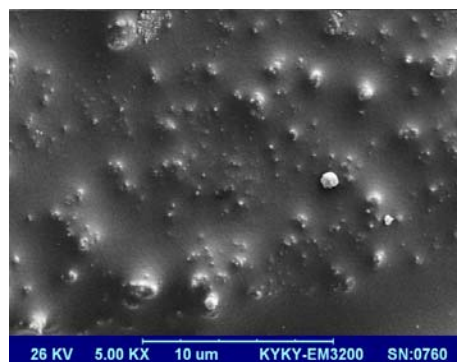
تصاویر XRD نانوذره تثبیت شده بر بستر بتنی

با توجه به شکل شماره ۱۴ مربوط به تصاویر حاصل از پراش اشعه ایکس (XRD) همانگونه که از نمودار مربوطه مشخص می باشد بیشترین پیک حاصل از انعکاس اشعه ایکس در زاویه $2\theta = 29.46^\circ$ با آند کبالت می باشد که در تبدیل این زاویه به آند مس (ضریب تبدیل ۰/۸۶) عدد $2\theta = 25.3^\circ$ به دست می آید که این زاویه بازتابش اشعه ایکس مربوط به فاز آنتاز کریستال و نشاندهنده فاز آنتاز TiO_2 می باشد. همانگونه که از نمودار مشخص است بیشترین درصد فاز کریستال های TiO_2 در این نانوذرات مربوط به کریستال از نوع آنتاز می باشد زیرا بیشترین پیک نمودار مربوط به این زاویه بازتابش می باشد. کریستال های آنتاز نسبت به روتایل و بروکیت بیشترین اکتیویته را دارند. شکل شماره ۱۴ قسمت (ج) نشان می دهد که ساختار فاز آنتاز کریستال TiO_2 در تمام کریستالهای داپ شده با نقره حفظ شده است، که این نشاندهنده این است که فلز داپ شده صرفاً بر روی سطح کریستال قرار گرفته بدون اینکه در شبکه کریستال پیوند محکم الکترونی برقرار کرده باشد.

ذرات حدود ۳۵ میکرون می باشد. که این موضوع نشان دهنده این است که داپ شدن ذرات نقره بر روی ذرات TiO_2 باعث آگلومره شدن و متراکم شدن آن نشده است. هم چنین این تصویر نشان داد رزین مورد استفاده جهت تثبیت نانو ذرات باعث مسغرق شدن نانو ذرات در رزین نشده و لذا این نانو ذرات همچنان دارای سطوح فعال جهت انجام فرآیندهای فتوکاتالیستی خود می باشند.



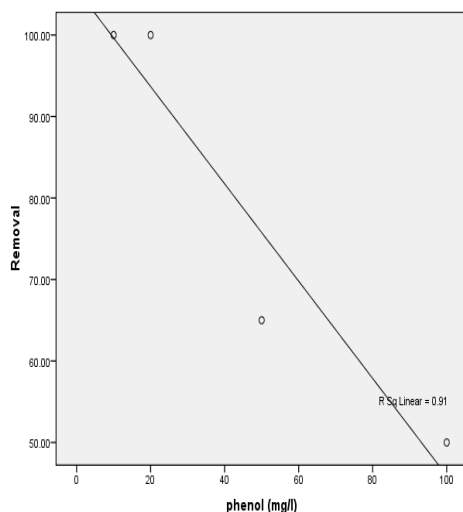
الف



ب

شکل شماره ۸: الف: تصویر SEM نانو ذرات Ag-TiO_2 قبل از تثبیت بر بستر بتنی، ب: تصویر SEM نانو ذرات Ag-TiO_2 بعد از تثبیت بر بستر بتنی

شکل شماره ۹ طیف به دست آمده از آنالیز SEM-EDX را نشان می دهد. همانطور که در شکل مشخص می باشد پیک نمودار ایجاد شده در 4.5 keV مربوط به تیتانیوم و پیک ایجاد شده در 3 keV مربوط به ذرات نقره می باشد.



نمودار رگرسیون و جدول مربوط به تجزیه و

تحلیل آماری حذف فتوکاتالیستی فنل

در شکل شماره ۱۰ خط رگرسیون حذف فتوکاتالیستی فنل مربوط به متغیر مستقل غلظت اولیه فنل و متغیر وابسته درصد حذف فنل نشان داده شده است. با توجه به شکل مذکور خط رگرسیون ترسیم شده توسط نرم افزار SPSS ۱۶ خط راست دارای شیب منفی است. که این نمودار نشان می دهد نوع واکنش از نوع درجه اول است و شیب منفی نیز نشان دهنده این است که هرچه غلظت اولیه فنل زیاد باشد درصد حذف کمتری در فرآیند حذف فنل صورت می گیرد.

شکل شماره ۱۰: نمودار خط رگرسیون حذف فتوکاتالیستی فنل مربوط به متغیر مستقل غلظت اولیه فنل و متغیر وابسته درصد حذف فنل

جدول شماره ۱: خلاصه مدل و نتایج آماری مربوط به متغیر مستقل غلظت اولیه فنل و متغیر وابسته درصد حذف فنل

Model Summary ^a									
Change Statistics									
Model	R	R Square	Adjusted R Square	Std. Error of the Estimate	R Square Change	F Change	df1	df2	Sig. F Change
۱	.۰۹۵۴ ^a	.۰۹۱۰	.۰۸۶۵	۹/۲۹۲۵۸	.۰۹۱۰	۲۰/۲۲۰	۱	۲	.۰۰۴۶

a. Predictors: (Constant), phenol (mg/l)

b. Dependent Variable: Removal

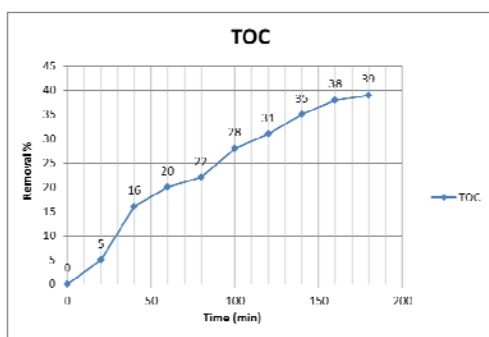
جدول شماره ۲: اطلاعات آماری حذف فتوکاتالیستی فنل (انحراف معیار، واریانس، ماکزیمم، مینیمم و ...)

Statistics		phenol (mg/l)
Removal		
N	۴	۴
Std. Error of Mean	۱۲/۶۴۵۰	۲۰/۲۰۷
Std. Deviation	۲۵/۲۹۰۰	۴۰/۴۱۵
Variance	۶۳۹/۵۸۳	۱۶۳۳/۳۳۳
Range		
Minimum	۵۰/۰۰	۹۰
Maximum	۵۰/۰۰	۱۰
	۱۰۰/۰۰	۱۰۰

جدول شماره ۳: ضرایب آماری معادله خط رگرسیون حذف فتوکاتالیستی فنل

Coefficients ^a							
Model	Unstandardized Coefficients		Standardized Coefficients		t	Sig.	95% Confidence Interval for B
	B	Std. Error	Beta				
۱	(Constant)		-.۰۹۵۴				
	phenol (mg/l)	۱۰۵/۶۱۲			۱۳/۹۵۵	.۰۰۰۵	۷۳/۰۵۰ ۱۳۸/۱۷۵
		-۰/۵۹۷			-۴/۴۹۷	.۰۰۴۶	-۱/۱۶۸ -۰/۰۲۶

a. Dependent Variable: Removal



شکل شماره ۱۲: نمودار میزان حذف TOC در شرایط بهینه.

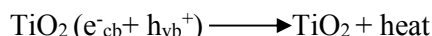
فصل $C_0 = 20 \text{ mg/l}$ ، $\text{pH} = 3$ ، $\text{Ag-TiO}_2 = 80 \text{ g/m}^2$

بحث

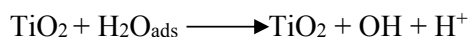
مکانیسم‌های کلی در فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی، توسط TiO_2 ، طبق رابطه ۴-۱ تا ۴-۶ به شرح ذیل است (۲۳).



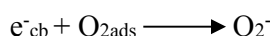
رابطه ۴-۱



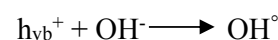
رابطه ۴-۲



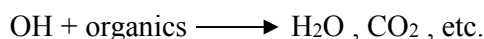
رابطه ۴-۳



رابطه ۴-۴



رابطه ۴-۵



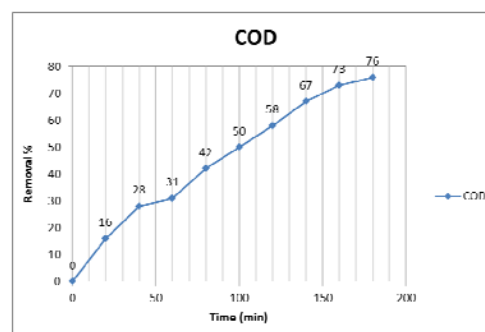
رابطه ۴-۶

نمایند مسیر احتمالی تجزیه فصل با توجه به تغییرات زمان و pH در یک محلول نمونه و ترکیبات واسطه تولیدی به صورت شماتیک در شکل شماره ۱۳ نشان داده شده است (۲۱). در تجزیه فصل توسط فرآیند $\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$ دو مکانیسم نقش دارند. یکی تجزیه مستقیم فصل توسط

همان گونه که در جدول شماره ۱ مشاهده می‌شود R^2 برابر ۰/۹۱ و Sig با همان p-value برابر ۰/۰۴۶ است که کمتر از ۰/۰۵ می‌باشد و لذا صحت مدل را تایید می‌کند. معادله خط رگرسیون این داده‌ها نیز $Y = 105/612 - 0/597$ است.

بررسی میزان COD و TOC حذف شده طی

فرآیند حذف فتوکاتالیستی فصل

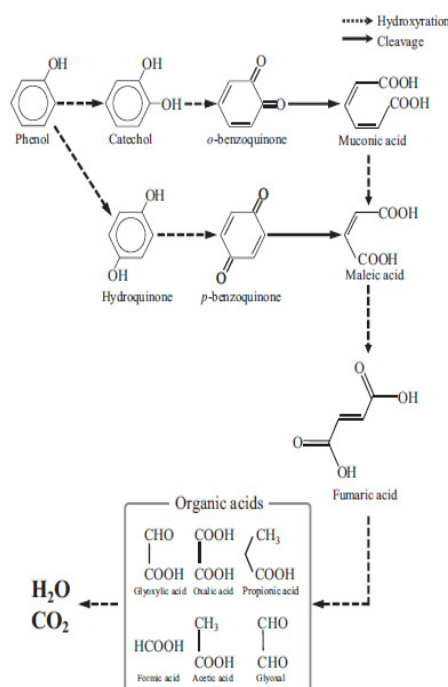


شکل شماره ۱۱: نمودار میزان حذف COD در شرایط بهینه.

فصل $C_0 = 20 \text{ mg/l}$ ، $\text{pH} = 3$ ، $\text{Ag-TiO}_2 = 80 \text{ g/m}^2$

پس از تابش اشعه UV به TiO_2 جفت الکترون-حفره ($e^-_{cb} + h\nu^+_{vb}$) تشکیل می‌شود. این جفت الکترون-حفره ایجاد شده سبب ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط شده که این رادیکال‌ها دارای قدرت اکسیدکنندگی بالا بوده به نحوی که می‌توانند مواد آلی موجود در محیط را به دی‌اکسید کربن و آب تبدیل

اشعه UV و دیگری تجزیه توسط رادیکال‌های هیدروکسیل ایجاد شده ناشی از تهییج TiO_2 (۲۱، ۲۲، ۲۳).



شکل شماره ۱۳: شکل شماتیک مسیر احتمالی تجزیه فنل

هنگامی که غلظت اولیه فنل افزایش می‌یابد، مولکول‌های بیش‌تر و بیش‌تری از این ترکیب روی سطح فتوکاتالیست جذب شده و بنابراین نیاز به گونه‌های واکنش‌دهنده ($\text{OH}^\bullet$ و $\text{O}_2^\bullet$) برای تخریب آلاینده مورد نظر نیز افزایش می‌یابد. با این حال تشکیل $\text{OH}^\bullet$ و $\text{O}_2^\bullet$ در سطح کاتالیست برای شدت نور مشخص، مقدار کاتالیست و مدت تابش معین، مقدار ثابتی است. از این رو، میزان دسترسی به رادیکال‌های هیدروکسیل برای تخریب آلاینده در غلظت‌های بالاتر ناکافی است. در نتیجه میزان تخریب آلاینده با افزایش غلظت کاهش می‌یابد. علاوه بر این افزایش در غلظت آلاینده می‌تواند منجر به تولید ترکیبات واسطه بیش‌تری شود که این ترکیبات بر روی سطح کاتالیست جذب می‌شوند. جدا شدن آهسته ترکیبات واسطه تولیدی از روی سطح کاتالیست منجر به غیر فعال شدن سایت‌های

فعال فتوکاتالیست شده و در نتیجه میزان تجزیه و تخریب آلاینده کاهش یابد. در مقابل، در غلظت‌های کم آلاینده، تعداد سایت‌های کاتالیست یک عامل محدودکننده نبوده و میزان تجزیه متناسب با غلظت آلاینده مطابق با سینتیک واکنش‌های شبه درجه اول است (۲۴، ۲۵). هم‌چنین ممکن است به دلیل محدودیت سایت‌های سطحی کاتالیست Ag-TiO_2 تجزیه فتوکاتالیستی فنل تحت تاثیر قرار گرفته و کاهش یابد (۲۶).

در این تحقیق تاثیر غلظت‌های اولیه فنل در تجزیه فنل با فرآیند $\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$ در رنج‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت و نتایج سایر تحقیقات مشابه نیز در این تحقیق صدق می‌کند. یعنی همان‌طور که در نتایج مشاهده گردید با افزایش غلظت اولیه فنل مقدار تجزیه فتوکاتالیستی این ترکیب کاهش یافت.

تعامل میان یک نیمه هادی و اشعه ماوراء بنفش منجر به ایجاد جفت الکترون حفره می‌شود. این بارهای الکتریکی ایجاد شده هم با ترکیبات آلی و هم با آب واکنش نشان می‌دهند. در مرحله اول، واکنش‌های اکسیداسیون احیاء مسئول تخریب و تجزیه ترکیبات آلی هستند، در حالی که در مرحله بعد رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده هستند که با این ترکیبات واکنش داده و آن‌ها را تجزیه می‌کنند. به دین منظور جهت تولید رادیکال‌های هیدروکسید توسط فتوکاتالیست نیاز است که اشعه ماوراء بنفش حضور داشته و مرتباً آن را تهییج نماید. لذا زمانی که اشعه ماوراء بنفش حضور نداشته باشد این اتفاق نیز نخواهد افتاد (۲۷). وقتی Ag-TiO_2 در معرض تابش UV قرار می‌گیرد رادیکال‌های OH با توانایی اکسیداسیون بالا ایجاد می‌کند بنابراین زمان تجزیه در فرآیند $\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$ نسبت به UV تنها و Ag-TiO_2 تنها بسیار کم‌تر است.

در تحقیقی که توسط حسینی و همکاران در سال ۲۰۰۷ انجام شد و میزان حذف فنل در شرایط تاریکی و

عدم حضور اشعه UV مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد در ۲۰۰ میلی لیتر محلول فنل با غلظت اولیه ۱ mM و در حضور ۲/۲ گرم فتوکاتالیست TiO_2 حذف یا جذب قابل توجهی در فنل صورت نگرفت و در واقع مقدار حذف فنل ناچیز و قابل چشم پوشی بود (۹). آزمایش تجزیه فنل در این تحقیق برای حالت UV تنها، Ag-TiO_2 تنها و فرآیند $\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$ نتایج مشابهی را نشان می دهد. تجزیه فنل به وسیله Ag-TiO_2 پس از ۱۲۰ دقیقه بسیار جزئی و کم بود. بنابراین نتیجه گرفته شد که Ag-TiO_2 به تنهایی نمی تواند فنل را تجزیه کند. که این موضوع می تواند مربوط به تولید بسیار کم رادیکال OH در این حالت باشد (۲۱، ۹). در حالت UV تنها، در غلظت اولیه فنل پایین، مقدار قابل توجهی فنل حذف گردید ولی در غلظت های بالاتر مقدار حذف چندان زیاد نبود. این موضوع تایید کرد که UV به تنهایی قدرت تجزیه فنل را در غلظت های پایین دارد اما چنانچه غلظت اولیه فنل بالا باشد اشعه UV به تنهایی کارایی زیادی در حذف فنل ندارد. هم چنین میزان تجزیه فنل با استفاده از فرآیند $\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$ در مدت زمان بسیار کم تر از حالت UV تنها و Ag-TiO_2 تنها بود که نشان دهنده افزایش سرعت واکنش بود. و میزان حذف فنل بیش تری صورت گرفت.

pH محلول های آبی یک عامل کلیدی برای واکنش های فتوکاتالیستی محسوب شده و می تواند جذب آلایندة بر روی فتوکاتالیست را تحت تاثیر قرار دهد. در روش تجزیه فنل با فرآیند $\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$ ، با کاهش pH تجزیه فنل افزایش می یابد. این امر می تواند مربوط به این حقیقت باشد که TiO_2 در محلول های آبی خاصیت آمفوتریک دارد. pH_{pzc} برای TiO_2 برابر ۶/۸ است بنابراین در pH کم تر از این میزان سطح TiO_2 دارای بار مثبت می شود و در بالاتر از این میزان دارای بار منفی می شود. در pH بالا فنل به شکل گونه های فنلی با بار منفی ظاهر می شود. هم چنین نرخ

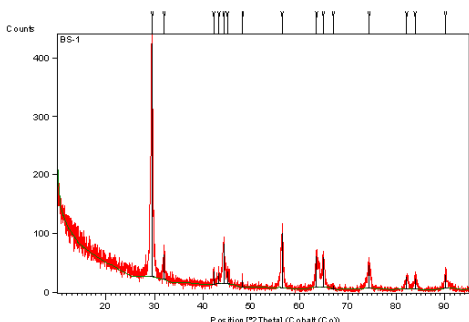
تجزیه کم در pH بالا می تواند به این موضوع مربوط باشد که هنگامی که غلظت OH^- در محلول زیاد است مانع از نفوذ نور UV و رسیدن به سطح کاتالیست می شود. علاوه بر این، pH بالا به نفع تشکیل یون های کربنات که اسکونجرهای (رفتگران) موثر یون OH^- هستند عمل نموده و می تواند نرخ تخریب را کاهش دهد (۲۸). به دلیل حضور بیش تر یون های H^+ در محیط اسیدی که منجر به تشکیل رادیکال های $\text{H}^\bullet$ شده و نیز به واسطه اکسیژن موجود در محلول، رادیکال های $\text{OH}_2^\bullet$ تشکیل می شوند که در نهایت تبدیل به رادیکال های $\text{OH}^\bullet$ می شوند. بنابراین یکی از عوامل اصلی که منجر به تجزیه نوری فنل می شود همین رادیکال $\text{OH}^\bullet$ است. که در این جا نقش pH در تجزیه فنل به دین گونه مشخص شد (۲۹).

در تحقیقی توسط Akbal و همکاران در سال ۲۰۰۳ تاثیر pH در رنج ۳ تا ۸ بر تجزیه فتوکاتالیستی بررسی شد. نتایج نشان داد در pH پایین تجزیه فنل سریع بوده و میزان حذف در بیش ترین مقدار به میزان ۷۳ درصد در $\text{pH} = 5$ بود (۱۰). هم چنین Yu و همکاران در سال ۲۰۰۷ اثرات pH را بر تجزیه ۴-کلرو فنل مورد بررسی قرار دادند. مشخص شد تاثیر فتوکاتالیست TiO_2 داپ شده با N در pH پایین (۵-۳) در حذف آلایندة مذکور بیشتر است (۲۷). در تحقیق دیگری توسط جنیدی و همکاران در سال ۲۰۱۷ با موضوع بررسی کارایی آنزیم لکاز تثبیت شده روی سیلیکای متخلخل در حذف آلایندة ۴، ۲-دی نیترو فنل از محیط آبی که آلایندة بررسی شده با آلایندة این مقاله مشابهت دارد، بیش ترین حذف آلایندة مذکور به میزان ۹۱ درصد و در شرایط دمایی ۵۰ درجه، غلظت آلایندة ۱۰ ppm، مدپاتور ۱ mM، زمان ماند ۱۲ ساعت و $\text{pH} = 5$ به دست آمد. در این تحقیقات بیش ترین کارایی حذف فنل و ترکیبات مربوطه در pH اسیدی به دست آمد (۳۰). در تحقیق حاضر نیز نتایج نشان داد در pH اسیدی راندمان حذف و تجزیه فنل بیشتر است.

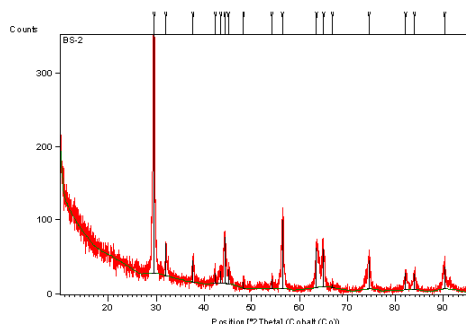
سینتیک شیمیایی یک واکنش، در واقع مطالعه تندی یا سرعت واکنش شیمیایی می‌باشد. اگر برای یک واکنش معین، با ترسیم لگاریتم غلظت ماده واکنش دهنده بر حسب زمان یک خط راست به دست آید واکنش مرتبه اول است (۳۱). معادله سرعت در واکنش مرتبه اول یا درجه یک، طبق رابطه ۴-۷ تا ۴-۱۱ به شرح ذیل است.

$V = K[A]^1$	رابطه ۴-۷
$\text{Rate} = -d[A]/dt = k[A]$	رابطه ۴-۸
$d[A]/[A]_0 = -kdt$	رابطه ۴-۹
$\ln[A] - \ln[A]_0 = -kt$	رابطه ۴-۱۰
$[A] = [A]_0 e^{-kt}$	رابطه ۴-۱۱

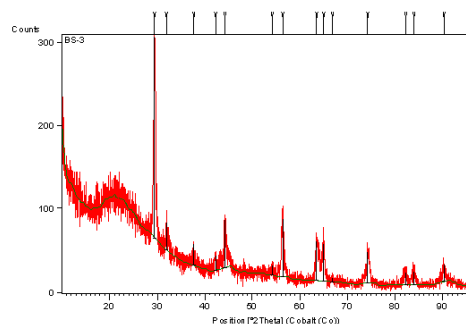
که V سرعت واکنش، K ثابت سرعت، $[A]$ غلظت در زمان t ، $[A]_0$ غلظت اولیه، t زمان و Rate بیانگر نرخ انجام واکنش می‌باشد. سرعت واکنش معمولاً با پیشرفت آن تغییر می‌کند هم‌چنین کاهش منظم غلظت از ویژگی‌های واکنش‌های مرتبه اول است. ثابت تناسب در معادله واکنش را ثابت سرعت می‌نامند و با علامت k نشان داده می‌شود. شیب منحنی ترسیم شده لگاریتم غلظت در برابر زمان، در واکنش درجه اول، منفی می‌باشد (۱۹، ۳۱). شکل شماره ۵ وابستگی غلظت فنل به زمان پرتودهی را در قالب تابع نمایی نشان می‌دهد. با توجه به نتایج به دست آمده از انجام واکنش‌ها در شرایط حضور و عدم حضور اشعه UV و ترسیم نمودارها توسط نرم افزار Excel، مشخص گردید واکنش‌ها دارای سینتیک مرتبه اول با توجه به غلظت فنل بود.



الف



ب



ج

شکل شماره ۱۴: تصاویر الگوی پراش اشعه X الف: TiO_2 خالص ب: Ag-TiO_2 ج: Ag-TiO_2 تثبیت شده بر بتن

شکل‌های شماره ۶ و ۷ تاثیر میزان بارگذاری نانو فتوکاتالیست را در طی فرآیند $\text{Ag-TiO}_2/\text{UV}$ نشان می‌دهند. نتایج نشان می‌دهد با افزایش میزان نانو فتوکاتالیست میزان تجزیه فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. افزایش مقدار نانو فتوکاتالیست افزایش تولید رادیکال‌های OH° و افزایش اسکونجرها را به همراه داشته و میزان فنل بیش‌تری تحت تجزیه فتوکاتالیستی قرار گرفت. این موضوع می‌تواند مربوط به افزایش

سایت‌های فعال در اثر افزایش میزان فتوکاتالیست باشد که نقش نیمه رسانا در واکنش دارد (۳۲). در نتیجه، تشکیل پیوند الکترون حفره در سطح نیمه هادی افزایش یافته و رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش‌دهنده نیز افزایش می‌یابد و منجر به اکسیداسیون بیشتر فنل به سایر ترکیبات می‌شود. میزان بهینه بارگذاری نانو فتوکاتالیست ۸۰ گرم بر متر مربع بود. افزایش میزان بارگذاری بیش از این مقدار باعث تراکم و انباشتگی نانو ذرات و به موجب آن کاهش سایت‌های نیمه رسانای فعال سطحی شده و میزان تجزیه فتوکاتالیستی را کاهش می‌دهد (۳۳). البته همان‌گونه که از شکل مشخص است و در بخش مربوط به تاثیر غلظت اولیه نیز بیان شد اگر غلظت اولیه فنل زیاد باشد، زیاد بودن بارگذاری نانو فتوکاتالیست تجزیه ۱۰۰ درصدی فنل را به همراه نخواهد داشت به این دلیل که افزایش غلظت اولیه فنل کنیدی واکنش و کاهش کارایی فرآیند را به همراه دارد.

در حذف فنل در شرایط بهینه اقدام به سنجش COD گردید. در این شرایط بیشترین حذف میزان COD به مقدار ۷۶٪ بود که در شکل شماره ۱۱ نشان داده شده است. تولید ترکیبات واسطه در حین انجام فرآیند فتوکاتالیستی سبب گشت COD بیشتر در محلول ایجاد شود که به سبب وجود این مواد آلی واسطه، که برخی از آنها به راحتی تجزیه نمیشوند باعث گردید COD بطور کامل حذف نشود.

در تحقیقی که توسط Suzuki و همکاران در سال ۲۰۱۵ با موضوع حذف فنل با استفاده از اکسیداسیون پیشرفته انجام شد، میزان حذف COD مورد بررسی قرار گرفت. بیشترین حذف COD در شرایط حضور هر سه عامل اکساینده (O_3 -UV-TiO₂) در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه به میزان ۱۰۰٪ بود. اما در زمان عدم حضور هریک از عوامل مذکور میزان کارایی حذف COD کاهش پیدا نمود و در حدود ۷۰ تا ۸۰ درصد بود (۲۱).

همچنین در شکل شماره ۱۲ میزان حذف TOC در شرایط بهینه مورد سنجش قرار گرفت. که این میزان تقریباً برابر ۴۰ درصد بود. در تحقیقی که Chio و همکاران در سال ۲۰۰۷ با موضوع تاثیر پارامترهای مختلف در تجزیه فنل توسط فرآیند UV/TiO₂ انجام دادند میزان حذف TOC تقریباً ۳۲ درصد بدست آمد (۲۶).

عملکرد نانو ذرات TiO₂ داپ شده (داپ شده) با نقره (Ag-TiO₂) که بر روی سطوح بتنی تثبیت شده بود برای اکسیداسیون فتوکاتالیستی فنل بررسی گردید. نانو ذرات Ag-TiO₂ در حضور نور UV عملکرد موثری در تجزیه فتوکاتالیستی فنل از خود نشان داد. تصاویر SEM یکنواختی خوبی را در سطح پوشش دهی بتون نشان داد. با توجه به این که در این روش نانو ذرات فتوکاتالیست بر روی سطوح بتنی که پر کاربردترین مصالح در تصفیه خانه‌های آب و فاضلاب می‌باشد صورت می‌گیرد مشکلات ثانویه جداسازی نانو ذرات از محیط آبی را ندارد لذا این امر مزیت مهمی در این زمینه محسوب می‌شود. هم‌چنین رسوبات نقره‌ای بر روی سطح نانو ذرات TiO₂، به دلیل داشتن بار الکتریکی مثبت، به عنوان سایت‌هایی که الکترون‌ها در آن تجمع می‌یابد عمل نموده و با جداسازی بهتر الکترون‌ها و کمک به تشکیل جفت الکترون-حفره بر روی سطح نانو ذرات TiO₂ اصلاح شده اجازه می‌دهد تا واکنش‌های اکسیداسیون احیاء کارآمد تر هدایت یابد و بنابراین عملکرد نانو ذرات TiO₂ خالص را بهبود می‌بخشد.

سپاسگزاری

این مقاله بخشی از پایان‌نامه و طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران در سال ۱۳۹۴ با عنوان بررسی کارایی نانو ذرات TiO₂ داپ شده با نقره تثبیت شده بر بستر بتنی در حذف فنل توسط فرآیند فتوکاتالیستی Ag-TiO₂/UV در محلول‌های آبی و به کد ۲۶۲۲۷ می‌باشد که نویسندگان نهایت تقدیر و تشکر را از حمایت‌های دانشگاه دارند.

References

1. Ontario minstry of the environment Rationale for the development of ontario air standards for phenol, standards development branch. June 2004.
2. Sawyer C.N., M.P.L., Parkin G.E, Chemistry for environmental engineering. 2000, Tata McGraw-Hill: New Delhi.
3. Minister of public works and government services canadian Priority substances list assessment report, Environmental protection act 2002 April 2005].
4. Zhang, F., et al. "Degradation of phenol by a combined independent photocatalytic and electrochemical process." Chemical Engineering Journal. (2011). 175: 349-355.
5. Mahamuni, N.N. and A.B. Pandit, Effect of additives on ultrasonic degradation of phenol. Ultrasonic's Sonochemistry, 2006. 13(2): p. 165-174.
6. Beltrán, F. J., et al. "Comparison between photocatalytic ozonation and other oxidation processes for the removal of phenols from water." Journal of Chemical Technology & Biotechnology. (2005); 80(9): 973-984.
7. Delnavaz, M., et al. Optimization and Prediction of Photocatalytic Process of Nano Titania Immobilized on Concrete Surface for Treating Phenolic Water. Iran-Water Resources Research. Volume 9, No. 3, Winter 2014.75-87.
8. Lachheb, H., et al. "Photocatalytic degradation of polynitrophenols on various commercial suspended or deposited titania catalysts using artificial and solar light." International Journal of Photoenergy 2008.
9. Hosseini, S. N., et al. "Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol." Applied Catalysis B: Environmental.(2007). 74(1-2): 53-62.
10. Akbal, F. and A. N. Onar "Photocatalytic degradation of phenol." Environmental monitoring and assessment. (2003);83(3): 295-302.
11. Ksibi, M., et al. "Photocatalytic degradability of substituted phenols over UV irradiated TiO₂." Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. (2003);159(1): 61-70.
12. Safabakhsh T, Pourzamani H. Removal of bisphenol A from aqueous solutions using magnetic nanoparticles: Investigation of adsorption isotherms. International Journal of Environmental Health Engineering. 2016 Jan 1;5(1):25.
13. Veisi F, Zazouli MA, Ebrahimzadeh MA, Charati JY, Dezfoli AS. Photocatalytic degradation of furfural in aqueous solution by N-doped titanium dioxide nanoparticles. Environmental Science and Pollution Research. 2016 Nov 1;23(21):21846-60.
14. Zazouli MA, Safarpour M, Dobaradaran S, Veisi F. Modeling of nitrate removal from aqueous solution by fe-doped TiO₂ under UV and solar

- irradiation using response surface methodology. GLOBAL NEST JOURNAL. 2015 May 1;17(2):379-88.
15. Dyanati-Tilaki RA, Zazooli MA, Yazdani J, Alam-Ghaliloo M, Rostamali E. Degradation of 4-chlorophenol by sunlight using catalyst of zinc oxide. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences. 2014 Mar 15;23(2):196-201.
16. Veisi F, Veisi A. Modeling bisphenol a removal from aqueous solution by activated carbon and eggshell. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences. 2013 Mar 15;22(2):129-38.
17. Behnajady, M. A., et al. "Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles by silver doping: photodeposition versus liquid impregnation methods." Global NEST Journal. (2008).10(1): 1-7.
18. APHA, AWWA and WPCF (2005) Standard method for the examination water and wastewater. Washington DC. USA.
19. Gar Alalm, M., et al. "Solar photocatalytic degradation of phenol by TiO₂/AC prepared by temperature impregnation method. " Desalination and Water Treatment. (2016). 57(2): 835-844.
20. Liao, Haidong and Torbjörn Reitberger. "Generation of Free Ohaq Radicals by Black Light Illumination of Degussa (Evonik) P25 Tio₂ Aqueous Suspensions." Catalysts 3, (2013); no. 2: 418-443.
21. Suzuki, H., et al. "Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water." Journal of Water Process Engineering. (2015); 7: 54-60.
22. Lesko, Timothy, Agustin J. Colussi and Michael R. Hoffmann. "Sonochemical Decomposition of Phenol: Evidence for a Synergistic Effect of Ozone and Ultrasound for the Elimination of Total Organic Carbon from Water." Environmental Science & Technology 40. (2006); no. 21: 6818-6823.
23. Turhan, Kadir and Suheyla Uzman. "Removal of Phenol from Water Using Ozone." Desalination229. (2008);, no. 1: 257-263.
24. C. Bai, X. Xiong, W. Gong, D. Feng, M. Xian, Z. Ge, N. Xu, Removal of rhodamineB by ozone-based advanced oxidation process, Desalination . (2011) ;278 .84–90.
25. Ahmed S, Rasul MG, Martens WN, Brown R, Hashib MA. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. Desalination. 2010 Oct 15;261(1):3-18.
26. Chiou, C.-H., et al. "Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process." Chemical Engineering Journal.(2008); 139(2): 322-329.
27. Huang YU, Zheng X, Zhongyi YI, Feng TA, Beibei FA, Keshan HO. Preparation of Nitrogen-doped TiO₂ Nanoparticle Catalyst and Its Catalytic Activity under Visible Light** Supported by the Science and Technology Research Program of Chongqing Education Commission (KJ050702), and the Natural Science

- Foundation Project of Chongqing Science and Technology Commission (No. 2007BB7208). Chinese Journal of Chemical Engineering. 2007 Dec 1;15(6):802-7.
28. Kashif, N. and F. Ouyang . "Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂." Journal of Environmental Sciences. (2009); 21(4): 527-533.
 29. Guo, Z., et al. "Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater." Chemical Engineering Journal. (2006); 119(1): 55-59.
 30. Jonidi Jafari A, Rezaei Kalantary R, Dehghanifard E, Mahvi AH, Faramarzi MA, Mohammadi Kalhori E. Investigation of Immobilized Laccase Enzyme on Nanoporous Silica Application for Removal of 2, 4-Dinitrophenol from Aqueous Solution. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences. 2017 Jan 15;26(144):301-11.
 31. Mortimer, charles. Chemical kinetics. "Chemistry." Translated by Yavari, e. 6th ed. Tehran. Nashr oloom daneshgahi. 2001; 227-232.
 32. Lim, T.-T., et al. "TiO₂/AC composites for synergistic adsorption-photocatalysis processes: present challenges and further developments for water treatment and reclamation." Critical Reviews in Environmental Science and Technology. (2011); 41(13): 1173-1230
 33. Ahmed, S., et al. "Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review." Journal of Environmental Management. (2011); 92(3): 311-330