

Lignin degradation from synthetic wastewater of pulp and paper industries by using of UV/Fe-Doped TiO₂ photocatalytic process

Zabihollah Yousefi¹,
Reza-Ali Mohmadpour²,
Ebrahim Zarei³,
Mansour Barafrashtehpour⁴

¹ PhD, Department of Environmental Health Engineering, School of Health and Health Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

² PhD, Professor, Department of Statistics, School of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

³ Lecturer, Department of Analytical Chemistry, University of Mazandaran, Sari, Iran

⁴ MSc, Department of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, School of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received June 30, 2013; Accepted December 29, 2013)

Abstract

Background and purpose: One of the biggest environmental problems of pulp and paper industries is discharge of colored wastewater containing lignin to environment. The aim of this study was to evaluate the TiO₂ photocatalytic process Dap with iron in the presence of UV for lignin degradation.

Materials and methods: This cross-sectional study was conducted at laboratory scale (in vitro) in a 2-liter reactor. The synthesis of nano was made by sol-gel method. Lignin absorption was done using UV/Vis spectrophotometry at 280 nm. The samples were estimated based on factorial method (72 samples). The SPSS software version 16.0 and Excel 2007 and regression test were used for statistical analysis.

Results: The highest removal rate in the presence of UV was 95.4%, and in the presence of sunlight was 87.4%. The removal rate of lignin increased when the concentration increased from 0.15 to 0.3 g/l. In all of the pH, the removal rate increased with increasing in retention time from 15 to 120 minutes and remains slightly constant after 60 minutes. The optimum pH was obtained 7. The reaction rate increased when the concentration of nano increase and the pH decreased.

Conclusion: Based on the findings, the removal rate was considerably above in visible light and in the presence of sunlight, which represented the Dap role of nanoparticle; therefore, due to the low consumption, low power consumption and high efficiency, Doped nano can be used as an alternative for the removal of lignin from the pulp and paper industries.

Keywords: Lignin, degradation, photocatalytic, pulp and paper industries, TiO₂

تجزیه لیگنین از فاضلاب مصنوعی چوب و کاغذ با استفاده از

فرایند فتوکاتالیستی UV/Fe-Doped TiO_2 ذبیح‌اله یوسفی^۱رضاعلی محمدپور^۲ابراهیم زارعی^۳منصور برافراشته‌پور^۴

چکیده

سابقه و هدف: یکی از بزرگ‌ترین مشکلات زیست محیطی صنایع چوب و کاغذ، تخلیه فاضلاب رنگی حاوی لیگنین به محیط زیست می‌باشد. هدف از این بررسی، تعیین کارایی فرایند فتوکاتالیستی TiO_2 داپ شده با آهن در حضور UV (Ultra violet) جهت تجزیه لیگنین بود.

مواد و روش‌ها: مطالعه حاضر از نوع مقطعی، در مقیاس آزمایشگاهی و در یک رآکتور ۲ لیتری انجام شد. نانوی موردنظر با روش سل-ژل (Sol-gel) سنتز شد. جذب لیگنین با استفاده از روش اسپکتروفتومتری UV/Vis (UV/Visible) در طول موج ۲۸۰ نانومتر صورت گرفت. تعداد نمونه‌ها بر اساس روش فاکتوریل، ۷۲ نمونه برآورد شد. جهت ترسیم نمودارها و تجزیه و تحلیل آماری نتایج، نرم‌افزارهای Excel و SPSS نسخه ۱۶ و آزمون برازش رگرسیونی مورد استفاده قرار گرفت.

یافته‌ها: بیشترین درصد حذف در حضور UV حدود ۹۵/۴ درصد و در حضور نور خورشید ۸۷/۴ درصد بود. وقتی غلظت از ۰/۱۵ به ۰/۳۰ گرم در لیتر افزایش یافت، میزان دفع لیگنین نیز افزایش پیدا کرد. در همه pHها با افزایش زمان ماند از ۱۵ به ۱۲۰ دقیقه، درصد حذف افزایش و بعد از ۶۰ دقیقه میزان حذف تا حدودی ثابت ماند و pH بهینه ۷ به دست آمد. همچنین وقتی که غلظت نانو افزایش و pH کاهش یافت، سرعت واکنش افزایش پیدا کرد.

استنتاج: میزان حذف در ناحیه نور مرئی و در حضور نور خورشید به طور قابل توجهی بالا بود که نشان دهنده نقش مؤثر داپ کردن نانو می‌باشد. بنابراین با استفاده از نانوی داپ شده به علت مقدار کم نانوی مصرفی، انرژی مصرفی پایین و راندمان بسیار بالا می‌تواند به عنوان یک جایگزین مناسب برای حذف لیگنین مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: لیگنین، تجزیه، فتوکاتالیست، داپ کردن، صنعت چوب و کاغذ، TiO_2

مقدمه

فاضلاب این صنایع می‌باشد (۵). رنگ فاضلاب صنایع چوب و کاغذ نیز اغلب ناشی از لیگنین و محصولات تجزیه آن می‌باشد (۶-۸). پساب‌های حاصل از صنعت کاغذ سبب اثرات حرارتی، تشکیل کف، مشکلات رنگ و کاهش زیبایی محیط می‌شود. همچنین مقدار مواد سمی را در آب افزایش می‌دهد و سبب مرگ زئوپلانکتون‌ها و ماهی‌ها می‌شود (۹، ۱۰).

لیگنین یکی از سه جزء ضروری چوب و یک پلیمر سه بعدی نامنظم، حاوی ترکیبات اکسی فیل پروپان است (۱-۳) که تصفیه فاضلاب کاغذ و خمیر کاغذ را با استفاده از فرایندهای متداول تصفیه فاضلاب مشکل می‌سازد (۴) و منبع اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD یا Chemical oxygen demand) در

E-mail: bmansoor50@yahoo.com

مؤلف مسئول: منصور برافراشته‌پور - ساری: دانشگاه علوم پزشکی مازندران، دانشکده بهداشت.

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

۲. استاد، گروه آمار زیستی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران

۳. مربی، گروه شیمی تجزیه، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، ساری، ایران

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۲/۴/۹ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۲/۸/۱۲ تاریخ تصویب: ۱۳۹۲/۱۰/۸

فرایند تصفیه مورد استفاده در صنایع کاغذ، زلال‌سازی اولیه و به دنبال آن تصفیه ثانویه، اغلب از نوع بیولوژیکی است؛ اما پس‌اب بعد از تصفیه بیولوژیکی باز هم حاوی غلظت‌های محسوسی از COD، رنگ و سمیت است (۱۱)، که اگر این پس‌اب تصفیه شده بدون تصفیه بیشتر به درون جریانات آبی یا توده‌های زمینی تخلیه شود، می‌تواند باعث آلودگی شدید محیطی شود (۱۲).

به طور کلی، فنون فیزیکی معمول نظیر لخته کردن، هوادهی، جذب روی کربن فعال و اسمز معکوس ممکن است به طور مؤثری آلاینده‌ها را برطرف نمایند. با این وجود، این روش‌ها باعث تخریب آلاینده‌ها نمی‌شوند و تنها موجب می‌گردند که آلاینده‌ها از آب به فاز دیگری انتقال یابند که این امر خود موجب تشکیل یک آلودگی محیطی ثانویه می‌شود. در نتیجه، این فنون نیازمند تولید مجدد مواد جاذب و تیمار بعدی فاضلاب‌ها هستند که در مجموع هزینه‌بر می‌باشد. فتوکاتالیست یک فن آوری اکسایش پیشرفته دارای آینده روشن است و هنوز هم به طور موفق به منظور پالایش آب‌ها از آلاینده‌ها در آمریکا، اروپا و ژاپن مورد استفاده قرار می‌گیرد (۱۳).

در سال‌های اخیر، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) یا Advanced oxidation process برای برآورده کردن تصفیه مؤثر فاضلاب توسعه یافته است (۱۴، ۵). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، عامل اکسیداسیون قوی (رادیکال‌های هیدروکسیل) تولید می‌کنند که آلاینده‌های موجود در فاضلاب را به طور کامل تخریب می‌کنند (۱۵).

یکی از مهم‌ترین تکنولوژی‌های تصفیه فاضلاب، فرایند فتوکاتالیز و نیمه رسانا است که به طور بالقوه برای تصفیه آلاینده‌های فاضلاب سودمند و مفید است (۱۶، ۱۷). در میان مواد نیمه رسانای مختلف (اکسیدها، سولفیدها و ...)، TiO₂ به دلیل فعالیت فتوکاتالیتیکی بالا، پایداری شیمیایی مداوم به خوردگی نوری، مقبولیت اقتصادی، هزینه کم و نداشتن سمیت مورد توجه بیشتر قرار گرفته است (۱۸، ۱۹). هر چند کارایی استفاده از TiO₂ با شکاف به نسبت زیاد باند انرژی (۳/۲ eV) محدود شده است؛ اما روش‌های مختلفی برای

افزایش فعالیت فتوکاتالیزی ذرات TiO₂ مانند افزایش نسبت سطح به حجم، اتصال TiO₂ به دیگر ذرات نیمه هادی، پاشیدن انواع TiO₂ به درون حفره‌های ژئولیت و یون‌های فلز و نافلز داپ شده به TiO₂ توسعه پیدا کرده‌اند (۲۰).

یون‌های فلزی رسانا می‌توانند باعث تشکیل تراز انرژی داپ شده بین باندهای هدایت و ظرفیت TiO₂ شوند؛ این روش، یک روش مؤثر برای افزایش فعالیت فتوکاتالیزی TiO₂ می‌باشد. علاوه بر این، یون‌های داپ شده ممکن است به عنوان تله‌های الکترون یا حفره عمل کنند و فعالیت کاتالیزی TiO₂ را افزایش دهند (۲۱).

داپ (در فارسی به معنی دارو دادن و تخمیر دادن) نوعی فرایند اصلاح است که در آن به جای بعضی از اتم‌ها یا یون‌ها در شبکه بلور، اتم‌ها یا یون‌های دیگر قرار می‌گیرد. به منظور بهبود کارایی فتوکاتالیستی TiO₂ و گسترش نور جذبی ناحیه مؤثر آن به ناحیه نور مرئی و همچنین جلوگیری از ترکیب مجدد الکترون-حفره، می‌توان به اصلاحاتی مانند داپ کردن با یون‌های فلزی و غیر فلزی اشاره نمود (۲۲، ۲۱).

بررسی مطالعات نشان داده است که یون‌های فلزی انتقالی همچون Fe^{۳+} برای افزایش فعالیت فتوکاتالیست می‌توانند مورد استفاده قرار گیرند (۲۳، ۲۴). یون فلزی Fe^{۳+} به دلیل آرایش الکترونی نیمه پر و با شعاع یونی نزدیک به شعاع یونی Ti^{۴+} می‌تواند به راحتی در میان شبکه TiO₂ جایگزین شود (۲۵) و موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیست در ناحیه نور مرئی گردد. همچنین یون‌های Fe^{۳+} می‌توانند در شبکه TiO₂ یک دام سطحی برای الکترون‌ها و حفرات به وجود آمده از تابش ایجاد نمایند و در نتیجه، با کاهش ترکیب مجدد الکترون‌ها و حفرات تولید شده، بازدهی کوانتایی و فعالیت فتوکاتالیستی را افزایش دهند. بنابراین، یون Fe^{۳+} به عنوان یک عامل داپ کننده مؤثر و قابل توجه مطرح می‌باشد (۲۶، ۲۳).

Koichi و همکاران برای اولین بار استفاده از فرایندهای فتوکاتالیتیکی برای معدنی سازی کامل لیگنین را گزارش دادند (۲۷). Tanaka و همکاران تجزیه فتوکاتالیتیکی لیگنین را با استفاده از TiO₂ مورد مطالعه قرار دادند و دریافتند که لیگنین

سریع به وسیله TiO_2 جذب می‌شود و نور دادن در ادامه باعث جذب و تجزیه همزمان می‌شود (۲۸). در بررسی Kumar و همکاران روی اکسیداسیون پیشرفته پساب صنعت چوب و کاغذ اضافه کردن پراکسید هیدروژن به سیستم UV/TiO_2 ($\text{Ultra violet}/\text{TiO}_2$) عملکرد فرایند نوری را افزایش داد. تصفیه ۴ ساعته با $\text{UV}/\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ ۵۷/۹ درصد COD، ۴۲/۹ درصد BOD (Biochemical oxygen demand) و ۸۹/۲ درصد رنگ از بار آلی پساب زلال‌ساز اولیه را حذف کرد (۲۹).

با توجه به سمیت لیگنین برای موجودات زنده و محیط زیست و هزینه‌های وارده بر صنعت چوب و کاغذ به خاطر جرایم زیست محیطی، در این تحقیق کارایی فرایند فتوکاتالیستی $\text{UV}/\text{Fe-Doped TiO}_2$ در تجزیه لیگنین و کاهش لیگنین از فاضلاب مصنوعی صنایع چوب و کاغذ در شرایط مختلف pH، غلظت نانو و زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

این طرح در مقیاس آزمایشگاهی و در آزمایشگاه‌های دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی مازندران بر روی پساب مصنوعی کارخانه چوب و کاغذ انجام شد (با توجه به ترکیب فاضلاب کارخانه چوب و کاغذ و مطالعات دیگران، فاضلاب مصنوعی مطابق جدول شماره ۱ ساخته شد).

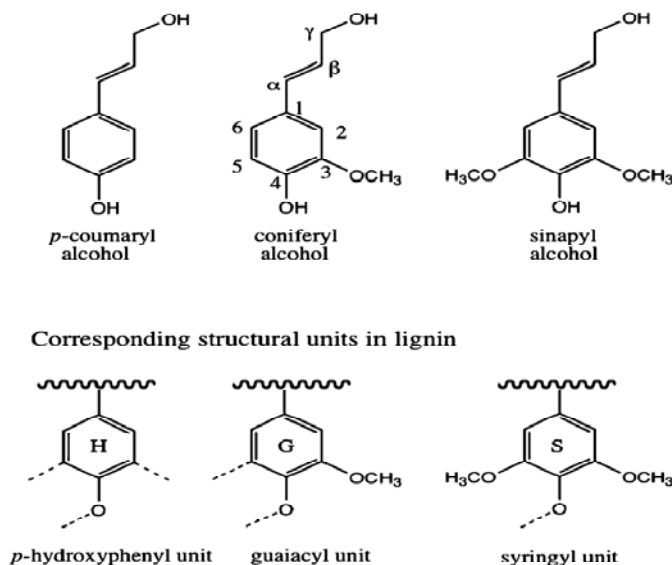
در این مطالعه، از راکتوری از جنس پیرکس با استفاده از یک بشر ۲ لیتری به قطر ۱۴ سانتی‌متر و ارتفاع ۱۸ سانتی‌متر استفاده شد. لامپ UV، ۱۲۵ وات فشار متوسط به طول ۶/۵ سانتی‌متر و قطر ۱ سانتی‌متر و پوشش کوآرتزی به قطر خارجی ۲۶ میلی‌متر، قطر داخلی ۲۳ میلی‌متر و طول ۱۲/۵ سانتی‌متر در وسط درب راکتور که از جنس فویل آلومینیومی چند لایه است، نصب گردید. سوراخی نیز جهت نمونه‌برداری در درب راکتور تعبیه شد که در هنگام فرایند با فویل پوشانده می‌شد. پیک طول موج منتشره از لامپ UV مورد استفاده در این مطالعه، ۲۴۷/۳ نانومتر و از نوع UV-C بود. اطراف راکتور شیشه‌ای جهت حفاظت در برابر اشعه لامپ

UV با فویل آلومینیومی پوشانده شد. اختلاط در راکتور با استفاده از همزن مغناطیسی و مگنت انجام می‌گرفت. در داخل راکتور، ۵/۵ سانتی‌متر ارتفاع آزاد جهت حرکت مگنت در نظر گرفته شده بود. نمونه‌برداری در زمان‌های مختلف انجام شد و روند حذف لیگنین در این راکتور مورد بررسی قرار گرفت. سایر متغیرهای مورد نظر در این مطالعه نظیر غلظت لیگنین ورودی، میزان سطح ذرات نانو و اثرات این متغیرها بر روی راندمان حذف لیگنین توسط فرایند نانوفتوکاتالیستی ذرات TiO_2 و پرتوی فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. جهت حذف ذرات TiO_2 ، نمونه با سرعت ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۳۰ دقیقه سانتریفیوژ شد.

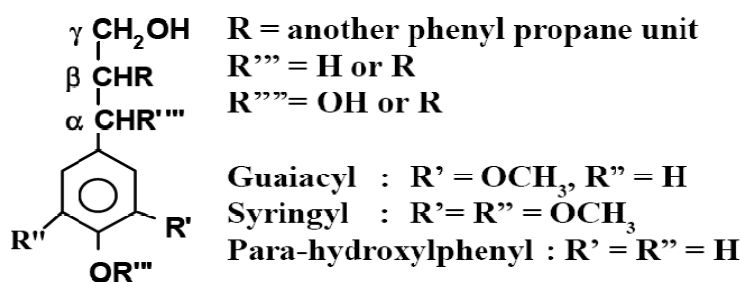
ساختار واقعی لیگنین بسیار پیچیده است و مدل‌های موجود از لیگنین نه توالی ویژه‌ای از واحدهای منومری را بیان می‌کنند نه شبکه واقعی منومرها در ماکرومولکول لیگنین را نشان می‌دهند. مدل کوپل که در آن منولیگنول‌ها به صورت سر به سر با پلیمر در حال رشد تحت کنترل شیمیایی ساده واکنش می‌دهند، روابط تصادفی ایجاد می‌کنند و از این رو، ساختاری از لیگنین تشکیل می‌شود که به طور کامل مشخص یا تعریف نشده است. از طرفی دیگر، مدل رونوشت الگو در سال‌های اخیر پیشنهاد شد؛ اما هنوز از لحاظ تجربی ثابت نشده است و نشان می‌دهد که تشکیل پیوند در پلیمری شدن لیگنین تحت کنترل بیوشیمیایی است (۳۰).

لیگنین ساختار بسیار پیچیده‌ای دارد که از پیوند اکسایشی منولیگنول‌ها (منومرهای لیگنین و پیش‌سازهای منومری) تشکیل شده است. منومرهای اولیه لیگنین در واقع سه نوع الکل اولیه هیدروکسی سینامیل به نام‌های کوماریل الکل، کینفریل الکل و سیناپیل الکل می‌باشند (تصویر شماره ۱). واحدهای فنیل پروپانویید در پلیمر لیگنین (که به عنوان واحدهای ساختاری پلیمر لیگنین شناخته می‌شوند)، بر اساس نحوه قرارگیری گروه متوکسی بر روی حلقه‌های آروماتیک لیگنین (همان منومرهای اولیه) به ترتیب واحدهای پی‌هیدروفنیل (H)، گواپاسیل (G) و سیرینجیل (S) نام دارند (۳۱، ۳۰).

ساختار کلی منومرهای لیگنین به صورت تصویر شماره ۲ می‌باشد.



تصویر شماره ۱: منوهای اولیه لیگنین (ردیف بالا) و واحدهای ساختاری متناظر آنها در لیگنین (۳۰)



تصویر شماره ۲: ساختار عمومی منوهای لیگنین (۳۱)

اندازه‌گیری شدت لامپ UV

جهت اندازه‌گیری شدت لامپ UV، ۱۲۵ وات فشار متوسط مورد استفاده در راکتور از دستگاه رادیومتر هنگر مدل ECL-X مخصوص اندازه‌گیری شدت لامپ‌های محدوده تابشی UV-C استفاده شد. شدت لامپ در فاصله نصف قطر راکتور (حدود ۷ سانتی‌متری)، در زمان‌های مختلف کنترل و مورد اندازه‌گیری قرار گرفت.

فرمول محاسبه شدت اشعه:

$$D = L \times T$$

$$T = \text{زمان (s)}$$

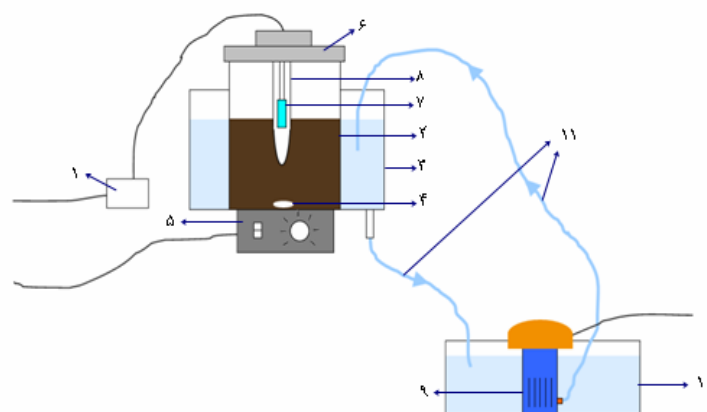
$$L = \text{شدت تابش (mw/s/cm}^2\text{)}$$

شدت اشعه لامپ مورد استفاده در این تحقیق بعد از ۱ دقیقه برابر ۲۰۰ وات بر سانتی‌متر مربع بود.

روش سنتز Fe Doped TiO₂

۱۹ میلی‌لیتر Ti(OC₂H₅)₄ را به آرامی به ۲۰ میلی‌لیتر اتانول اضافه می‌کنیم. سپس Fe(NO₃)₃·۹H₂O را در ۵ میلی‌لیتر اتانول حل و به محلول اول اضافه می‌کنیم و ۹۰ دقیقه آن را تکان می‌دهیم و برای چند روز آن را نگه می‌داریم تا به صورت ژل در بیاید. سپس در ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶ ساعت در آن قرار می‌دهیم و در آخر به منظور آهکی کردن در ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۴ ساعت با سرعت گرم کردن ۲ °C/min قرار می‌دهیم (۲۰). مشخصات نانوذرات با استفاده از عکس SEM (Scanning electron microscope) مشخص می‌شود.

تصویر شماره ۳ راکتور مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد.



تصویر شماره ۳: شماتیک راکتور مورد استفاده در فرایند

(۱) ترانس لامپ ۱۵۰ وات، (۲) راکتور شیشه‌ای، (۳) میرد 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) لوله‌های انتقال آب.

استفاده از نانو در حضور UV نیز با ۳ سطح pH (۱۰، ۷ و ۳) و ۴ سطح زمان ماند (۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه) ۱۲ نمونه حاصل شد.

جدول شماره ۱: اجزا و خصوصیات فاضلاب مصنوعی (همگی بر حسب mg/l به جز pH)

ماده شیمیایی	غلظت	ماده شیمیایی	غلظت
لیگنین	۵۰/۰۰۰	نیتريت	۰/۲۱۳
نیتروژن کل	۲۳/۰۰۰	آمونیم (NH ₄ ⁺)	۹/۸۸۰
نیترات	۰/۱۸۳	فل	۰/۵۳۵
فسفات	۰/۱۷۶	BOD ^b	۲۵/۵۰۰
COD (گلوکز) ^a	۴۲۶/۰۰۰		
pH (متوسط)	۸/۵۰۰		

(a) گلوکز جهت رساندن COD به مقدار مورد نظر (۴۲۶ میلی گرم در لیتر)

(b) BOD حاصل از گلوکز و دیگر مواد

COD: Chemical oxygen demand
BOD: Biochemical oxygen demand

یافته‌ها

نمودارهای شماره ۱ تا ۳ تجزیه فتوکاتالستی لیگنین از فاضلاب مصنوعی صنعت چوب و کاغذ را در غلظت‌های مختلف نانو (۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۴۰ گرم)، pHها (۱۰، ۷ و ۳) و زمان‌های مختلف (۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه) نشان می‌دهد، که در هر یک از نمودارها pH متغیر ثابت می‌باشد. همان‌طور که در این نمودارها مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت از ۰/۱۵ به ۰/۳۰ گرم در لیتر، درصد حذف افزایش می‌یابد.

آزمایش‌ها بر اساس روش توصیه شده در کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب انجام شد (۳۲). جذب لیگنین با استفاده از روش اسپکتروفتومتری UV/Vis (BioWaveII- Biochrom Ltd, Cambridge) (UV/Visible) در ۲۸۰ نانومتر صورت گرفت (۳۳). بخش جدانشدنی کربن آلی با استفاده از TOC متر (Total organic carbon) (TOC-L shimadzu. Japan) اندازه‌گیری شد.

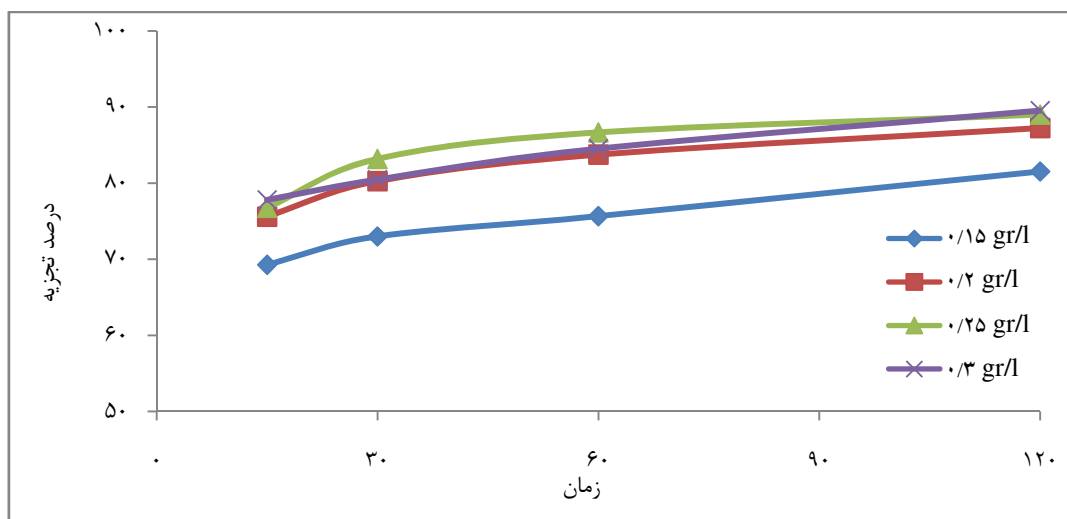
درصد تجزیه به صورت زیر محاسبه می‌شود:

$$\text{تجزیه (\%)} = 100 \times \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right)$$

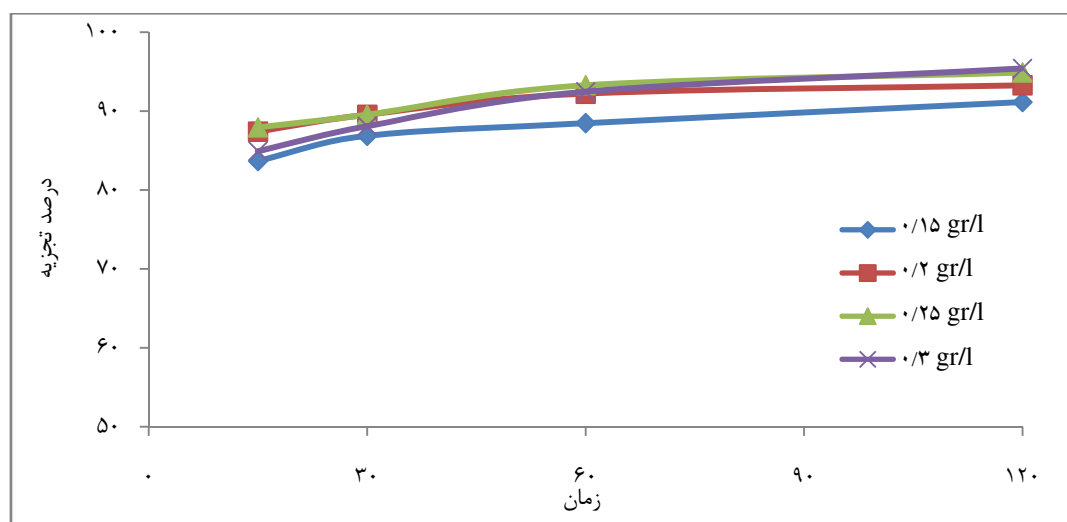
که C_0 غلظت اولیه لیگنین و C غلظت لیگنین بعد از پرتوتابی است.

جدول شماره ۱، ترکیب پساب فاضلاب یک صنعت چوب و کاغذ در غرب کشور ترکیه می‌باشد (۱۷).

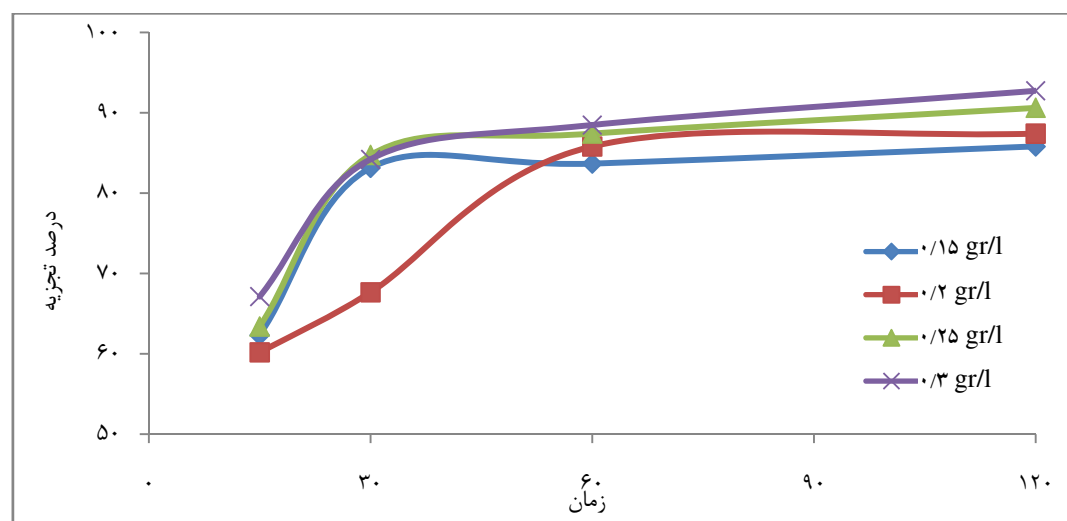
برای ترسیم نمودارها و تجزیه تحلیل آماری نتایج از نرم‌افزارهای Excel ۲۰۰۷ و SPSS نسخه ۱۶ و آزمون برازش رگرسیونی استفاده شد. تعداد نمونه بر اساس روش فاکتوریل برآورد شد. با توجه به وجود ۳ سطح pH (۱۰، ۷ و ۳)، ۴ سطح زمان ماند (۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه) و ۴ سطح غلظت TiO₂ (۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۴۰ گرم)، تعداد ۴۸ نمونه در حضور لامپ UV به دست آمد. در حضور نور خورشید، با وجود ۳ سطح pH (۱۰، ۷ و ۳) و ۴ سطح غلظت TiO₂ داپ شده (۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۴۰ گرم) تعداد ۱۲ نمونه و بدون



نمودار شماره ۱: تأثیر غلظت نانو ذره داپ شده روی تجزیه لیگنین به وسیله TiO₂ داپ شده با آهن در حضور UV (Ultra violet) و pH = 10



نمودار شماره ۲: تأثیر غلظت نانو ذره داپ شده روی تجزیه لیگنین به وسیله TiO₂ داپ شده با آهن در حضور UV (Ultra violet) و pH = 7



نمودار شماره ۳: تأثیر غلظت نانو ذره داپ شده روی تجزیه لیگنین به وسیله TiO₂ داپ شده با آهن در حضور UV (Ultra violet) و pH = 3

تجزیه فتوکاتالیستی و فتولیزی لیگنین

طبق نمودار شماره ۴ در حضور UV، نبود TiO_2 داپ شده، pHها (۱۰، ۷ و ۳) و زمان‌های مختلف (۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه) درصد تجزیه بسیار پایین می‌باشد و بالاترین درصد حذف ۲۶/۰۲ درصد در زمان ماند ۱۲۰ دقیقه می‌باشد؛ در حالی که با اضافه نمودن نانوذره در pH مناسب، حذف ۹۵/۴ درصدی (نمودار شماره ۵) مشاهده می‌شود.

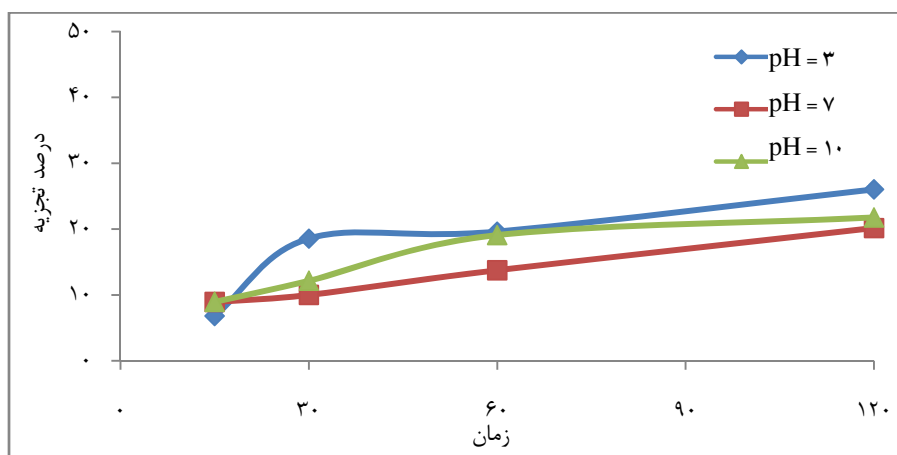
تأثیر زیادی روی میزان تجزیه دارد و بیشترین میزان حذف مربوط به $\text{pH} = 7$ و غلظت ۰/۳ میلی گرم در لیتر (۸۷/۴ درصد) می‌باشد. در $\text{pH} = 10$ در تابش نور خورشید (برعکس زمان حضور UV) به دلیل این که تولید رادیکال هیدروکسیل در حدی نیست که با هم واکنش دهند و همدیگر را خنثی کنند، راندمان تجزیه در حد بالایی قرار دارد؛ به طوری که ۸۳/۶۶ درصد حذف مشاهده می‌شود.

تجزیه در حضور نور خورشید

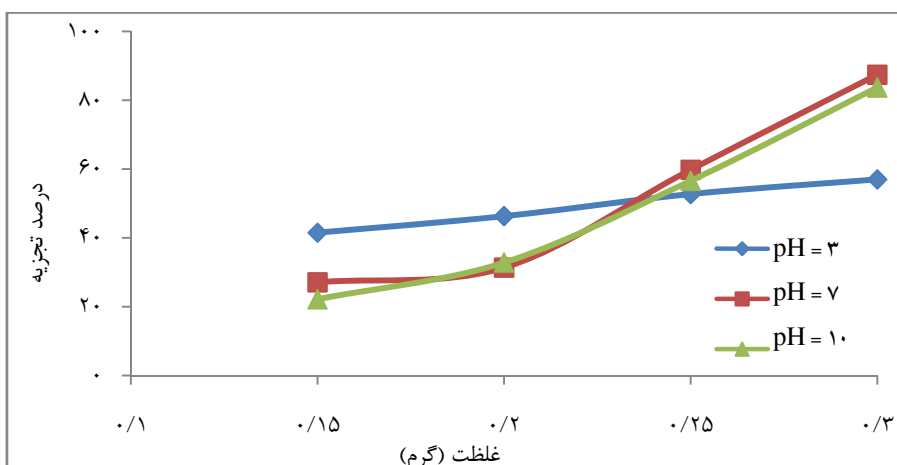
همان‌طور که در نمودار شماره ۵ مشاهده می‌کنیم، غلظت نانوذره، تأثیر زیادی روی میزان تجزیه در حضور نور خورشید دارد؛ به طوری که در غلظت‌های ۰/۲۵ و ۰/۳۰ گرم در لیتر به صورت خطی افزایش می‌یابد. طبق این نمودار، همچنین pH

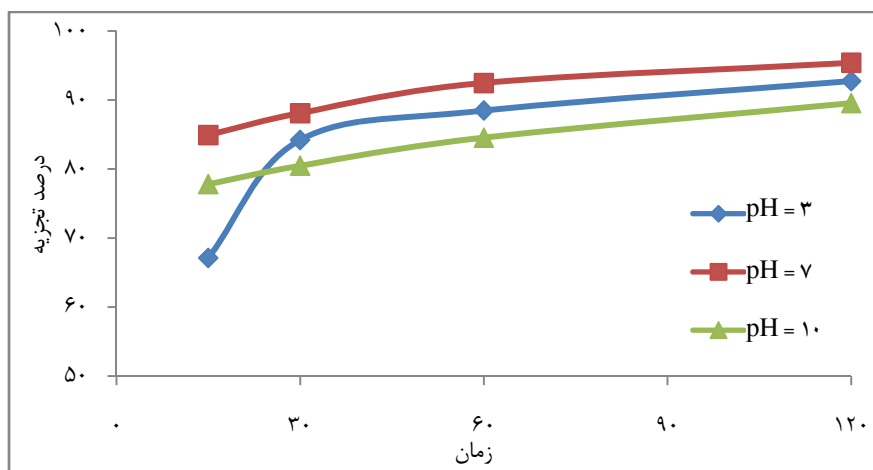
تأثیر pH روی میزان تجزیه لیگنین

همان‌طور که در نمودارهای شماره ۱ تا ۳ و ۶ مشاهده می‌شود، بهترین pH جهت تجزیه لیگنین ۷ می‌باشد که در غلظت ۰/۳۰ گرم در لیتر حذف ۹۵/۴ درصدی دارد و کمترین حذف مربوط به $\text{pH} = 10$ می‌باشد.

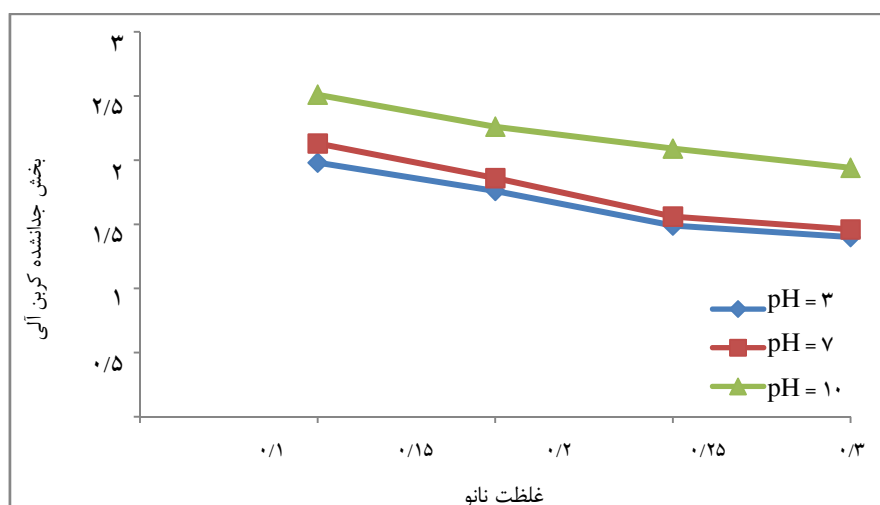


نمودار شماره ۴: تأثیر pH روی تجزیه لیگنین در حضور اشعه UV (Ultra violet) بدون نانوذره

نمودار شماره ۵: تجزیه لیگنین به وسیله TiO_2 داپ شده با آهن در حضور نور خورشید، pHهای مختلف و زمان ۴ ساعت



نمودار شماره ۶: تأثیر pH روی تجزیه لیگنین در غلظت ثابت ۰/۳۰ گرم در لیتر



نمودار شماره ۷: تأثیر غلظت نانوی مصرفی روی بخش جدانشده کربن آلی در pHهای مختلف

که این شیب خط با استفاده از معادله $y = mx + b$ واکشن درجه اول بودن فرایند را نشان می‌دهد
 $(y = \ln C_t, m = -k, x = t, b = \ln C_0)$.

طبق جدول شماره ۲، ثابت سرعت واکنش (k) در حالتی که غلظت‌های مختلف نانوی داپ شده با آهن اضافه گردد، به طور قابل ملاحظه‌ای بالاتر از حالتی است که UV به تنهایی عمل تجزیه را انجام می‌دهد. همچنین با افزایش غلظت نانو سرعت واکنش افزایش پیدا می‌کند.

ثابت سرعت‌های به دست آمده از جدول شماره ۲ برای pHها و غلظت‌های مختلف در نمودار شماره ۸ ترسیم شد که نشان می‌دهد سرعت تجزیه با افزایش غلظت افزایش می‌یابد. همچنین با کاهش pH سرعت واکنش افزایش می‌یابد.

بخش جدانشدنی کربن آلی در pHهای ۳، ۷ و ۱۰ مربوط به غلظت‌های (۰/۱۵، ۰/۲۰، ۰/۲۵ و ۰/۳۰ گرم) در زمان ثابت ۶۰ دقیقه در نمودار شماره ۷ نشان داده شده است. کمترین مقدار باقی‌مانده مربوط به غلظت ۰/۳۰ گرم و pH برابر ۷ می‌باشد.

سینتیک‌های فرایند

سرعت تجزیه لیگنین و دیگر مواد آلی می‌تواند به صورت مدل سینتیک شبه درجه اول به صورت زیر بیان شود (۱۷).

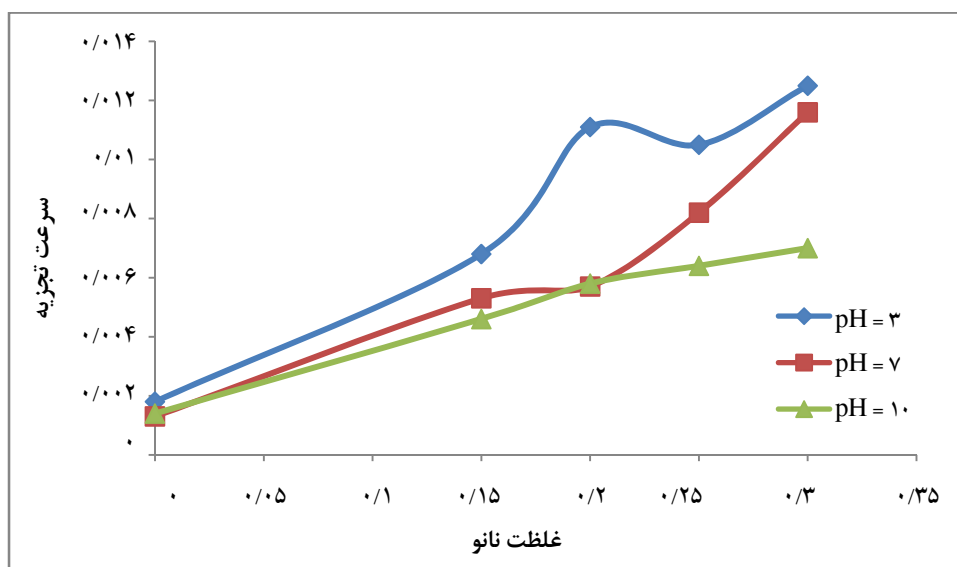
$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -kt \quad \text{معادله ۱:}$$

که در این فرمول C_0 ، غلظت در زمان صفر و C_t ، غلظت در زمان t بر حسب میلی گرم در لیتر می‌باشد. شیب نمودار $\ln C_t$ در مقابل زمان، مقدار ثابت سرعت (k) را به ما می‌دهد

جدول شماره ۲: پارامترهای k و R^2 برای سینتیک‌های فرایند در pHهای مختلف در حضور UV (Ultra violet) بعد از زمان ماند ۱۲۰ دقیقه (min^{-1})

غلظت	pH		۳		۷		۱۰	
	R^2	$(\text{min}^{-1}) K$	R^2	$(\text{min}^{-1}) K$	R^2	$(\text{min}^{-1}) K$	R^2	$(\text{min}^{-1}) K$
۰/۱۵ (گرم در لیتر)	۰/۰۰۶۸	۰/۵۱۵۹	۰/۰۰۵۳	۰/۹۴۲۴	۰/۰۰۴۶	۰/۹۸۶۹		
۰/۲۰ (گرم در لیتر)	۰/۰۱۱۱	۰/۷۹۴	۰/۰۰۵۷	۰/۸۷۶۲	۰/۰۰۵۸	۰/۹۳۷۷		
۰/۲۵ (گرم در لیتر)	۰/۰۱۰۵	۰/۶۹۰۲	۰/۰۰۸۲	۰/۹۲۸۴	۰/۰۰۶۴	۰/۸۴۷۲		
۰/۳۰ (گرم در لیتر)	۰/۰۱۲۵	۰/۸۳۸۹	۰/۰۱۱۶	۰/۹۹۲۴	۰/۰۰۷۰	۰/۹۵۲۳		
UV بدون نانو	۰/۰۰۱۸	۰/۷۷۷۲	۰/۰۰۱۳	۰/۹۹۷۴	۰/۰۰۱۴	۰/۸۷۳۳		

UV: Ultra violet



نمودار شماره ۸: تغییر سرعت تجزیه لیگنین در حضور UV (Ultra violet) و غلظت‌های مختلف نانوذره داپ شده

بحث

۱۵ و ۳۰ دقیقه با استفاده از TiO_2 داپ شده در حضور UV می‌باشد که می‌تواند به علت یون فلزی Fe^{3+} باشد (۲۵) و موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیست شود که نتایج بررسی Ma و همکاران نیز ثابت کرد که ذرات TiO_2 داپ شده با پلاتین واکنش جفت حفره الکترون-الکترون را سرعت می‌بخشند و بنابراین غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل را روی سطح کاتالیست و تجزیه فتوکاتالیستی لیگنین را افزایش می‌دهند (۳۵). همان‌طور که در نمودار شماره ۵ نشان داده شده است، درصد حذف در ناحیه نور مرئی نیز افزایش می‌یابد و همچنین یون‌های Fe^{3+} می‌توانند در شبکه TiO_2 یک دام سطحی برای الکترون‌ها و حفرات به وجود آمده از تابش ایجاد نمایند و در نتیجه، با کاهش ترکیب مجدد الکترون‌ها و حفرات تولید شده، بازدهی کوانتایی و فعالیت فتوکاتالیستی را افزایش دهند. در

طبق نمودارهای شماره ۱ تا ۳ در غلظت ۰/۱۵ گرم در لیتر میزان حذف کمتر و با افزایش غلظت و نزدیک شدن به غلظت ۰/۳۰ گرم در لیتر میزان حذف ثابت می‌شود. در مطالعه Chang و همکاران با استفاده از فرایند UV/TiO_2 نیز با افزایش غلظت نانوی مورد استفاده، میزان حذف افزایش یافت (۳۴). در همه pHها با افزایش زمان ماند از ۱۵ به ۱۲۰ دقیقه، درصد حذف افزایش یافت و بعد از ۶۰ دقیقه میزان حذف تا حدودی ثابت ماند. در مقایسه با دیگر تحقیقات مانند Kansal و همکاران (۵) و همچنین Karaoglu و Ugurlu (۱۷) روی حذف لیگنین با استفاده از روش نانوفتوکاتالیستی، در زمان‌های ماند پایین درصد حذف کمی داشتند؛ در حالی که نتایج این تحقیق نشان دهنده حذف بسیار بالای لیگنین در زمان‌های ماند

این تحقیق بیشترین میزان نانوی مورد استفاده ۰/۳۰ گرم در لیتر با راندمان ۹۵ درصد حذف بود؛ در حالی که در بررسی Chang و همکاران بیشترین راندمان نزدیک به ۸۵ درصد و مربوط به غلظت ۱۰ گرم در لیتر (۳۴) بود.

همچنین در مطالعه Kumar و همکاران (۲۹) و نیز Kansal و همکاران (۵) نانوی بیشتر و راندمان کمتر نسبت به بررسی حاضر مشاهده شد که علت آن داپ کردن نانوذره می باشد. در بررسی Ma و همکاران نیز داپ کردن با پلاتین باعث کاهش نانوی مصرفی شد (۳۵).

مقایسه تأثیر pH روی تجزیه لیگنین در حضور اشعه UV بدون نانو (نمودار شماره ۴) با حالت دوم (در حضور نانو و تصاویر شماره ۱ تا ۳) نشان دهنده جذب ضعیف نور UV به وسیله لیگنین می باشد (۵). در حضور UV بیشترین مقدار حذف مربوط به pH = ۳ می باشد. در pH اسیدی، مقدار یون هیدروژن بیشتر بود که نقش مهمی در تشکیل رادیکال های H⁰ و OH⁰ دارد؛ که در مطالعه انجام شده توسط Guo و همکاران در سال ۲۰۰۶ نیز اثبات شد (۳۶).

طبق نمودار شماره ۶ کمترین حذف مربوط به pH = ۱۰ می باشد که دلیل آن می تواند بالا بودن غلظت هیدروکسیل در

محیط قلیایی باشد. چون افزایش بیش از حد غلظت هیدروکسیل خود می تواند به عنوان مانعی در مقابل نفوذ نور بر سطح TiO₂ باشد. علاوه بر این، pH بالا باعث تشکیل یون های کربنات می شود که رباینده مؤثر رادیکال های هیدروکسیل است و می تواند سرعت تجزیه را کاهش دهد (۳۷).

تجزیه فتوکاتالیستی لیگنین تحت شرایط واکنشی مختلف برای یافتن اثر pH، زمان های ماند و مقدار نانوی مصرفی مورد بررسی قرار گرفت. میزان حذف با افزایش زمان ماند و غلظت نانو افزایش نشان داد. تابش UV به تنهایی در حذف لیگنین مؤثر نمی باشد. در حالی که اضافه کردن TiO₂ داپ شده با آهن به عنوان کاتالیست، کارایی تجزیه لیگنین را بالا برد؛ به طوری که میزان حذف در ناحیه نور مرئی و در حضور نور خورشید به طور قابل توجهی بالا بود که نشان دهنده نقش مؤثر داپ کردن نانو می باشد. همچنین با افزایش غلظت نانوی داپ شده، سرعت واکنش افزایش می یابد. بنابراین با توجه به نتایج این تحقیق، فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوی داپ شده به علت مقدار کم نانوی مصرفی، انرژی مصرفی پایین، سرعت واکنش بالا و راندمان بسیار بالا، می تواند به عنوان یک جایگزین مناسب برای حذف لیگنین از صنایع چوب و کاغذ مورد استفاده قرار گیرد.

References

- Mirshokraie SA, Abdulkhani A, Karimi A. Chemical structure elucidation of milled wood lignin and cellulytic lignin from Poplar. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research 2008; 23(2): 102-22. (Persian).
- Roushenasan J, Dehghani Firouzabadi M, Dahmarde Ghaleh No M, Sharifi S. Lignin dissolution at pulping process of wheat straw. Iranian Journal of Wood and Paper Science Research 2010; 25(2): 302-8. (Persian).
- Ugurlu M, Gurses A, Dogar C, Yalcin M. The removal of lignin and phenol from paper mill effluents by electrocoagulation. J Environ Manage 2008; 87(3): 420-8.
- Lanzalunga, Bietti M. Photo- and radiation chemical induced degradation of lignin model compounds. J Photochem Photobiol B 2000; 56(2-3): 85-108.
- Kansal SK, Singh M, Sud D. Studies on TiO₂/ZnO photocatalysed degradation of lignin. J Hazard Mater 2008; 153(1-2): 412-7.
- Lu F, Ralph J. The DFRC Method for Lignin Analysis. Part 3. NMR Studies. Journal of Wood Chemistry and Technology 1998; 18(2): 219-33.
- Ugurlu M, Gurses A, Yalcin M, Dogar C. Removal of Phenolic and Lignin Compounds from Bleached Kraft Mill Effluent by Fly Ash and Sepiolite. Adsorption 2005; 11(1): 87-97.
- Yeber MC, Rodriguez J, Freer J, Baeza J, Duran N, Mansilla HD. Advanced oxidation of a pulp mill bleaching wastewater. Chemosphere 1999; 39(10): 1679-88.
- Pokhrel D, Viraraghavan T. Treatment of pulp and paper mill wastewater--a review. Sci Total Environ 2004; 333(1-3): 37-58.
- Sumathi S, Hung YT. Treatment of pulp and paper mill wastes. In: Wang LK, Hung YT, Lo HH, Yapijakis C, Editors. Waste Treatment in the Process Industries. New York, NY: CRC Press; 2005. p. 453-97.
- Thompson G, Swain J, Kay M, Forster CF. The treatment of pulp and paper mill effluent: a review. Bioresour Technol 2001; 77(3): 275-86.
- Ghaly MY, Jamil TS, El-Seesy IE, Souaya ER, Nasr RA. Treatment of highly polluted paper mill

- wastewater by solar photocatalytic oxidation with synthesized nano TiO₂. Chemical Engineering Journal 2011; 168(1): 446-54.
13. Akpan UG, Hameed BH. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. J Hazard Mater 2009; 170(2-3): 520-9.
 14. Yuan R, Guan R, Liu P, Zheng J. Photocatalytic treatment of wastewater from paper mill by TiO₂ loaded on activated carbon fibers. Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects 2007; 293(1): 80-6.
 15. Amat AM, Arques A, Lopez F, Miranda MA. Solar photo-catalysis to remove paper mill wastewater pollutants. Solar Energy 2005; 79(4): 393-401.
 16. Kansal SK, Singh M, Sud D. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts. J Hazard Mater 2007; 141(3): 581-90.
 17. Ugurlu M, Karaoglu MH. Removal of AOX, total nitrogen and chlorinated lignin from bleached Kraft mill effluents by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as photocatalyst. Environ Sci Pollut Res Int 2009; 16(3): 265-73.
 18. Guettaï N, Amar HA. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study. Desalination 2005; 185(1-3): 427-37.
 19. Guettaï N, Amar HA. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study. Desalination 2005; 185(1-3): 439-48.
 20. Mesgari 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. Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc 2012; 92: 148-53.
 21. Liu G, Zhang X, Xu Y, Niu X, Zheng L, Ding X. The preparation of Zn²⁺-doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel and solid phase reaction methods respectively and their photocatalytic activities. Chemosphere 2005; 59(9): 1367-71.
 22. Mekprasart W, Pecharapa W. Synthesis and Characterization of Nitrogen-Doped TiO₂ and Its Photocatalytic Activity Enhancement under Visible Light. Energy Procedia 2011; 9: 509-14.
 23. Zhou M, Yu J, Cheng B. Effects of Fe-doping on the photocatalytic activity of mesoporous TiO₂ powders prepared by an ultrasonic method. J Hazard Mater 2006; 137(3): 1838-47.
 24. Sun L, Li J, Wang CL, Li SF, Chena HB, Lin CJ. An electrochemical strategy of doping Fe³⁺ into TiO₂ nanotube array films for enhancement in photocatalytic activity. Solar Energy Materials and Solar Cells 2009; 93(10): 1875-80.
 25. Zhu J, Zheng W, He B, Zhang J, Anpo M. Characterization of Fe-TiO₂ photocatalysts synthesized by hydrothermal method and their photocatalytic reactivity for photodegradation of XRG dye diluted in water. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 2004; 216(1): 35-43.
 26. Liu S, Chen Y. Enhanced photocatalytic activity of TiO₂ powders doped by Fe unevenly. Catalysis Communications 2009; 10(6): 894-9.
 27. Koichi K, Yuichi S, Shigeo N, Akira F. Photodecomposition of kraft lignin catalyzed by titanium dioxide. Bulletin of the Chemical Society of Japan 1989; 62(11): 3433-6.
 28. Tanaka K, Calanag RC, Hisanaga T. Photocatalyzed degradation of lignin on TiO₂. Journal of Molecular Catalysis A Chemical 1999; 138(2): 287-94.
 29. Kumar P, Kumar S, Bhardwaj NK, Choudhary AK. Advanced oxidation of pulp and paper industry effluent. Proceedings of the 2011 International Conference on Environmental and Agriculture Engineering (ICEAE 2011); 2011 Jul 29-31; Chengdu, China; 2011.
 30. Wong DW. Structure and action mechanism of ligninolytic enzymes. Appl Biochem Biotechnol 2009; 157(2): 174-209.
 31. Christian V, Shrivastava R, Modi Ha, Vyas BR. Physiology and biochemistry of lignin degradation by white-rot fungi. Journal of Tissue Research 2004; 4(1): 165-78.
 32. Eaton AD, Franson MA, American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water & Wastewater. Washington, DC: American Public Health Association; 2005.
 33. Lara MA, Rodriguez-Malaver AJ, Rojas OJ, Holmquist O, Gonzalez AM, Bullon J, et al. Blackliquor lignin biodegradation by *Trametes elegans*. International Biodeterioration & Biodegradation 2003; 52: 167-73.
 34. Chang CN, Ma YS, Fang GC, Chao AC, Tsai MC, Sung HF. Decolorizing of lignin wastewater using the photochemical UV/TiO₂ process. Chemosphere 2004; 56(10): 1011-7.
 35. Ma YS, Chang CN, Chiang YP, Sung HF, Chao AC. Photocatalytic degradation of lignin using Pt/TiO₂ as the catalyst. Chemosphere 2008; 71(5): 998-1004.
 36. Guo Z, Ma R, Li G. Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater. Chemical Engineering Journal 2006; 119(1): 55-9.
 37. Kashif N, Ouyang F. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂. J Environ Sci (China) 2009; 21(4): 527-33.