

بررسی اثر فتوکاتالیستی نانو ذرات اکسید روی تثبیت شده روی شیشه در حذف مواد آلی طبیعی از محلول‌های آبی

مریم السادات منصوری^{۱*}، حاتم گودینی^۲، قدرت اله شمس خرم آبادی^۳

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۲/۲۶ تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۳/۲۷

چکیده

زمینه و هدف: مواد آلی طبیعی از پیش‌سازهای اصلی محصولات جانبی گندزدایی هستند. با توجه به این که روش‌های معمول گندزدایی قادر به تامین استاندارد ترکیبات جانبی گندزدایی نیست، از روش‌های نوینی نظیر اکسیداسیون فتوکاتالیستی با استفاده از UV/ZnO برای حذف این ترکیبات استفاده می‌شود. هدف از این مطالعه بررسی اثر فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی بر حذف مواد آلی طبیعی از محلول‌های آبی است. روش بررسی: این مطالعه یک مطالعه تجربی است که با استفاده از یک راکتور ناپیوسته در مقیاس آزمایشگاهی انجام شده است. این راکتور به حجم $1L$ بوده و روی آن با لامپ UV پوشانده و از پمپ پرستالتیک جهت اختلاط کامل استفاده شده است. در این تحقیق از اسید هیومیک بعنوان شاخص مواد آلی طبیعی استفاده گردیده است. تغییرات غلظت اسید هیومیک با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج $254nm$ تعیین شد. پارامترهای غلظت اولیه اسید هیومیک، زمان تماس، pH و شدت تابش لامپ UV در فرایند حذف اسید هیومیک مورد بررسی قرار گرفته است.

یافته‌ها: حذف بهینه اسید هیومیک با استفاده از نانوذرات تثبیت شده روی تحت تابش اشعه ماورابنفش با شدت تابش $3950 \mu w/Cm^2$ در زمان $120min$ ، pH برابر با ۳، غلظت اولیه $2 mg/L$ (۱۰۰٪ حذف) حاصل شد. نتیجه‌گیری: این تحقیق نشان داد که کارایی سیستم فتوکاتالیستی با افزایش زمان و شدت تابش افزایش و با افزایش غلظت اولیه و pH کاهش می‌یابد. بنابراین استفاده از فرایند پاک و بدون باقیمانده فتوکاتالیستی UV/ZnO یک روش کارآمد در حذف مواد آلی طبیعی است.

واژگان کلیدی: مواد آلی طبیعی، اسید هیومیک، محصولات جانبی گندزدایی، اکسیداسیون فتوکاتالیستی

۱- (نویسنده مسئول): دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی لرستان

mary.mansoury@gmail.com

۲- دکتری بهداشت محیط، دانشیار، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی لرستان

۳- دکترای بهداشت محیط، دانشیار، گروه بهداشت محیط، دانشکده بهداشت و تغذیه، دانشگاه علوم پزشکی لرستان

مقدمه

مواد آلی طبیعی موجود در منابع آبی مشکلات زیادی به ویژه در تصفیه متداول آب ایجاد می‌کند. از جمله اختلال در عملکرد فرایندهای اکسیداسیون، انعقاد و جذب و مهمترین اثر این ترکیبات واکنش کلر با این ترکیبات و ایجاد محصولات جانبی کلرزنی است (۱-۳). مواد آلی طبیعی مخلوطی از مواد آلی شامل اسید هیومیک، اسید فولویک، اسید هیدروفیلیک، پروتئین، لیپید، هیدروکربن و اسیدهای آمینه است. ترکیبات هیومیکی از مهمترین مواد آلی طبیعی محسوب می‌شوند (۳). مطالعات انجام شده بر روی آب‌های گندزدایی شده با کلر مشخص می‌کند. در اثر واکنش کلر با مواد آلی موجود در آب، محصولات جانبی گندزدایی تولید می‌شود (۴،۵). عمده‌ترین این ترکیبات، تری‌هالومتان‌ها (THM) و هالواستیک‌اسیدها (HAA) هستند. این ترکیبات سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا هستند (۸-۶).

جهت حذف مواد آلی از روش‌هایی چون کوآگولاسیون، جذب توسط کربن فعال، تعویض یون، الکترولیز، فیلتراسیون، تجزیه بیولوژیکی، از ناسیون و غیره استفاده می‌شود که هر کدام دارای معایبی است (۹-۱۵).

با توجه به اینکه بیشتر فرایندهای متداول تصفیه آب قادر به تامین حداقل DOC (کربن آلی محلول) نیست، لذا در سال‌های اخیر روش‌های نوینی از جمله اکسیداسیون پیشرفته (AOP) مورد توجه قرار گرفته است. در فرایند اکسیداسیون پیشرفته با استفاده از تولید رادیکال هیدروکسیل (OH^0) ترکیباتی که توسط اکسیدکننده‌های متداول اکسید نمی‌شوند، از بین می‌روند. رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط‌های آبی با استفاده از H_2O_2 ، UV/TiO_2 ، UV/ZnO ، UV/H_2O_2 و سایر روش‌ها تولید می‌شود (۱۶). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بخصوص فتوکاتالیستی، مزایای زیادی نسبت به فرایندهای تصفیه متداول دارند. AOP باعث کاهش لجن تولیدی شده و حذف DOC را افزایش می‌دهد (۱۷،۱۸).

در اکسیداسیون پیشرفته با فناوری فتوکاتالیستی، از یک نیمه هادی نظیر ZnO برای برانگیختگی نوری الکترون‌های مدار ظرفیت به مدار هدایت تحت تاثیر اشعه UV استفاده می‌شود.

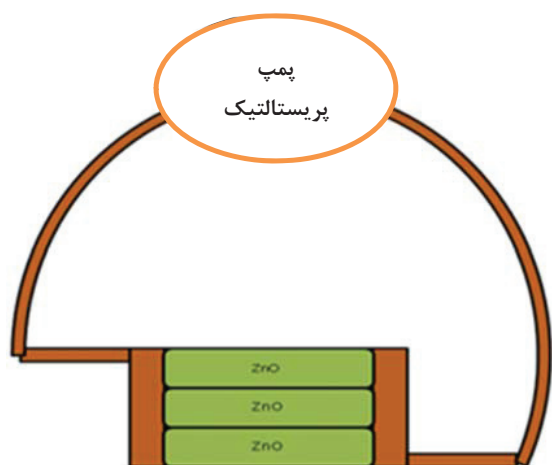
این الکترون‌های برانگیخته منتقل شده به مدار هدایت به همراه حفره‌های مثبت ایجاد شده در مدار ظرفیت کاتالیست، به منظور تولید رادیکال هیدروکسیل مورد استفاده قرار می‌گیرند (۱۹-۲۲).

در سال ۲۰۱۲ Asgari و همکاران با استفاده از ازن‌زنی کاتالیزوری با کربن فعال اسید هیومیک را با ۹۵٪ راندمان حذف کردند (۲۳). در سال ۲۰۱۱ Godini و همکاران با استفاده از کربن فعال پوشش داده شده توسط آهن، حذف اسید هیومیک از آب را بررسی کردند (۲۴). در سال ۲۰۱۳ Mori و همکاران تجزیه نوری اسید هیومیک و مواد آلی طبیعی را با استفاده از فیلتر سرامیکی پوشش داده شده با دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) و پتانسیل تشکیل ترکیبات جانبی گندزدایی بررسی کردند و نتیجه گرفتند که میزان تشکیل محصولات جانبی گندزدایی بطور چشمگیری به حذف TOC و جذب UV_{254} در محلول بستگی دارد (۲۵). در سال ۲۰۱۲ Penru و همکاران تاثیر شوری بر تجزیه اسید هیومیک را توسط UV و UV/H_2O_2 بررسی کردند. نتایج نشان داد که pH بالا و افزایش دوز H_2O_2 حذف اسید هیومیک را افزایش داد. در حضور یون کلرید تجزیه اسید هیومیک هم کاهش یافت (۲۶). در این مطالعه از ZnO برای حذف فتوکاتالیستی مواد آلی طبیعی استفاده شده است که قابلیت بالاتری در جذب طیف وسیعی از امواج الکترومغناطیسی و در تولید الکترون نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم دارد (۲۷).

هدف از این مطالعه بررسی اثر فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی شیشه بر حذف مواد آلی طبیعی از محلول‌های آبی است. در مطالعه حاضر نیازی به افزودن مواد شیمیایی به آب نیست بنابراین لجنی تولید نخواهد شد. همچنین با تثبیت نانو ذرات ZnO روی شیشه، نیازی به فیلتراسیون اضافی برای حذف کاتالیست‌های معلق نیست.

مواد و روش‌ها

این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفت. در این مطالعه تجزیه فتوکاتالیستی مواد آلی طبیعی (NOM) با نانوذرات



شکل ۱- شماتیک راکتور

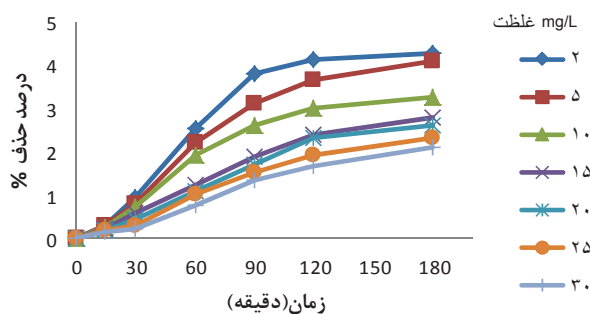
کارایی سیستم نانوفتوکاتالیستی UV/ZnO در حذف NOM با بررسی متغیرهایی از قبیل تاثیر پرتو فرابنفش و کاتالیزور ZnO هر کدام به تنهایی، غلظت اولیه اسید هیومیک و مدت زمان پرتو دهی، شدت تابش و pH در حذف مواد آلی طبیعی حاصل گردید. در این آزمایش غلظت‌های ۲mg/L تا ۳۰mg/L، pHهای ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱ و شدت تابش‌های ۲۰۳۰، ۲۸۴۰، ۳۷۲۰، ۳۵۷۰ و ۳۹۵۰ $\mu\text{w}/\text{cm}^2$ و زمان‌های ۱۵min تا ۱۸۰min بررسی شدند. آزمایش برای هر نمونه سه بار تکرار شد و در نهایت میانگین‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS و آنالیز واریانس یک طرفه مقایسه گردید. نمودارها توسط نرم‌افزار Excel رسم شد.

یافته‌ها

نتایج آزمون‌های XRD, SEM, TEM در شکل‌های ۲ تا ۴ آورده شده است. طیف XRD که در شکل ۲ آورده شده است نشان می‌دهد که فاز بلوری هگزاگونال است (Wurtzite) و هیچ ناخالصی ندارد. پیک‌های تیز نشان‌دهنده تبلور خوب نانوذرات ZnO است. صفحات کریستالوگرافی انعکاس بر روی تصویر نشان داده شده‌اند. تصویر SEM و TEM نیز که در شکل ۳ و ۴ آمده است، بطور واضح تشکیل نانوذرات ZnO کروی را نشان می‌دهد که در کنار هم تجمع یافته‌اند.

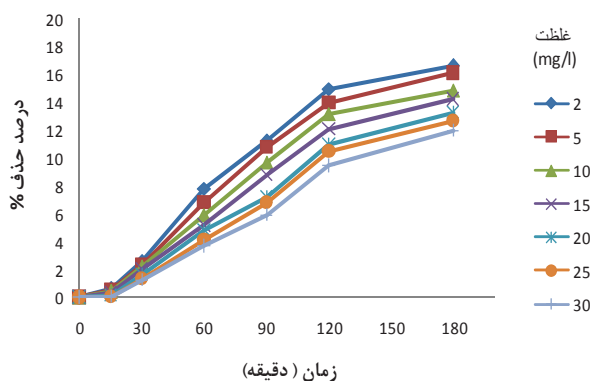
اکسیدروی تثبیت شده روی شیشه و پرتو فرابنفش (UV) در یک راکتور جریان ناپیوسته مکعبی (Batch) به حجم ۱۰۰۰ mL و نصب لامپ در راکتور صورت گرفت. معمولاً NOM توسط اندازه‌گیری کربن آلی کل (TOC) و جذب اشعه UV (UV_{254}) نشان داده می‌شود (۲۸). در این مطالعه برای اندازه‌گیری غلظت NOM از روش جذب اشعه UV (UV_{254}) (اسپکتروفتومتر UV/Visible مدل ۲۱۰۰-vis یونیکو آمریکا) استفاده شده است. سنجش غلظت NOM در نمونه‌های استاندارد و مجهول براساس کتاب استاندارد متد بخش‌های ۵۲۱۰ و ۵۳۱۰ انجام شده است (۲۸). متغیرهای مختلفی نظیر pH، زمان تماس، غلظت اولیه NOM و شدت اشعه UV بررسی شد. ترکیبات هیومیکی محلول به خصوص اسید هیومیک بیشترین سهم از مواد آلی طبیعی (NOM) را دارند، به همین علت اسید هیومیک شاخصی برای مواد آلی طبیعی است (۲۹، ۳۰). جهت انجام مطالعه ابتدا محلول ذخیره ۱۰۰۰ mg/L با استفاده از اسید هیومیک ساخت شرکت فلوکا سوئیس تهیه گردید (۲۸).

راکتور استفاده شده از جنس پلکسی گلاس است که جهت اختلاط کامل محلول به پمپ پرستالتیک (Heidolph pump drive 5001) متصل شد. نانوذرات اکسید روی مورد استفاده از شرکت نانو آمور (آمریکا) خریداری شد و با استفاده از تکنیک‌های پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مشخصات فیزیکی نانوذرات تعیین شد. پس از تعیین خصوصیات نانوذرات اکسید روی، سوسپانسیون ۳٪ از نانوذرات تهیه و روی همزن مغناطیسی بهم زده شد و بعد از آن از حمام اولتراسونیک تحت اثر امواج ماوراصوت استفاده شد. سپس ۵ mL روی شیشه پخش شده و در دمای 40°C در فور گذاشته شد و پس از آن به مدت ۱ h در دمای 110°C در فور قرار گرفتند. سپس به مدت ۱ h در دمای 450°C در کوره گذاشته شد. آزمایش SEM (میکروسکوپ الکترونی روبشی) بر روی نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی شیشه صورت گرفت (۳۱). شماتیک راکتور بصورت زیر است:



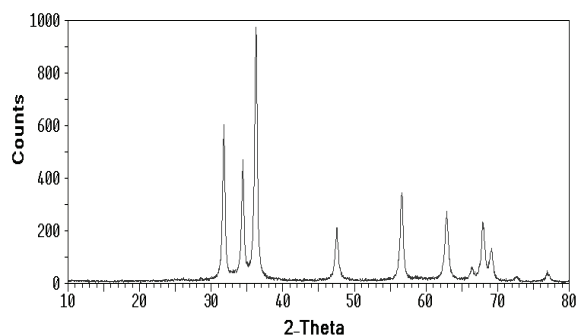
نمودار ۱- راندمان حذف اسید هیومیک توسط ZnO در pH خنثی

جهت تعیین نقش اشعه ماورا بنفش به تنهایی در حذف اسید هیومیک، از اشعه UV با شدت تابش $3950 \mu\text{w}/\text{cm}^2$ در زمان‌های مختلف و در غلظت‌های ۲ mg/L تا ۳۰ mg/L از اسید هیومیک در pH برابر با ۷ استفاده شد. نتایج حاصل از این آنالیز در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است.

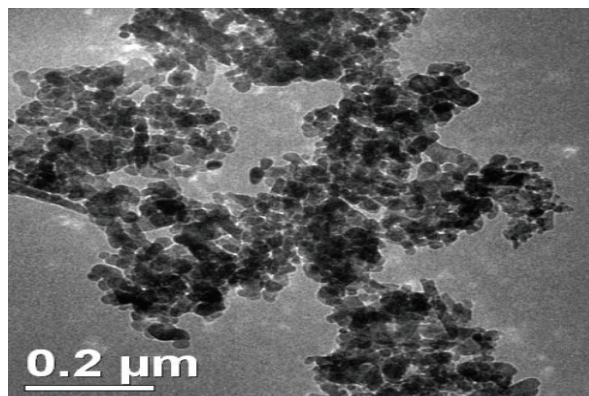


نمودار شماره ۲- راندمان حذف اسید هیومیک توسط اشعه UV با شدت پرتو دهی $3950 \mu\text{w}/\text{cm}^2$ و pH خنثی

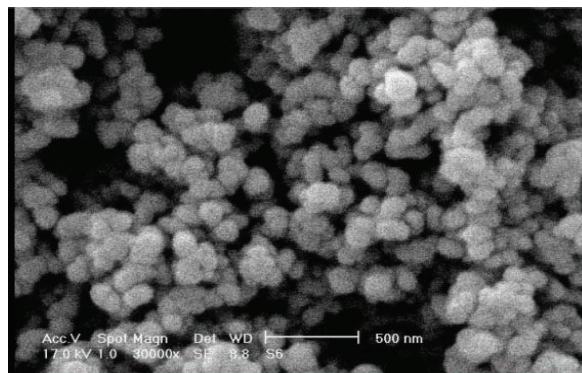
جهت تعیین تاثیر متغیرهای مختلف در حذف اسید هیومیک در سیستم فتوکاتالیستی UV/ZnO، ابتدا اثر غلظت اولیه اسید هیومیک و زمان پرتو دهی بررسی شد. در این بخش از مطالعه میزان حذف HA با غلظت‌های اولیه متفاوت از اسید هیومیک و در زمان‌های ۱۵ min تا ۱۸۰ min، pH برابر ۷، شدت پرتو دهی $3950 \mu\text{w}/\text{cm}^2$ انجام شد. نتایج حاصل از این آنالیزها در نمودار شماره ۳ نشان داده شده است.



شکل ۲- تکنیک‌های پرتو ایکس (XRD) نانوذرات اکسید روی

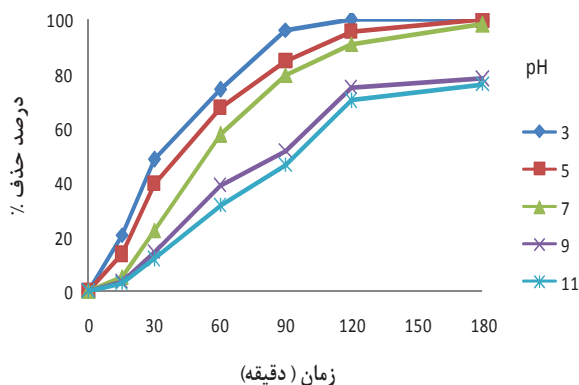


شکل ۳- عکس میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات اکسید روی

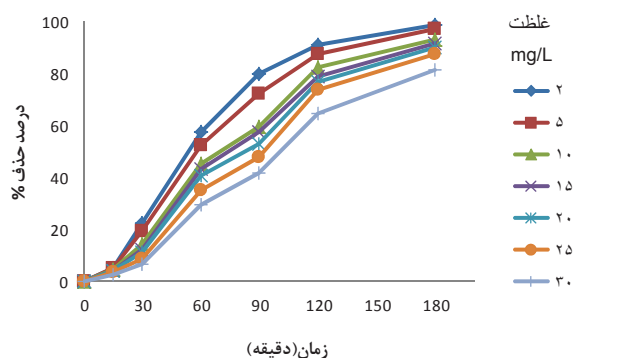


شکل ۴- عکس میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) از ZnO تثبیت شده روی شیشه (بزرگنمایی ۳۰۰۰۰)

برای تعیین اثر ZnO به تنهایی در حذف اسید هیومیک، غلظت‌های ۲ mg/L تا ۳۰ mg/L اسید هیومیک در زمان‌های مختلف در pH برابر با ۷ بررسی شد. نتایج حاصل از این آنالیز در نمودار شماره ۱ نشان داده شده است.



نمودار ۳- تاثیر غلظت اولیه اسید هیومیک و مدت زمان پرتودهی در حذف HA در pH خنثی، شدت پرتودهی $3950 \mu\text{w}/\text{cm}^2$ (در غلظت اولیه $2 \text{mg}/\text{L}$ و شدت پرتودهی $3950 \mu\text{w}/\text{cm}^2$)



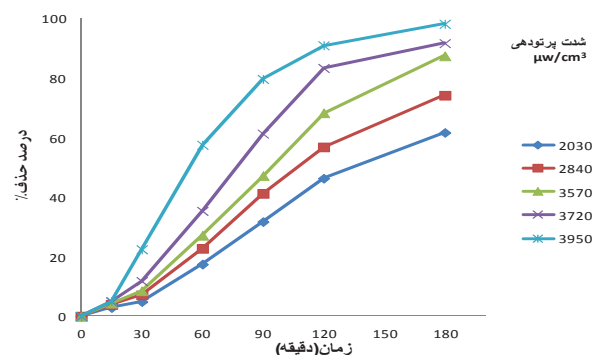
نمودار ۴- تاثیر غلظت اولیه اسید هیومیک و مدت زمان پرتودهی در حذف HA در pH خنثی، شدت پرتودهی $3950 \mu\text{w}/\text{cm}^2$

در مرحله بعد میزان تاثیر شدت تابش اشعه UV در فرایند UV/ZnO بر راندمان حذف اسید هیومیک تعیین گردید. این آزمایشات در ۵ سطح تابش $2030, 2840, 3570, 3720, 3950 \mu\text{w}/\text{cm}^2$ در زمان 180min ، pH برابر با ۷ و غلظت $2 \text{mg}/\text{L}$ انجام شد. نتایج حاصل از این آنالیز در نمودار شماره ۴ مشخص شده است.

در این تحقیق، جهت تعیین بهترین محدوده کارایی سیستم نانو فتوکاتالیستی UV/ZnO، غلظت اولیه مواد آلی طبیعی، pH، زمان در معرض تابش پرتو و شدت‌های مختلف لامپ در حالت ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نمودار شماره ۱، نتایج حاصل از اثر فتوکاتالیست ZnO به تنهایی در حذف اسید هیومیک گویای آن است که مقدار ثابت ZnO تثبیت شده روی شیشه به تنهایی در حذف اسید هیومیک کارآمد نیست و این مقدار اندک HA حذف شده در مقدار ثابت ZnO تثبیت شده روی شیشه، بدلیل جذب سطحی مولکول اسید هیومیک بر سطح کاتالیست تثبیت شده است که با افزایش زمان تماس، مقدار حذف اسید هیومیک، بدلیل جذب سطحی HA افزایش یافته است (۳۲). این نتایج با مطالعات Mori و همکاران، Kitis و همکاران و Mijin و همکاران مطابقت دارد (۲۵، ۳۳ و ۳۴). نتایج بدست آمده از تاثیر اشعه ماوراء بنفش به تنهایی در

بحث

در این تحقیق، جهت تعیین بهترین محدوده کارایی سیستم نانو فتوکاتالیستی UV/ZnO، غلظت اولیه مواد آلی طبیعی، pH، زمان در معرض تابش پرتو و شدت‌های مختلف لامپ در حالت ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نمودار شماره ۱، نتایج حاصل از اثر فتوکاتالیست ZnO به تنهایی در حذف اسید هیومیک گویای آن است که مقدار ثابت ZnO تثبیت شده روی شیشه به تنهایی در حذف اسید هیومیک کارآمد نیست و این مقدار اندک HA حذف شده در مقدار ثابت ZnO تثبیت شده روی شیشه، بدلیل جذب سطحی مولکول اسید هیومیک بر سطح کاتالیست تثبیت شده است که با افزایش زمان تماس، مقدار حذف اسید هیومیک، بدلیل جذب سطحی HA افزایش یافته است (۳۲). این نتایج با مطالعات Mori و همکاران، Kitis و همکاران و Mijin و همکاران مطابقت دارد (۲۵، ۳۳ و ۳۴). نتایج بدست آمده از تاثیر اشعه ماوراء بنفش به تنهایی در



نمودار ۴- تاثیر شدت تابش در حذف اسید هیومیک در فرایند UV/ZnO (در غلظت اولیه $2 \text{mg}/\text{L}$ ، pH خنثی) شدت پرتودهی $\mu\text{w}/\text{cm}^2$

در مرحله دیگر، تاثیر تغییرات pH در فرایند UV/ZnO بر راندمان حذف HA تعیین گردید. آزمایشات در ۵ سطح pH شامل ۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱ و در زمان‌های ۱۵ min تا 180min در غلظت $2 \text{mg}/\text{L}$ اسید هیومیک و شدت تابش $3950 \mu\text{w}/\text{cm}^2$ بررسی شد. نتایج حاصل از این آنالیزها در نمودار شماره ۵ نشان داده شده است.

راندمان حذف کاهش یافت (۳۹). نتایج حاصل با مطالعات Huang و همکاران کاملاً مطابقت دارد (۳۷). از نظر زمان پرتودهی نیز برخورد پرتو ماورابنفش با سطح کاتالیست ZnO موجب آزاد شدن جفت الکترون-حفره می‌شود. بنابراین هر چه زمان تابش افزایش یابد، میزان الکترون‌های بیشتر و در نتیجه رادیکال هیدروکسیل بیشتری تولید شده و رادیکال فعال هیدروکسیل فرصت کافی برای تجزیه مولکول اسید هیومیک را خواهد داشت. در نتیجه با افزایش زمان واکنش، راندمان حذف افزایش می‌یابد (۳۸). در مطالعات Dehghani fard و همکاران، Asadi و همکاران و Zhang و همکاران نتایج مشابهی گزارش شده است (۳۲ و ۴۰ و ۴۱).

با افزایش شدت لامپ از $2030 \mu\text{w}/\text{cm}^2$ به $3950 \mu\text{w}/\text{cm}^2$ راندمان حذف اسید هیومیک افزایش یافت. با توجه به نتایج آنالیز واریانس اختلاف راندمان بین دو شدت تابش $2030 \mu\text{w}/\text{cm}^2$ و $3950 \mu\text{w}/\text{cm}^2$ معنادار است ($P < 0/05$). تاثیر شدت تابش اشعه ماورا بنفش در حذف اسید هیومیک در فرایند UV/ZnO در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود این افزایش در میزان حذف بعلا افزایش شدت تابش پرتو رسیده به بستر تثبیت شده و افزایش در تعداد الکترون‌های تحریک شده و در نهایت افزایش تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل می‌شود. در مطالعات دیگری که Hiridia و همکاران و Akyol و همکاران انجام داده‌اند، نتایج حاصل را تایید می‌کند (۳۲، ۴۲).

یکی از پارامترهای مهم در واکنش‌های فتوکاتالیستی pH محلول است. زیرا pH خصوصیات بار سطحی فتوکاتالیست را تحت تاثیر قرار می‌دهد (۳۲). جهت تعیین pH_{zpc} اکسید روی از محلول نمک طعام بعنوان الکترولیت و محلول‌های سود و اسید کلریدریک $0/1 \text{ M}$ بعنوان عوامل کنترل pH استفاده شد. برای این منظور ابتدا pH ۱ تا ۱۰ را تهیه و به هر کدام $0/05 \text{ g}$ اکسید روی افزوده و به مدت 48 h روی همزن قرار داده شد. پارامتر مورد نظر از رسم مقادیر اولیه در مقابل مقادیر نهایی pH حاصل شد (۴۳). نمودار شماره ۵

حذف اسید هیومیک در نمودار شماره ۲ نشان می‌دهد که فتولیز مستقیم نمی‌تواند اسید هیومیک را کاملاً معدنی سازد و به مقدار کمی موجب تجزیه آن می‌شود. نتایج مشابهی Huang و همکاران، Lamsal و همکاران، Imoberdorf و همکار در تجزیه مواد آلی طبیعی تحت تابش اشعه UV به تنهایی گزارش شده است (۳۷-۳۵). محققان نامبرده طی انجام آزمایش با لامپ‌های UV متوجه شدند که اشعه ماوراء بنفش به تنهایی نمی‌تواند رادیکال هیدروکسیل (عامل اصلی تجزیه کننده آلاینده) را به مقدار کافی تولید کند و در نتیجه به تنهایی می‌تواند کمی اسید هیومیک را حذف کند (۳۲).

بنابراین اصلاح فرایند UV و تغییر شرایط واکنش برای دستیابی به راندمان بالاتری از حذف مواد آلی طبیعی پیشنهاد می‌گردد که در زیر به آن اشاره شده است.

نمودار شماره ۳ نشان‌دهنده تاثیر غلظت اولیه اسید هیومیک و زمان پرتودهی در حذف HA در فرایند UV/ZnO است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اسید هیومیک از 2 mg/L به 30 mg/L ، میزان حذف اسید هیومیک کاهش یافته است. نتایج آنالیز آماری مقایسه میانگین‌ها نشان داد که میانگین راندمان حذف اسید هیومیک در دو غلظت اولیه 2 mg/L و 30 mg/L تفاوت معنی‌داری داشته است ($P < 0/05$).

تاثیر غلظت اولیه اسید هیومیک در تجزیه HA توسط کاتالیست بدلیل تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل و تجزیه ساختار اسید هیومیک با این رادیکال توجیه می‌شود (۳۸). راندمان حذف اسید هیومیک با افزایش زمان واکنش و کاهش غلظت اولیه اسید هیومیک افزایش می‌یابد. بر اساس نتایج بدست آمده، در غلظت‌های بالاتر، مقادیر بیشتری از HA روی صفحات تثبیت شده با نانوذرات جذب شده که باعث کاهش انتقال فوتون نوری به سطح کاتالیست و مانع از واکنش مولکول اسید هیومیک با رادیکال‌های فعال هیدروکسیل تولید شده و حفره‌های الکترونی می‌شود (۳۸).

Li و همکاران در مطالعه دیگری با بررسی تجزیه فتوکاتالیستی اسید هیومیک با استفاده TiO_2 پس از $2/5 \text{ h}$ به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت HA از 5 mg/L تا 20 mg/L

گردید و آزمون ویلکاکسون نشان داد که تفاوت معنی داری در داده‌های ورودی و خروجی وجود دارد ($P=0/043$). میانگین غلظت روی خروجی از راکتور $0/051 \text{ mg/L}$ بوده است. با توجه به اینکه سازمان بهداشت جهانی هیچ رهنمودی بر پایه سلامت برای روی در آب آشامیدنی در نظر نگرفته است و از نظر طعم و بو مقدار بیش از 3 mg/L قابل قبول نیست، غلظت روی خروجی از سیستم در حد مطلوب است (۵۱).

نتیجه‌گیری

در این سیستم فتوکاتالیزوری مشخص شد که با افزایش زمان و کاهش غلظت اولیه HA و کاهش pH راندمان مطلوبی در حذف اسید هیومیک حاصل شده است. در این تحقیق pH برابر با ۳، غلظت اولیه 2 mg/L اسید هیومیک و شدت تابش $3950 \mu\text{w/cm}^2$ بعنوان شرایط بهینه حاصل شد. در نهایت پیشنهاد می‌گردد با توجه به ارزانی و دسترس بودن انرژی خورشیدی، در مطالعات آتی بجای پرتوهای مصنوعی پرهزینه و پرخطر مانند پرتو ماورابنفش مورد استفاده قرار گیرد تا در حوزه تصفیه آب و فاضلاب کاربردی‌تر باشد.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل (بخشی از) پایان‌نامه با عنوان تجزیه فتوکاتالیستی مواد آلی طبیعی با استفاده از نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی شیشه از محلول‌های آبی در مقطع کارشناسی ارشد در سال ۱۳۹۲ است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی لرستان اجرا شده است.

منابع

- 1- Simpson D. Biofilm processes in biologically active carbon water purification. *Water Research*. 2008;42:2839-48.
- 2- Kawamura S. *Integrated Design and Operation of Water Treatment Facilities*. New York: John Wiley; 2000.
- 3- Golsan E, Fearing D, Banks J, Wilson D, Hillis P, Campbell A, et al. Seasonal variations in the disinfection by-product precursor profile of a reservoir water. *Water Supply*. 2002;51(8):475-82.
- 4- Ke-Xin Z, Hong W, Shu-Guang X. Performance of combined pre-ozonation and biofiltration for the purification of water from china Yellow river. *Environmental Science*. 2007;1:52-61.
- 5- Kenneth P. Associations of cancer mortality with THMs in drinking water. *National Cancer*. 1978;61:124-29.
- 6- Babi K, Koumenides K. Pilot study of the removal of THMs, HAAs and DOC from drinking water by GAC adsorption. *Desalination*. 2007;80:215-24.

بیانگر آن است که بیشترین کارایی حذف اسید هیومیک در فرایند UV/ZnO در pH برابر با ۳ است. کاهش حذف اسید هیومیک در pH بالا به علت ساختار آنیونی اسید هیومیک و pH_{zpc} اکسید روی است (۴۴). pH_{zpc} نانوذرات اکسید روی برابر با ۹ هست. در pH بالاتر از ۹ بار سطحی غالب در سطح اکسید روی منفی است و به دلیل اینکه اسید هیومیک هم ماهیت آنیونی دارد، برآیند تاثیر شرایط حاکم منجر به کاهش میزان حذف اسید هیومیک در شرایط قلیایی می‌شود. ماهیت آنیونی آلاینده از یک سو و افزایش pH محیط از طرف دیگر که باعث تجمع بارهای الکتریکی منفی در سطح ZnO شده است، منجر به کاهش راندمان حذف اسید هیومیک می‌گردد (۴۶، ۴۵). از طرف دیگر در pH پایین اسید هیومیک بصورت مولکولی حضور دارد که در این حالت آلاینده فوق شرایط مناسب‌تری برای حذف دارد (۴۶).

مطالعه‌ای که Asgari و همکاران و Capasso و همکاران روی حذف اسید هیومیک انجام دادند نشان داد که با افزایش pH از ۳ به ۱۲ میزان حذف کاهش یافت (۴۷، ۴۵). در مطالعات مشابهی که Yigit و همکاران، Chu و همکاران، Liu و همکاران انجام دادند، گزارش دادند که کاهش pH از ۹ به ۳ راندمان حذف HA را بطور چشمگیری افزایش می‌دهد (۴۸-۵۰).

اندازه‌گیری‌های حاصل شده از دستگاه اتمیک ابزوربشن و آزمون آماری ویلکاکسون جهت تعیین میزان فلز روی خروجی از راکتور، نشان داد که فلز روی به آب خروجی وارد نشده است. میانگین اعداد بین ورودی و خروجی آنالیز آماری

- 7- Çapar Ge, Yetiş Ü. Removal of THM precursors by GAC: Ankara case study. *Water Research*. 2002;36(5):1379-84.
- 8- Koparal AS, Yildiz YŞ, Keskinler B, Demircioğlu N. Effect of initial pH on the removal of humic substances from wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*. 2008;59(2):175-82.
- 9- Humbert H, Gallard H, Suty H, Croue J. Natural organic matter (NOM) and pesticides removal using a combination of ion exchange resin and powdered activated carbon (PAC). *Water Research*. 2007;42:635-43.
- 10- Farrokhi M, Kouti M, Mousavi G, Takdastan A. The study on biodegradability enhancement of landfill leachate by Fenton oxidation. *Iranian Journal Health & Environment*. 2009;2(2):114-23 (in Persian).
- 11- Legube B, Leitner N. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today*. 1999;53:61-72.
- 12- Carlson K, Via S, Bellamy B, Carlson M. Secondary effects of enhanced coagulation and softening. *Journal the American Water Works Association*. 2000;92:63-70.
- 13- Rahmani A, Samarghandi M. Performance analysis of coliforms removed from drinking water by electrolysis. *Journal of Hamedan University of Medical Sciences*. 2008;15(2):60-65 (in Persian).
- 14- Kristiansen H. Corrosion and corrosion prevention in distribution system. *Water Research*. 1981;1:561-82.
- 15- Mesdaghinia A., Tayefeh-Rafiee M, Mahvi A., Vaezi F. Using coagulation process in optimizing natural organic matter removal from low turbidity waters. *Journal of Water and Wastewater*. 2006;57;1-7 (in Persian).
- 16- Chang H, Wu N, Zhu F. A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst. *Water Research*. 2000;3:407-16.
- 17- Murray C, Parsons S. Comparison of AOPs for the removal of natural organic matter: performance and economic assessment. *Water Science & Technology*. 2004;49(4):267-74.
- 18- Murray CA, Parsons SA. Preliminary laboratory investigation of disinfection by-product precursor removal using an advanced oxidation process. *Water and Environment Journal*. 2006;20(3):123-29.
- 19- McCullagh C, Robertson J, Bahnemann D, Robertson P. The application of TiO₂ photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: a review. *Research Chemistry International*. 2007;33(3-5):359-75.
- 20- Bulter E, Davis A. Photocatalytic oxidation in aqueous titanium dioxide suspensions: the influence of dissolved transition metals. *Journal of Photochemical & Photobiological*. 1993;(70):273-83.
- 21- Matthews W. Photooxidative degradation of coloured organics in water using supported catalysis TiO₂ on sand. *Water Research*. 1991;25(10):1169-76.
- 22- Sanly, Lim M, Chiang K, Amal R, Fabris R, Chow C, et al. A Study on the Removal of Humic Acid Using Advanced Oxidation Processes. *Separation Science and Technology*. 2007;42(7):1391-404.
- 23- Asgari G, Mortazavi B, Hashemian J, Mousavi G. Performance evaluation of catalytic ozonation process with activated carbon in removal of humic acids from aqueous solutions. *Journal of Hamedan University of Medical Sciences*. 2010;7(4):25-33 (in Persian).
- 24- Godini H, Mirhosseini S. The application of iron-coated activated carbon in humic acid removal from water. *Proceeding of 2nd International Conference on Environmental Science and Technology*; Singapore; 2011.
- 25- Mori M, Sugita T, Mase A, Funatogawa T, Kikuchi M, Aizawa K, et al. Photodecomposition of humic acid and natural organic matter in swamp water using a TiO₂-coated ceramic foam filter: Potential for the formation of disinfection byproducts. *Chemosphere*. 2013;90:1359-65.
- 26- Penru Y, Raaijmakers MJ., Guastalli A., Esplugas S, Baig S. Influence of high salinity on the degradation of humic acid by UV254 and H₂O₂/UV254. *Ozone: Science & Engineering*. 2012;34(2):101-108.
- 27- Uyguner C, Suphandag S, Kerc A, Bekbolet M. Evaluation of adsorption and coagulation characteristics of humic acids preceded by alternative advanced oxidation techniques. *Desalination*. 2007;210:183-93.
- 28- APHA, AWWA, WEF. *Standard Method for the Examination of Water and Wastewater*. 20th ed. Washington DC: American Public Health Association; 1998.
- 29- Owen D, GHowdhury G, Paode Z, McCoy R,

- Viscosil K. NOM characterization and treatability. *Journal the American Water Works Association*. 1995;87:46–63.
- 30- Thurman M., Wershaw R., Malcolm R., Pinckney D. Molecular size of aquatic humic substances. *Organic Geochemistry*. 1982;4:27–35.
- 31- Masombaigi H, Rezaee A, Khataee A, Hashemian J. Effect of UV radiation intensity on photocatalytic removal of E. coli using immobilized ZnO nanoparticles. *Kowsar Medical Journal*. 2009;14(3):25–32 (in Persian).
- 32- Noori Motlagh Z. Photocatalyst decomposition of methylene blue dye pollutants in wastewater by using synthetic zinc oxide fixed on glass. *Yafteh*. 2012;14(5):51-61 (in Persian).
- 33- Kitis M, Kaplan S., Karakaya E, Yigit N., Civelekoglu G. Adsorption of natural organic matter from waters by iron coated pumice. *Chemosphere*. 2007;66:130–38.
- 34- Mijin D, Savic M, Perovi. A study of the photocatalytic degradation of metamitron in ZnO water suspensions. *Desalination*. 2009;249:286–92.
- 35- Imoberdorf G, Mohseni M. Degradation of natural organic matter in surface water using vacuum-UV irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. 2011;186:240–46.
- 36- Lamsal R, Walsh M, Gagnon A. Comparison of advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter. *Water Research*. 2011;45:3263–69.
- 37- Huang X, Lealc M, Lia Q. Degradation of natural organic matter by TiO₂ photocatalytic oxidation and its effect on fouling of low-pressure membranes. *Water Research*. 2008;42:1142–50.
- 38- Ehrampoosh M, Moussavi G, Ghaneian M, Rahimi S, Fallah Zade H. A Comparison between tubular and batch reactors in removal of methylene blue dye from simulated textile wastewater using TiO₂/UV-C photocatalytic process. *Journal of Yazd University of Medical Sciences*. 2010;9(1) (in Persian).
- 39- Li X, Fan C, Sun Y. Enhancement of photocatalytic oxidation of humic acid in TiO₂ suspensions by increasing cation strength. *Chemosphere*. 2002;48:453–60.
- 40- Asadi A, Dehghani M., Zare M., Rahmani A, Golestani far H. Photocatalytic removal of chromium VI by UV/TiO₂, UV/ZnO, UV/H₂O₂. *Journal of North Khorasan University of Medical Sciences*. 2011;3(4):7–13 (in Persian).
- 41- Dehghani fard E, Jonidi Jafari A, Rezae Kalantari R, Gholami M, Esrafil A. Photocatalytic removal of aniline from synthetic wastewater using ZnO nanoparticle under ultraviolet irradiation. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012;5(2):167-78 (in Persian).
- 42- Akyol A, Bayramoglu M. Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 2005;B124:241–46.
- 43- Benhebal H, Chaib M, Salmon D, Geens J, Leonard A, Lambert S, Crine M, et al. Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol-gel process. *Alexandria Engineering Journal*. 2013;52:517–23.
- 44- Ghanizadeh G., Ehrampoosh M., Ghaneian M. Application of iron impregnated activated carbon for removal of arsenic from water. *Iranian Journal of Health & Environment*. 2010;7(2):145–56 (in Persian).
- 45- Capasso S, Salvestrini S, Coppola E, Boudonno A, Collelo C. Sorption of humic acid on zeolitic tuff: a preliminary investigation. *Applied Clay Science*. 2005;28(1-4):159–65.
- 46- Orfao J, Silva A, Pereira J. Adsorption of a reactive dye on chemically modified activated carbons: influence of pH. *Journal of Colloid & Interface Science*. 2006;296(2):480–89.
- 47- Asgari G, Ghanizadeh G, Seyd Mohammadi A. Adsorption of humic acid from aqueous solutions onto modified pumice with hexadecyl trimethyl ammonium bromide. *Journal of Babol University of Medical Sciences*. 2012;14(1):14–22 (in Persian).
- 48- Cho Y, Choi W. Visible light-induced reactions of humic acids on TiO₂. *Journal of Photochemical & Photobiological*. 2001;148:129–35.
- 49- Liu S, Lim M, Fabris R, Chow C, Chiang K, Drikas M, et al. Removal of humic acid using TiO₂ photocatalytic process – Fractionation and molecular weight characterisation studies. *Chemosphere*. 2008;72:263–71.
- 50- Yigit Z, Inan H. A Study of the photocatalytic oxidation of humic acid on anatase and mixed-phase anatase–rutile TiO₂ nanoparticles. *Water, Air and Soil Pollution*. 2009;9:237–43.
- 51- WHO. Zinc in Drinking-Water: Background Document for Preparation of WHO Guidelines for Drinking-Water Quality. Geneva: World Health Organization; 2003.

Photocatalytic removal of natural organic matter from aqueous solutions using zinc oxide nanoparticles immobilized on glass

M.S Mansoury^{1*}, H. Godini², Gh. Shams Khorramabadi³

¹ MSc student of environmental health engineering, Lorestan university of medical science.

² Phd environmental health engineering, associated professor, Lorestan university of medical science.

³ Phd environmental health engineering, associated professor, Lorestan university of medical science.

Received: 17 March 2015; Accepted: 17 June 2015

ABSTRACT

Background and Objective: Natural organic matters (NOM) are known as precursors to disinfection by-products. As conventional treatment processes cannot get disinfection by-product standards, novel methods have been increasingly applied for the removal of disinfection by-products precursors. The UV/ZnO process is one of the advanced oxidation processes using photocatalytic technology. The present study aims to investigate the effect of UV/ZnO photocatalytic technology on the NOM removal from aqueous solution.

Materials and methods: This study was conducted in a lab-scale batch photocatalytic reactor. The volume of reactor was 1 liter and covered with UV lamps. Peristaltic pump was used for complete mixing. Humic acid is a key component of natural organic matter and it was used in this study. Each of the samples taken from the UV/ZnO process and other processes were analyzed for their UV absorbance at 254 nm by spectrophotometric. Initial concentration of Humic acid, contact time, pH, and UV irradiation were investigated.

Results: The highest efficiency of the UV/ZnO photocatalytic process for removal of Humic acid from aqueous solution was achieved at initial concentration = 2 mg/L, contact time = 120 min, UV irradiation = 3950 $\mu\text{W cm}^2$, and pH=3. In this process, the removal efficiency for 2 mg/L humic acid was 100 % at 2h retention time.

Conclusion: The research showed that performance of system was increased by increasing contact time and UV irradiation and was decreased by increasing HA initial concentration and pH and UV radiation with ZnO agent could not remove NOM lonely. Photocatalytic system using zinc oxide immobilized on glass have high performance to remove humic acid from aqueous solution. The UV/ZnO process was efficient and environmental friendly for natural organic matter removal.

Keywords: Natural organic matter, Humic acid, Disinfection by-product, Photocatalytic oxidation.

*Corresponding Author: mary.mansoury@gmail.com