



تخریب محلول آبی گلوکز با استفاده از فرآیند Nano-TiO₂/H₂O₂

افسانه اسمعیل زاده نوجه ده

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشجوی کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر، اهر، ایران
a-esmaeilzadeh@iau-ahar.ac.ir

پروین غریبانی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، عضو هیات علمی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر، اهر، ایران
p-gharbani@iau-ahar.ac.ir

صمد موتمنی طباطبائی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، عضو هیات علمی دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر، اهر، ایران
s-tabatabaie@iau-ahar.ac.ir

چکیده

در این تحقیق حذف گلوکز از محلول‌های آبی به وسیله فرایندهای مختلفی از جمله استفاده از نانو ذرات تیتانیوم اکسید، آب اکسیژنه و فرایند nano-TiO₂/H₂O₂ مورد بررسی قرار گرفته و اثر پارامترهای مهم مثل pH (در محدوده ۱۰-۲)، مقدار نانو ذرات تیتانیوم اکسید (۰/۰۱-۰/۰۵ گرم)، غلظت آب اکسیژنه (۱۰۰-۲۰ ppm)، غلظت گلوکز (۴۰۰۰-۱۰۰۰ ppm) و دما (۳۵-۶۵ °C) مورد مطالعه قرار گرفت. غلظت بهینه نانو ذرات تیتانیوم اکسید و آب اکسیژنه با استفاده از مقادیر متفاوتی از آن‌ها به تنهایی بدست آمد. شرایط بهینه حذف گلوکز با فرایند nano-TiO₂/H₂O₂ بصورت زیر بدست آمد:

[H₂O₂] = ۱۰۰ ppm; [nano-TiO₂] = ۰/۰۳ g/L; initial pH = ۶; Temperature = ۶۵°C

نتایج نشان داد که فرایند تخریب محلول آبی گلوکز در در سیستم nano-TiO₂/H₂O₂ از مرتبه شبه درجه اول پیروی می‌کند.

کلمات کلیدی: گلوکز، هیدروژن پراکسید، نانو ذرات تیتانیوم اکسید

مقدمه

در تحقیقی که در سال ۱۹۸۹ روی تخریب کربو هیدرات‌ها انجام گرفت به این نتیجه رسیدند که با استفاده از فرآیند ازوناسیون، کربو هیدرات‌ها به مقدار زیادی اکسید شده و زنجیر کربنی آن‌ها گسسته می‌شود و تخریب می‌شود (۸). در تحقیقاتی که بعد از سال ۲۰۰۳ به بعد در تصفیه فاضلاب‌های حاوی آلودگی بالای کربو هیدرات صورت گرفته به این نتیجه رسیدند که استفاده از آب اکسیژنه در از بین بردن کربو هیدرات‌ها بسیار موثر تر از کلر می‌باشد. رادیکال هیدروکسیل تولید شده از آب اکسیژنه، به پیوند-های زنجیری که کربو هیدرات‌ها را در کنار هم نگه می‌دارد حمله می‌کند. نتایج نشان داد که اگر این عمل در محدوده pH ۳ تا ۷ انجام گیرد، درصد تخریب کربو هیدرات‌ها افزایش می‌یابد. چون در PH بالا، لایم‌ها رادیکال هیدروکسیل را جذب نموده و باعث کاهش تخریب کربو-هیدرات‌ها می‌شوند (۹).

در سال ۲۰۰۷ هضم هوازی نشاسته موجود در پساب در یک بیو راکتور با جریان ثابت انجام گرفت که مشاهده شد بیشترین میزان تغییرات COD در حدود ۹۳.۸٪ در غلظت اولیه ۲۲۵۰ mg/L از سوپسترا وزمان ماند هیدرولیکی ۲۴ ساعت اتفاق می‌افتد (۱۰).

در این تحقیق در نظر است با استفاده از نانو ذرات تیتانیم اکسید و ادغام آن با H_2O_2 اثر تخریب آن را روی گلوکز مورد مطالعه قرار داده و شرایط بهینه از جمله pH، دما، غلظت نانو ذرات تیتانیم اکسید و H_2O_2 را تعیین کرد.

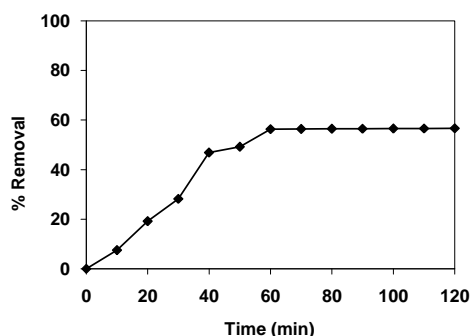
روش کار

روش کار به صورت تجربی بود که در آزمایشگاه کارشناسی ارشد دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر انجام یافت. نانو ذرات تیتانیم اکسید (TiO₂ p25) از شرکت Degussa با خلوص ۹۹.۵٪ (۷۰٪ آنتاز و ۳۰٪ روتیل) و متوسط اندازه ذرات کمتر از ۲۱ نانومتر و هیدروژن پراکسید ۳۰٪ از شرکت مرک آلمان بود. گلوکز مورد استفاده نیز از شرکت مرک آلمان بود.

کربو هیدرات‌ها از جمله مولکول‌های سنگینی هستند که از پساب‌های کارخانه‌های صنایع غذایی به وفور وارد محیط شده و نیازمند تخریب و تبدیل به مولکول‌های سبک هستند. از جمله کربو هیدرات‌های پر مصرف می‌توان به گلوکز اشاره کرد. گلوکز بصورت طبیعی در بسیاری از میوه‌ها و گیاهان وجود دارد. با توجه به وجود کارخانه‌های صنایع غذایی متعدد، یافتن روشی مناسب برای شکستن این ترکیبات به مولکول‌های کوچک ضروری می‌باشد. روش‌های مختلفی برای حذف کربو هیدرات‌ها از جمله گلوکز و نشاسته از آب وجود دارد.

تاکنون با استفاده از روش‌های ازوناسیون (۱)، راکتورهای بستر سیال سه فاز (۳ و ۲) و هضم هوازی (۴) حذف نشاسته از محلول آبی صورت گرفته است. در مورد گلوکز نیز فرایند ازوناسیون مورد بررسی قرار گرفته است (۱).

هیدروژن پراکسید یک اکسیدان شیمیایی مناسب و ساده برای استفاده وسیع در رفع آلودگی‌هاست. این ترکیب اولین بار توسط آقای تنارد در سال ۱۸۱۸ کشف شد و برای کاهش بوی پساب‌ها به کار رفت (۵). با این وجود هیدروژن پراکسید یک اکسیدان ایده‌آل برای بسیاری از مواد آلی نیست و برای افزایش قدرت اکسید کنندگی باید با نور UV، نمک‌های فلزات و یا ازون ترکیب شود تا نتیجه مطلوبی بدست دهد (۶). دی اکسید تیتانیم که با نام‌های اکسید تیتانیم IV یا تیتانیا شناخته می‌شود دارای فرمول شیمیایی TiO₂ است. تمام خصوصیات دی اکسید تیتانیم در نانو دی اکسید تیتانیم وجود دارد با این تفاوت که اندازه ذرات آن بسیار کوچک‌تر است و از این رو قابلیت اثر کنندگی بیشتری دارد. چرا که به واسطه کوچک بودن اندازه ذرات، سطح تماس بیشتر شده و کارایی افزایش می‌یابد. زمانیکه اندازه ذرات TiO₂ به مقیاس نانو کاهش می‌یابد، فعالیت کاتالیستی می‌تواند افزایش یابد چرا که مساحت سطح مؤثر افزایش می‌یابد (۷).

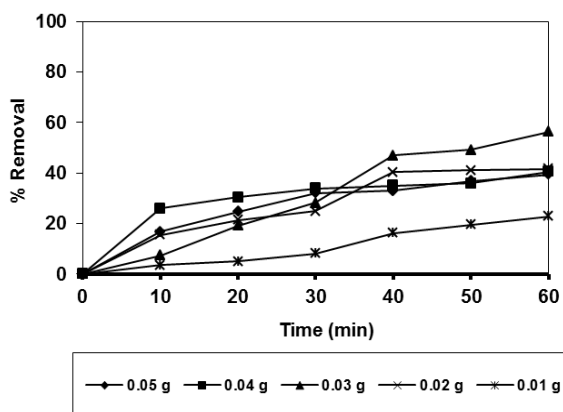


شکل ۱: بررسی مدت زمان تماس

[Glucose]=3000 ppm; [Nano-TiO₂]=0.03 g/L; pH =5.65

با توجه به شکل ۱ مدت زمان تماس بهینه بین گلوکز و نانو ذرات اکسید تیتانیوم ۶۰ دقیقه بوده و بعد از آن درصد تخریب تقریباً ثابت مانده است. لذا بقیه آزمایشات تا مدت زمان ۶۰ دقیقه انجام شد.

اثر دز نانو ذرات اکسید تیتانیوم اکسید



مطابق شکل ۲ با افزایش نانو ذرات تیتانیوم اکسید ابتدا در صد تخریب افزایش یافت ولی بعد از مقدار ۰/۰۳ گرم به علت

پر شدن جایگاه‌های جذب، در صد جذب بعد از این مقدار کاهش یافت (۱۱).

کلیه آزمایشات در یک ارلن مایر ۱۰۰۰ میلی لیتری به همراه یک مگنت که روی هم زن مغناطیسی ZMS74 از شرکت زاگ شیمی قرار داده می شد انجام گرفت. بدین ترتیب که ابتدا ۱۰۰۰ میلی لیتر از محلول گلوکز از شرکت مرک آلمان با غلظت معلوم تهیه کرده، داخل ارلن مایر ۱۰۰۰ میلی لیتری ریخته و محلول روی هم زن مغناطیسی قرار گرفت.

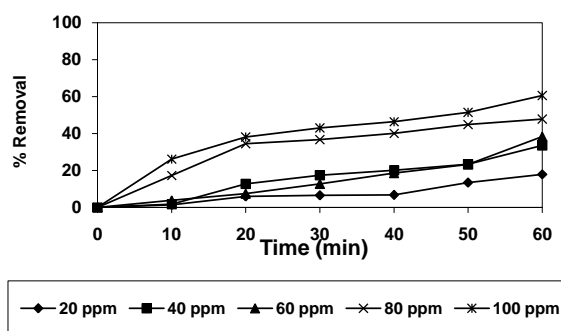
و در فواصل زمانی معین از محلول ۱۰ میلی لیتر نمونه برداری کرده و بعد از سانتریفوژ کردن با سانتریفوژ مدل CE0148 شرکت آراین آزما تب به مدت ۱۲ دقیقه و با دور ۱۰، نمونه‌ها با فیلترهای ۰.۲ میکرو متری صاف شدند. برای تعیین میزان گلوکز جذب شده با استفاده از اسپکترو فتومتر UV-VIS توسط سمپلر ۱۰ میکرولیتری BRAND آلمان از هر کدام از نمونه‌ها ۱۰ میکرولیتر برداشته، ۱ میلی لیتر معرف کاری گلوکز به روی آن اضافه شد. سپس جذب نمونه توسط دستگاه اسپکترو فتو متر اندازه گیری شده و غلظت محلول و درصد جذب در هر لحظه محاسبه شد. برای تنظیم pH محلول از اسید کلریدریک مرک با خلوص ۳۷٪ و سدیم هیدروکسید مرک استفاده شد.

نتایج

یکی از روش‌های موثر برای حذف مواد آلی از جمله کربو هیدرات‌ها استفاده از هیدروژن پراکسید است که بر اثر تجزیه به آب و اکسیژن می تواند از طریق اکسیژن حاصله با گلوکز وارد واکنش شده و باعث تخریب آن و تبدیل آن به گلوکونیک اسید شود. به نظر می رسد استفاده از نانو ذرات تیتانیوم اکسید در کنار آب اکسیژنه باعث افزایش میزان تخریب گلوکز خواهد شد. در این تحقیق، اثر پارامترهای مهم مثل دما، غلظت اکسید کننده و جاذب، غلظت گلوکز و pH روی حذف گلوکز در سیستم H₂O₂/UV مورد بررسی قرار گرفته و نتایج زیر حاصل شد:

اثر مدت زمان تماس

اثر غلظت آب اکسیژته



شکل ۳: تأثیر غلظت پراکسید هیدروژن در حذف گلوکز

[Glucose]₀ = 3000 ppm; pH = 5.65

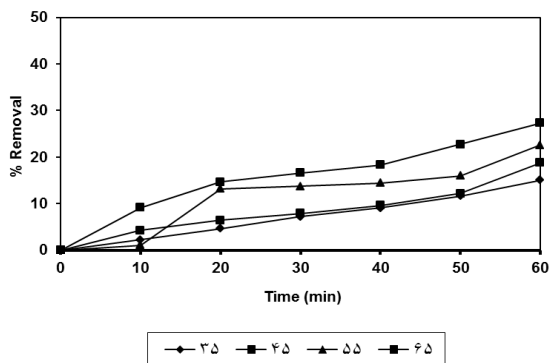
نتایج نشان داد که با افزایش غلظت آب اکسیژنه میزان تخریب گلوکز افزایش می‌یابد که دلیل آن افزایش اکسیژن تولیدی از هیدروژن پراکسید با افزایش غلظت آن می‌باشد (۱۲).

شکل ۵: تأثیر غلظت گلوکز روی مقدار حذف آن با استفاده از

فرآیند H₂O₂/nanoTiO₂
[H₂O₂]₀ = 100 ppm ; [TiO₂]₀ = 0.03 g/L

مطابق شکل ۵ افزایش غلظت گلوکز در مقادیر ثابتی از آب اکسیژنه (100PPM) و نانو ذرات تیتانیم اکسید (۰.۳ گرم) با افزایش در صد حذف گلوکز همراه بود ولی بعد به علت اینکه مقدار هیدروژن پراکسید و نانو ذرات تیتانیم اکسید ثابت است. در نتیجه با افزایش غلظت گلوکز، مقدار را دیکال‌های هیدروکسیل تولید شده یکسان بوده و بنابراین سرعت تجزیه در نمونه‌هایی با غلظت کمتر از گلوکز بیشتر خواهد بود (۱۷).

اثر دما

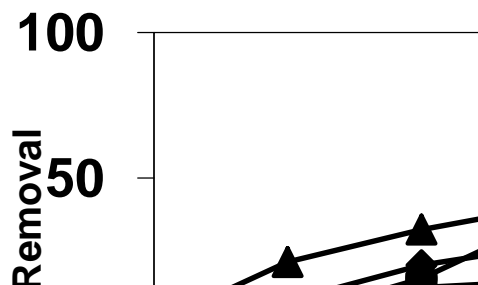


شکل ۶: تأثیر دما در حذف گلوکز در فرآیند H₂O₂/ nano-TiO₂

[Glucose]₀ = 3000 ppm ; [H₂O₂]₀ = 100 ppm ; [TiO₂]₀ = 0.03g/L

مطابق شکل مشاهده می‌شود که با افزایش دما میزان تخریب گلوکز افزایش می‌یابد که علت این است که افزایش دما سبب کاهش انرژی اکتیواسیون شده و در نتیجه ترکیب رادیکال‌های هیدروکسیل با گلوکز سریعتر رخ می‌دهد (۱۸).

اثر pH

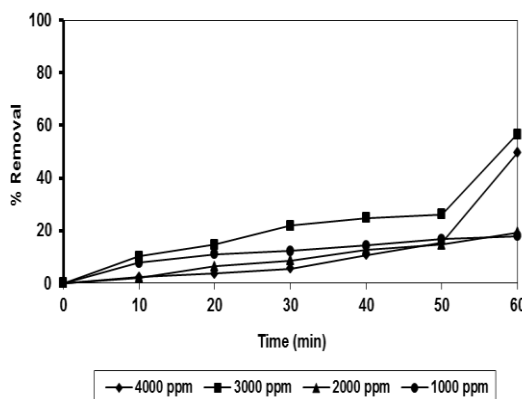


شکل ۴: تأثیر pH روی میزان

حذف گلوکز با فرآیند H₂O₂/ nano-TiO₂
[Glucose]₀ = 3000 ppm; [H₂O₂]₀ = 100 ppm;
[TiO₂]₀ = 0.03 g/L

با توجه به نمودار ۴ میزان درصد حذف گلوکز با افزایش pH از ۲ به ۶ افزایش یافته و سپس کاهش یافته و سپس کم کم کاهش می‌یابد. آنجائیکه در >۶ هم pH هم گلوکز و هم نانو ذرات تیتانیم اکسید به صورت آنیون هستند و در نتیجه نیروی دافعه، مقدار حذف گلوکز کاهش خواهد یافت. در محیط اسیدی نیز بین سطح مثبت نانو ذرات تیتانیم اکسید و سطح خنثی گلوکز نیروی جاذبه وجود داشته که رفته رفته در pH مساوی ۶ به ماکزیمم مقدار خود می‌رسد (۱۳، ۱۴، ۱۵، ۱۶).

اثر غلظت گلوکز



Environmental 47(2007) 219-256

[7] P.S. Sawhney, B. Condon and et al Textile Research Journal, 78, (2008).v

[8] Bonnet, M.C., De Latt. J., Dore, M., Identification of ozonation by- product of. (lignin and of carbohydrates in water)

[9] <http://Chemistry.umeche.maine.edu/Fort/Oxygen2b.htm>

[10] A. Asimman, M; Karthikeyan, C, Starch Wastewater Treatment in a Three Phase Fluidized Bed Bioreactor with Low Density Biomass Support, J. Appl. Sci. Environ. Manage. September, 2007, Vol. 11(3) 97 – 102

م. کاظمی، پایان نامه های فناوری نانو مربوط به نانو ذرات تیتانیم اکسید [۱۱]

[12] B. Narendra Kumar 1, Y. Anjaneyulu2, and V. Himabindu , Comparative studies of degradation of dye intermediate (H-acid) using TiO₂/UV/H₂O₂ and Photo-Fenton process Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, J.Chem. Pharm. Res., 2011, 3(2):718-731.

[13] M Noorjahan; V Durga Kumari; M Subrahmanyam; P Boule. Applied Catalysis B: Environmental. 2004, 47(3), 209-13.

[14] K Tanaka; K Padermpole; T Hisanaga. Water Research. 2000, 34(1), 327-33.

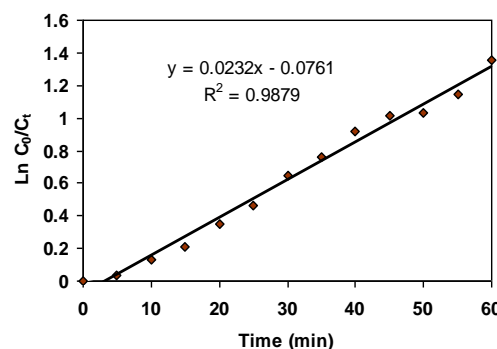
[15] F Kiriakidou; DI Kondarides; XE Verykios. Catalysis Today., 1999, 54(1), 119-30.

[16] S. Zhao; T Shen et al. Applied Catalysis B: Environmental. 1998, 15(1-2), 147-56.

[17] Marc Pera-Titus, Verónica García-Molina, Miguel A. Baños, Jaime Giménez, Santiago Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review Applied Catalysis B: Environmental, , Volume 47, Issue 4, 20 February 2004, Pages 219-25

[18] C. Ido, A. Kalt, UV-H₂O₂ oxidation of monoazo dyes in aqueous a kinetic study 18- media.: Dyes and Pigments, Volume 40, Issue 1, January 1999

بررسی سینتیک واکنش



شکل ۷: تعیین معادله سرعت شبه درجه اول جذب گلوکز
[Glucose]₀=3000 ppm ; [TiO₂]=0.03g/L; PH=6

همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده است فرایند تخریب گلوکز توسط نانو ذرات تیتانیم اکسید از سینتیک درجه اول تبعیت می‌کند.

منابع

[1] Bonnet, M.C., De Latt. J., Dore, M., Identification of ozonation by- product of. (lignin and of carbohydrates in water)

۳- علی اسدی، حسین موحدیان، عبدالرحیم پرورش، مجله آبروفاضلاب، شماره ۶۱ سال ۱۳۸۶

[3] RAJASIMMAN, M; KARTHIKEYAN, C, Starch Wastewater Treatment in a Three Phase Fluidized Bed Bioreactor with Low Density Biomass Support, J. Appl. Sci. Environ. Manage. September, 2007, Vol. 11(3) 97 – 102

[4] . Rajasimman, C. Karthikeyan, Aerobic digestion of starch wastewater in a fluidized bed bioreactor with low density biomass support, Journal of Hazardous Materials, Volume 143, Issues 1-2, 8 May 2007, Pages 82-86

[5] Elizardo, Fightind Pollution with hydrogen Peroxide, pollut.eng. (1991), ۱۰۶-109

[6] Titus, V. Garcia-Molina, M.A. Banos, J. Gimenez, S. Esplugas, Degradation & Chlorophenols by means & advanced oxidation processes, a general review, Applied catalysis B/