

## Investigation of the Efficiency of Electro-Fenton and UV/TiO<sub>2</sub> Processes for Para-Chlorophenol Removal from Aqueous Solutions

Yousefi M<sup>1</sup>, Ghanbari F<sup>2</sup>, Zazouli M.A<sup>3</sup>, Ahmadi Moghaddam M<sup>4</sup>, Akbari S \*<sup>5</sup>

1. MSc Student of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, School of Health, Mazandaran University of Medical Science, Sari, Iran

2. Ph.D. student of Environmental Health Engineering, Student Research Committee, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran.

3. Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

4. Environmental Technologies Research Center, Ahvaz Jundishapur University of Medical Sciences, Ahvaz, Iran

5. MSc of Environmental Health Engineering, expert laboratory, Alborz University of Medical Sciences, Karaj, Iran.

\* *Corresponding author.* Tel: +989358979655, Fax: +982633309001, E-mail:s.akbari26@yahoo.com

Received: Jul 23, 2015 Accepted: Dec 13, 2015

### ABSTRACT

**Background and Objectives:** Chlorophenols are classified as non-biodegradable hazardous materials. Therefore, the purpose of this study was investigation of electro-Fenton and UV/TiO<sub>2</sub> processes efficiencies in removal of para-chlorophenol from aqueous solution.

**Methods:** In this experimental study a cylindrical glass equipped with 2 iron electrodes with total effective surface area of 50 cm<sup>2</sup>, as a electro-Fenton reactor, and a quartz cylindrical reactor with a volume of 190 ml equipped with 2 UVA lamps (6watt), as a photocatalysis reactor, were used to remove para-chlorophenol. The operating parameters of electro-Fenton process such as initial para-chlorophenol concentration, pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration and current density were investigated. Then obtained effluent was introduced to UV/TiO<sub>2</sub> process and operating parameters such as TiO<sub>2</sub> dosage and pH were examined.

**Results:** The results showed that para-chlorophenol removal efficiency of 65% was achieved in pH=3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=5 mM, current density=3 mA/cm<sup>2</sup>, and reaction time of 45 min. In combination of electro-Fenton and UV/TiO<sub>2</sub> (pH=5.8 and TiO<sub>2</sub>=1.5 g/L) processes the removal efficiency of 97% was attained.

**Conclusion:** The results revealed that combination of electro-Fenton and UV/TiO<sub>2</sub> processes is an efficient method to remove para-chlorophenol from aqueous solutions.

**Keywords:** Para-Chlorophenol; Photocatalysis; Aqueous Solutions; Electro-Fenton, UV/TiO<sub>2</sub>.

## بررسی کارایی فرایند الکتروفنتون و UV/TiO<sub>2</sub> در حذف پاراکلروفنل از محیط‌های آبی

مریم یوسفی<sup>۱</sup>؛ فرشید قنبری<sup>۲</sup>؛ محمد علی ززولی<sup>۳</sup>؛ مهدی احمدی مقدم<sup>۴</sup>؛ سمیه اکبری<sup>۵\*</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران  
 ۲. دانشجوی دکتری بهداشت محیط، کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران ۳. گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران ۴. مرکز تحقیقات فناوری‌های زیست محیطی، دانشگاه علوم پزشکی جندی شاپور اهواز، اهواز، ایران ۵. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، کارشناس آزمایشگاه، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی البرز، کرج، ایران  
 \* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۳۵۸۹۷۹۶۵۵ فکس: ۰۲۶۳۳۳۰۹۰۰۱ ایمیل: s.akbari26@yahoo.com

### چکیده

**زمینه و هدف:** کلروفنل‌ها مواد شیمیایی خطرناکی هستند که در دسته مواد غیرقابل تجزیه بیولوژیکی قرار می‌گیرند. لذا هدف از این تحقیق بررسی کارایی فرایند الکتروفنتون و UV/TiO<sub>2</sub> در حذف پاراکلروفنل از محیط آبی است.  
**روش کار:** در این مطالعه تجربی جهت فرایند الکتروفنتون از یک استوانه شیشه‌ای مجهز به ۲ الکتروود آهن با سطح موثر ۵۰ سانتی متر مربع و در فرایند فتوکاتالیستی از یک استوانه کوارتزی با حجم ۱۹۰ میلی لیتر مجهز به ۲ لامپ UVA با توان ۶ وات به عنوان منبع نوری به منظور حذف پاراکلروفنل استفاده شد. ابتدا تاثیر غلظت اولیه پاراکلروفنل، pH، دانسیته جریان و غلظت پراکسید هیدروژن در فرایند الکتروفنتون مورد مطالعه قرار گرفت و سپس پساب حاصل وارد فرایند UV/TiO<sub>2</sub> گردید و غلظت‌های مختلف دز کاتالیست و pH آزمایش شد.  
**یافته‌ها:** نتایج آزمایشات نشان داد در pH برابر ۳، غلظت پراکسید هیدروژن ۵mM، دانسیته جریان ۳ mA/cm<sup>2</sup> در زمان ۴۵ دقیقه کارایی فرایند الکتروفنتون به ۶۵ درصد و در ترکیب سری با فرایند UV/TiO<sub>2</sub> در pH برابر ۵/۸ و غلظت دی اکسید تیتانیوم ۱/۵g/L کارایی به ۹۷ درصد رسید.  
**نتیجه گیری:** نتایج حاصل بیانگر آن بود که ترکیب فرایند الکتروفنتون و UV/TiO<sub>2</sub> یک روش موثر در حذف پاراکلروفنل از محیط‌های آبی می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** پاراکلروفنل، فتوکاتالیز، محیط‌های آبی، الکتروفنتون، UV/TiO<sub>2</sub>

پذیرش: ۹۴/۹/۲۲

دریافت: ۹۴/۵/۱

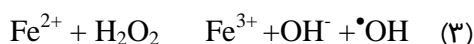
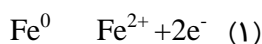
### مقدمه

عوامل آلوده کننده منابع آبی مطرح شده‌اند. پاراکلروفنل<sup>۱</sup> یکی از ترکیبات کلرینه شده فنل با جرم مولکولی ۱۲۸/۵۶ گرم بر مول می‌باشد، که اتم کلر روی کربن چهارم حلقه بنزنی باند شده است (۲). حضور گسترده این ترکیب فنلی در فاضلاب صنایعی از قبیل حشره کش‌ها، آفت کش‌ها، رنگرزی، کاغذسازی و مواد محافظ چوب سبب ورود این ماده به آب‌های پذیرنده و اختلال در تعادل اکوسیستم

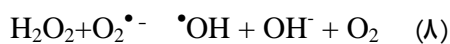
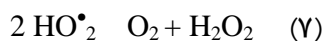
امروزه پیشرفت زندگی صنعتی و رشد جمعیت سبب افزایش مصرف بیش از حد آب و آلودگی منابع آبی قابل دسترس شده است. آلودگی شیمیایی آب یکی از مهمترین جنبه‌های آلودگی منابع آبی محسوب می‌شود که کاهش کیفیت آب و اثرات مضر بهداشتی را بر آب‌های سطحی و زیرزمینی تحمیل می‌دارد (۱). در میان آلاینده‌های شیمیایی آلی و غیر آلی موجود، فنل و مشتقات آن به عنوان یکی از شایع‌ترین

<sup>۱</sup> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>ClO

الکتروشیمیایی رواج یافته است. در فرایند الکتروفنتون یون‌های آهن دو ظرفیتی طبق واکنش (۲۱) تولید شده و از طریق واکنش با پراکسید هیدروژن که به طریق شیمیایی وارد راکتور می‌شود، سبب تولید رادیکال فعال هیدروکسیل می‌گردد (واکنش ۳) (۸،۷).



با توجه به استانداردهای سخت گیرانه پارا کلروفنل و حد مجاز پایین آن در منابع آب شرب فرایند الکتروفنتون به تنهایی تامین کننده استانداردهای موجود نخواهد بود به همین کاربرد فرایندهای تکمیلی مد نظر قرار می‌گیرد (۹). در فرایند فتوکاتالیستی اکسیداسیون مواد آلی به مواد بی خطر در حضور نور UV و اکسیدهای فلزی نیمه رسانا انجام می‌گیرد (واکنش ۸-۴) (۱۰،۹). در میان انواع فتوکاتالیست‌های نیمه‌هادی،  $\text{TiO}_2$  به دلیل خنثی بودن از نظر شیمیایی و بیولوژیکی، پایداری فتوکاتالیستی، تولید و استفاده نسبتاً آسان و توانایی کاتالیز واکنش‌ها به طور موثر کاربرد بیشتری در تجزیه آلاینده‌های موجود در محیط آبی یافته است (۱۱).

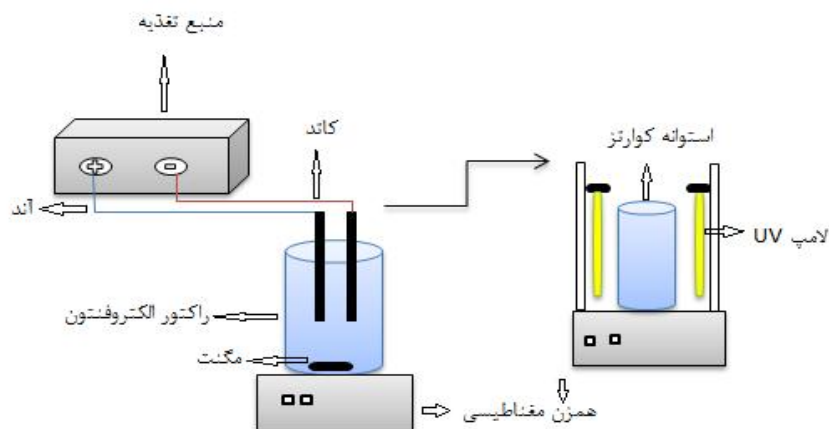


در مطالعات متعددی از ترکیب فرایند فتوکاتالیستی و اکسیداسیون پیشرفته استفاده شده است که از آن جمله می‌توان به حذف رنگ (۱۲) و حذف نیتروفنل (۱۳) از فاضلاب اشاره نمود.

در این تحقیق پارامترهای موثر شامل pH، زمان، دانسیته جریان، غلظت اولیه پارا کلروفنل و غلظت پراکسید هیدروژن در فرایند الکتروفنتون و pH و دز

آبی شده است (۳). آلوده شدن خاک با این ترکیب نیز موجب بهم خوردن تعادل شیمیایی بافت خاک شده و آلودگی منابع آب زیرزمینی را در پی خواهد داشت (۲). در غلظت‌های بالای ۱ میلی‌گرم بر لیتر این ماده جهت موجودات زنده بسیار سمی بوده و سبب تنفس نامنظم، ضعف و لرزش عضلات، کاهش وزن، دشواری در بلع، تیرگی رنگ ادرار، بی‌نظمی‌های قلبی و سرطان پوست در انسان می‌گردد (۴). آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا حد مجاز این ماده در آب آشامیدنی و آب‌های سطحی را به ترتیب کمتر از ۰/۵ و ۱ میلی‌گرم بر لیتر تعیین نموده است (۵،۲). با توجه به پیامدهای زیست محیطی و بهداشتی پارا کلروفنل و قوانین سختگیرانه موجود، از این رو حذف این ماده از فاضلاب صنایع به عنوان یک مسئله زیست محیطی مهم مطرح می‌باشد. تاکنون روش‌های متعددی بمنظور حذف پارا کلروفنل از محیط‌های آبی مورد مطالعه قرار گرفته است که از متداول‌ترین آنها روش‌های بیولوژیکی، جذب و کلرزی است (۱). از جمله محدودیت روش‌های بکار برده شده می‌توان به مقاومت پارا کلروفنل در برابر تجزیه بیولوژیکی به دلیل حضور پیوند مقاوم کلر و کربن در ساختار آن، تولید محصولات جانبی سرطان زا در اثر کلرزی و همچنین دفع مواد جاذب و هزینه‌بر بودن روش جذب اشاره نمود (۵،۲). در دهه‌های اخیر روش‌های اکسیداسیون پیشرفته در اکسید کردن ترکیبات آلی به آب، دی اکسید کربن و ترکیبات قابل تجزیه بیولوژیکی بر پایه تولید رادیکال هیدروکسیل با خاصیت اکسید کنندگی بالا گسترش یافته‌اند (۶). در این بین، فرایند اکسیداسیون فتون در حضور کاتالیست یون آهن دو ظرفیتی و پراکسید هیدروژن به دلیل کارایی بالا، سادگی در کاربرد و تجهیزات ساده محبوبیت بیشتری یافته است (۷)، اما به دلیل مشکلات ناشی از تهیه و افزودن آهن، فرایند الکتروفنتون با هدف تامین آهن به طریق

استفاده گردید، که به یک منبع تغذیه دیجیتال وصل بود. سطح موثر الکتروود ۵۰ سانتی متر مربع بود. قبل از شروع فرایند جهت آماده سازی نمونه ابتدا با در نظر گرفتن مقادیر ثابت پارامترهای دیگر، تغییرات pH در محدوده مورد نظر مورد ارزیابی قرار گرفت. به این منظور pHهای مورد آزمایش با استفاده از اسید سولفوریک و هیدروکسید سدیم یک مولار تنظیم گردید تا بالاترین کارایی حذف آلاینده در pHهای مختلف مشخص گردد پس از بدست آوردن مناسبترین pH پارامترهای بعدی به همین صورت مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت همگن نمودن محلول یک همزن مغناطیسی با دور ۲۰۰ دور در دقیقه مورد استفاده قرار گرفت. با روشن کردن منبع تغذیه و تنظیم میزان جریان فرایند تجزیه پاراکلروفنل نیز شروع گردید و در طول زمانهای مختلف نمونه برداری انجام گرفت. پس از اندازه گیری و بدست آوردن کارایی حذف آلاینده در فرایند الکتروفنتون پساب حاصل وارد راکتور فتوکاتالیستی شد و سنجش غلظت باقی مانده آلاینده مورد آزمایش قرار گرفت. شماتیک راکتور مورد مطالعه در شکل ۱ نشان داده شده است.



شکل ۱. شماتیک راکتور مورد استفاده در مطالعه حاضر

گردید. پس از تنظیم pH، مقدار مشخص دی اکسیدتیتانیوم به آن اضافه گردید. از ۲ لامپ UVA با توان ۶ وات با حداکثر انتشار در طول موج ۳۶۵

دی اکسید تیتانیوم در فرایند UV/TiO<sub>2</sub> به منظور تعیین کارایی حذف پاراکلروفنل در زمانهای مختلف مورد بررسی قرار گرفتند.

## روش کار

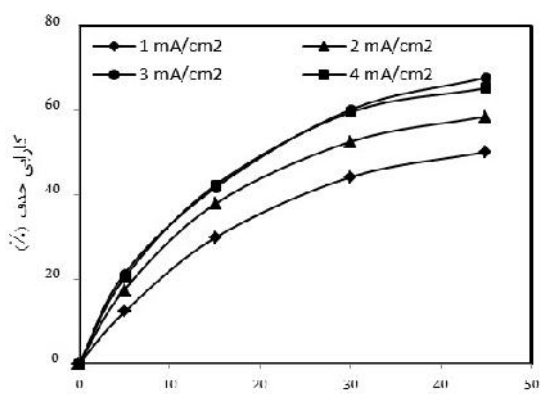
مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی است که در مقیاس پایلوت انجام گرفت. کلیه ترکیبات مورد استفاده در این آزمایش از جمله پاراکلروفنل، هیدروکسید پتاسیم، ۴ آمینو آنتی پیرین، فری سیانید پتاسیم، دی پتاسیم هیدروژن فسفات، پتاسیم دی هیدروژن فسفات، اسید سولفوریک، هیدروکسید سدیم و پراکسید هیدروژن از شرکت مرک خریداری شدند. نمونه حاوی غلظت‌های مورد نظر از پاراکلروفنل با استفاده از محلول استوک (۱ گرم برلیتر آب مقطر) تهیه شد. دی اکسید تیتانیوم (P25) با سطح ویژه ۵۰ g/m<sup>2</sup> و اندازه متوسط ذرات ۲۱ نانومتر از شرکت Evonik خریداری گردید.

فرایند الکتروفنتون در یک استوانه شیشه ای (قطر ۶ سانتی متر و ارتفاع ۱۶ سانتی متر) حاوی ۳۰۰ میلی لیتر محلول پاراکلروفنل انجام گرفت. به منظور تولید یون فرو، از ۲ الکتروود آهن با ابعاد ۱۵×۲/۵×۰/۱ سانتی متر به عنوان آند و کاتد

برای فرایند فتوکاتالیست از یک استوانه کوارتزی با حجم ۱۹۰ میلی لیتر استفاده گردید. ۱۵۰ میلی لیتر از پساب حاصل از فرایند الکتروفنتون وارد راکتور

### تأثیر دانسیته جریان بر فرایند الکتروفتون

با در نظر گرفتن pH برابر ۳ بدست آمده از مرحله قبل، راندمان حذف پارا کلروفنل در دانسیته جریان (۴-۱) میلی آمپر بر سانتی مربع انجام شد. نتایج این بخش در شکل ۳ مشاهده می‌شود. بر این اساس با افزایش دانسیته جریان از ۱ تا ۳ میلی آمپر راندمان حذف از ۵۰/۲ به ۶۷/۸ درصد افزایش یافت و پس از آن در دانسیته جریان ۴ میلی آمپر بر سانتی متر مربع راندمان کاهش یافت و به ۶۵/۳ درصد رسید.



زمان واکنش (دقیقه)

شکل ۳. تأثیر دانسیته جریان های مختلف بر راندمان الکتروفتون (غلظت اولیه ۴ کلروفنل ۵۰ mg/L، غلظت پراکسید هیدروژن ۳ mM، pH=۳، زمان ۴۵ min)

### تأثیر دز بهینه پراکسید هیدروژن بر فرایند الکتروفتون

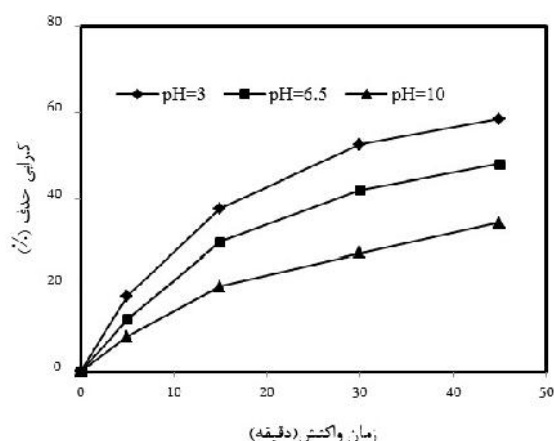
تعیین دز بهینه پراکسید هیدروژن در محدوده (۷-۱) میلی مول در pH برابر ۳ و دانسیته جریان ۳ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و زمان ۵ تا ۴۵ دقیقه با غلظت اولیه پارا کلروفنل ۵۰ میلی گرم بر لیتر مورد آزمایش قرار گرفت. طبق شکل ۴ با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن راندمان حذف افزایش و به میزان ۷۶/۲ درصد در غلظت ۵ میلی مول رسید و پس آن در غلظت‌های بالاتر فرایند با کاهش راندمان مواجه شد.

نانومتر به عنوان منبع نوری استفاده شد. دو لامپ در دو سمت راکتور با فاصله ۲ سانتی متر قرار گرفت. به منظور گرم شدن لامپها، قبل از شروع فرایند لامپها به مدت ۱۰ دقیقه روشن بودند. در فواصل زمانی ۱ ساعت نمونه گرفته شد و مورد آنالیز قرار گرفت. (لازم به ذکر است که توانایی جذب با دی اکسید تیتانیوم به تنهایی در طول ۴ ساعت کمتر از ۱۰٪ بود). مقادیر جذب پارا کلروفنل باقیمانده طبق روش رنگ سنجی ۴ آمینو آنتی پیرین دستورالعمل D-۵۵۳۰ و با اسپکتروفتومتری در طول موج ۵۰۰ نانومتر انجام یافت (۱). همچنین برای اندازه گیری COD از روش تقطیر برگشتی استفاده گردید (۱۴).

### یافته‌ها

#### بررسی تأثیر pH بر فرایند الکتروفتون

در این مطالعه تأثیر pH در سه محدوده (۱۰-۶/۵-۳) مورد بررسی قرار گرفت. همانگونه که در شکل ۲ نشان داده شده است، بیشترین راندمان حذف در pH برابر ۳ به میزان ۵۸/۶ درصد بدست آمد و با افزایش pH راندمان حذف کاهش یافت، به گونه‌ای که در pH معادل ۱۰ به ۳۴/۶ درصد رسید.



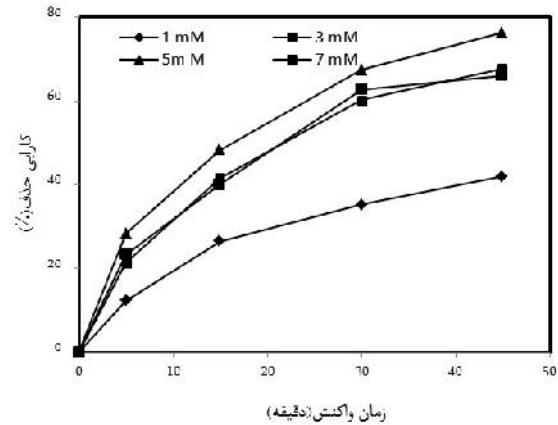
زمان واکنش (دقیقه)

شکل ۲. تأثیر pH های مختلف بر راندمان الکتروفتون (غلظت اولیه ۴ کلروفنل ۵۰ mg/L، غلظت پراکسید هیدروژن ۳ Mm، دانسیته جریان ۳ mA/cm<sup>2</sup>، زمان ۴۵ min)

در این مرحله از فرایند جهت بررسی کارایی فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم پساب حاصل از فرایند الکتروفتون در شرایط pH برابر ۵/۸، دانسیته جریان ۳ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، غلظت پراکسید هیدروژن ۵ میلی مول وارد فرایند فتوکاتالیستی گردید و دو پارامتر pH و دزدی اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است جهت ادامه آزمایشات محققین بیشترین غلظت پارا کلر فنل (۱۰۰ mg/L) را مد نظر قرار دادند. غلظت باقیمانده حاصل از ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر در پساب خروجی از الکتروفتون حدود ۳۵ میلی گرم بر لیتر بدست آمد.

#### بررسی تعیین pH بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی

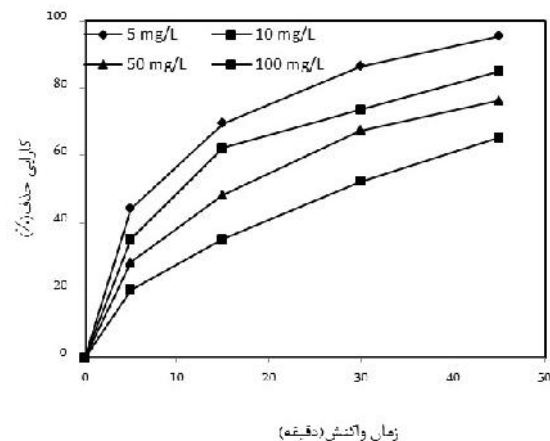
در این مرحله پساب حاصل از فرایند الکتروفتون با pH برابر ۵/۸ و غلظت باقیمانده آلاینده حدود ۳۵ میلی گرم بر لیتر در زمان ۲۴۰ دقیقه وارد فرایند فتوکاتالیستی گردید و سه pH (۱۰-۷-۵/۸-۳) مورد بررسی قرار گرفت. در این مرحله در pH برابر ۳ و ۵/۸ و ۷ و ۱۰ راندمان حذف به ترتیب برابر ۵۲/۵۷، ۶۵/۸۳، ۱۴/۸۴، ۴۲/۲۸ (شکل ۶).



شکل ۴. تاثیر غلظت های مختلف پراکسید هیدروژن بر راندمان الکتروفتون (غلظت اولیه ۴ کلروفنل ۵۰،۳ mg/L، pH=۵،۰، دانسیته جریان ۳ mA/cm<sup>2</sup>، زمان ۴۵ min)

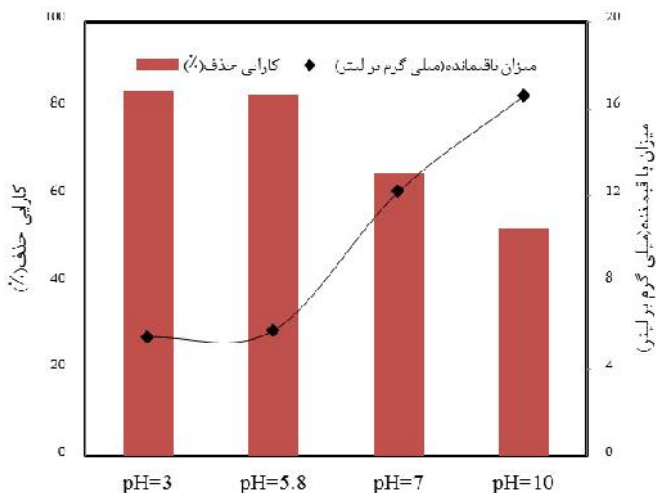
#### غلظت اولیه پارا کلروفنل

تعیین تاثیر غلظت اولیه ۴ کلروفنل بر کارایی حذف فرایند الکتروفتون با تغییر در غلظت اولیه آلاینده (۵-۱۰-۵۰-۱۰۰) میلی گرم بر لیتر انجام شد. همانگونه که در شکل ۵ مشخص است بیشترین راندمان حذف در غلظت ۵ میلی گرم بر لیتر برابر ۹۵/۴ درصد و کمترین راندمان در بیشترین غلظت و برابر ۶۵/۲ درصد بدست آمد.

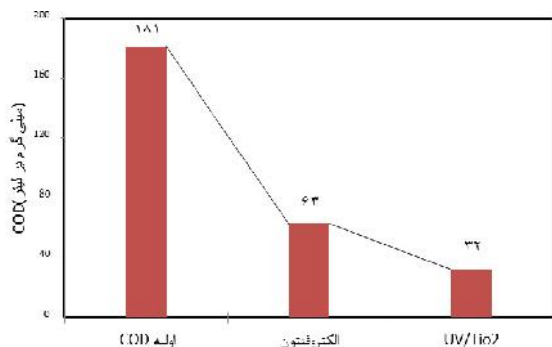


شکل ۵. تاثیر غلظت های مختلف ۴ کلروفنل بر راندمان الکتروفتون (غلظت پراکسید هیدروژن ۵ mM، دانسیته جریان ۳ mA/cm<sup>2</sup>، pH=۳، زمان ۴۵ min)

#### بررسی کارایی فرایند فتوکاتالیستی بر راندمان حذف پارا کلروفنل



شکل ۶. تاثیر pH های مختلف بر راندمان فتوکاتالیستی (غلظت اولیه ۴ کلروفنل ۳۵ mg/L، دزدی اکسید تیتانیوم ۱ g/L، زمان ۲۴۰ min)



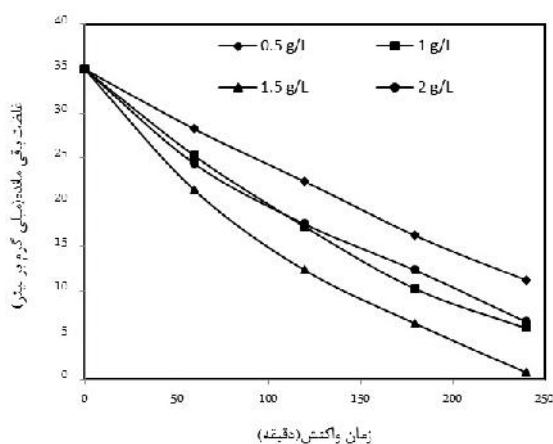
شکل ۸. میزان حذف COD در فرایند الکتروفتون (غلظت پراکسید هیدروژن ۵mM، دانسیته جریان ۳.۳mA/cm<sup>2</sup>، pH=۳، زمان ۴۵ min) و UV/TiO<sub>2</sub> (TiO<sub>2</sub>=۱/۵g/L، pH=۵/۸، زمان ۲۴۰ min)

### بحث و نتیجه گیری

یکی از پارامترهای تاثیرگذار بر کارایی فرایند الکتروفتون، pH محلول می‌باشد. این پارامتر در واکنش الکتروفتون نقش کلیدی ایجاد می‌کند، بگونه‌ای که می‌تواند تعیین کننده مدت زمان پایداری پراکسید هیدروژن، میزان تولید رادیکال هیدروکسیل و تعیین گونه و حالت آهن محلول موجود در محیط باشد (۱۶، ۱۵). با توجه به نتایج حاصل در شکل ۱ بیشترین میزان کارایی فرایند در pH برابر ۳ بدست آمد و با افزایش pH کاهش راندمان مشاهده گردید. با در نظر گرفتن میزان سرعت تجزیه پراکسید هیدروژن در pH برابر ۷ و ۱۰ که به ترتیب برابر  $۲/۳ \times 10^{-۲}$  و  $۷/۴ \times 10^{-۲}$  بر دقیقه می‌باشد، لذا با افزایش pH بخصوص بالای pH=۵، پراکسید هیدروژن به دلیل ناپایداری در ساختار به آب و اکسیژن تبدیل می‌گردد (۱۷). همچنین با افزایش pH، یون‌های آهن فریک شروع به ته نشینی می‌نمایند. این امر با کاهش غلظت  $Fe^{3+}$  در محیط واکنش، مانع انجام واکنش یون‌های آهن فریک با پراکسید هیدروژن می‌گردد. از سویی دیگر به دلیل ته نشین شدن یون‌های آهن فریک بر سطح الکترودها از احیای یون‌های آهن فرو جلوگیری بعمل می‌آید. همچنین بسیاری از محققین بازسازی یون‌های آهن فرو را تنها در pHهای اسیدی و به فرم محلول گزارش نموده اند، در

### بررسی دزدی اکسید تیتانیوم بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی

در این مرحله از آزمایشات و به منظور تعیین تاثیر دزد مناسب دی اکسید تیتانیوم غلظت‌های مختلف در دامنه (۰/۵-۲) گرم بر لیتر در شرایط بدست آمده از مراحل قبل مورد بررسی قرار گرفت. نتایج ارائه شده در شکل ۷ گویای عملکرد بهتر دزد کاتالیست ۱/۵ گرم در کارایی فرایند است و در دزهای بالاتر کاتالیست، کارایی فرایند کاهش یافت.



شکل ۷. تاثیر دزد مختلف دی اکسید تیتانیوم بر راندمان فتوکاتالیستی (غلظت اولیه ۴ کلروفنل ۳۵mg/L، pH=۵/۸، زمان ۲۴۰ min)

### بررسی میزان حذف COD حاصل از فرایند الکتروفتون و فتوکاتالیست

نتایج حاصل از اندازه گیری میزان COD در شکل ۸ نشان داده شده است. براین اساس میزان COD اولیه حاصل از ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر پارا کلروفنل برابر ۱۸۱ میلی گرم بر لیتر بدست آمد. میزان COD در پساب خروجی از فرایند توام الکتروفتون و فتوکاتالیستی در شرایط بدست آمده از انجام واکنش به ترتیب برابر ۶۳ و ۳۲ میلی گرم بر لیتر حاصل شد. به طور کل میزان کارایی فرایند در حذف COD برابر ۸۲ درصد گزارش گردید.

کمر است، لذا تجزیه و تخریب آلاینده با روند کاهش می‌مواجه خواهد شد (۱۸).



طبق شکل ۵ در بررسی غلظت اولیه پاراکلروفنل بر کارایی حذف الکتروفنتون مشخص شد که با افزایش غلظت اولیه آلاینده راندمان حذف کاهش یافت. این امر را می‌توان اینگونه توصیف نمود که با افزایش غلظت آلاینده، امکان تشکیل محصولات واسطه ناشی از اکسیداسیون پاراکلروفنل صورت گرفته و این مواد تشکیل شده در مصرف رادیکال هیدروکسیل رقابت می‌نمایند. از سویی دیگر با توجه به ثابت ماندن شرایط عملیاتی آزمایش در غلظت‌های بالاتر با افزایش میزان مولکول‌های آلاینده میزان مواد کاتالیزور همانند آهن فرو و پراکسید هیدروژن به مصرف رسیده و با کاهش میزان رادیکال هیدروکسیل تولیدی میزان تماس و مواجهه آلاینده با آن کاهش می‌یابد (۷،۱۶).

#### فرایند فتوکاتالیستی

پساب حاصل از فرایند الکتروفنتون در شرایط با pH معادل ۵/۸ و غلظت پراکسید هیدروژن ۵ میلی مول و غلظت باقی مانده حدود ۳۵ میلی گرم بر لیتر پاراکلروفنل در دانسیته جریان ۳ میلی آمپر بر سانتی متر مربع وارد راکتور فتوکاتالیستی گردید. با توجه به اینکه pH نقش بسیار مهمی در فرایند فتوکاتالیستی دارد لذا تاثیر این پارامتر در این مرحله مورد آزمایش قرار گرفت. طبق نتایج بدست آمده بیشترین کارایی سیستم در pHهای اسیدی برابر ۳ و ۵/۸ در طول ۲۴۰ دقیقه تابش به ترتیب برابر ۸۴/۲۸ و ۸۳/۴۲ درصد بدست آمد. در حالیکه در شرایط قلیایی و pH معادل ۷ و ۱۰ کارایی فرایند به ۶۵/۱۴ و ۵۲/۵۷ درصد کاهش یافت. با در نظر گرفتن عدم تفاوت چشمگیر کارایی بین دو pH اسیدی به همین لحاظ در این مرحله جهت جلوگیری از افزایش هزینه‌های تنظیم pH پساب ورودی، pH

صورتی که در pHهای بالا آهن به شکل کلویدی تبدیل می‌گردد (۱۹،۱۸). طبق مطالعه ای که توسط روزالس انجام شد، حذف رنگ توسط فرایند الکتروفنتون در pH برابر ۲ بدست آمد (۲۰).

در شکل ۳ اثر دانسیته جریان بر کارایی فرایند الکتروفنتون در حذف پاراکلروفنل نشان داده شد. دانسیته جریان نقش موثری در حذف و معدنی‌سازی آلاینده و کنترل تولید میزان رادیکال هیدروکسیل در محیط دارد. تاثیر دانسیته جریان بر حذف پاراکلروفنل با میزان آزاد سازی یون‌های آهن فرو از آند و پراکسید هیدروژن مصرفی قابل تفسیر است. با در نظر گرفتن این نکته که تنها منبع تولید یون‌های آهن دو ظرفیتی الکترودهای آهن موجود در آند می‌باشد، لذا با افزایش جریان الکتریکی آزاد سازی یون‌های آهن فرو از آند بیشتر می‌گردد و میزان یون‌های  $\text{Fe}^{2+}$  تولیدی در محیط واکنش زیاد شده و در پی آن جهت تسریع در انجام واکنش (۳) میزان پراکسید هیدروژن مصرفی نیز افزایش می‌یابد؛ از اینرو تولید رادیکال هیدروکسیل که عامل اصلی در حذف و ناپایداری سازی پاراکلروفنل است با سرعت بیشتری صورت گرفته و کارایی فرایند ارتقا می‌یابد (۱۵،۱۷).

پراکسید هیدروژن در فرایند فنتون و فرایندهای برگرفته از آن همانند الکتروفنتون از منابع مهم تولید رادیکال هیدروکسیل محسوب می‌گردد. همانگونه که در شکل ۴ نشان داده شده است، زمانی که این ماده در حد متعادل و مناسب به راکتور اضافه می‌گردد، کارایی فرایند در حداکثر مقدار خود می‌باشد اما با افزودن بیش از حد آن به راکتور به دلیل مصرف شدن پراکسید هیدروژن جهت اکسید کردن یون‌های آهن فرو در طی واکنش‌های (۹) و (۱۰) از محیط واکنش خارج شده و از سویی دیگر طی این واکنش‌ها با تولید رادیکال  $\text{HO}_2^\bullet$  با پتانسیل اکسیداسیون (۱/۶۵ eV) که در مقایسه با پتانسیل اکسیداسیون رادیکال هیدروکسیل (۲/۸ V) بسیار



### بررسی میزان حذف COD در فرایند الکتروفتون و فتوکاتالیست

از آنجایی که در هنگام تجزیه پاراکلروفنل واسطه‌های آلی مختلفی تولید می‌شوند، لذا بررسی واسطه‌های حاصل در کنار تجزیه پاراکلروفنل ضروری می‌باشد. همچنین اندازه‌گیری شاخص COD در کنار حذف آلاینده نشان از میزان معدنی‌سازی مولکول‌های پاراکلروفنل در فرایند می‌باشد. طبق شکل ۸ بررسی میزان تاثیر فرایند توام الکتروفتون و فتوکاتالیستی در کاهش COD حاکی از آن است که تلفیق دو فرایند مذکور قادر است در شرایط بدست آمده میزان COD ورودی را به ۳۲ میلی‌گرم بر لیتر در خروجی کاهش دهد که این میزان معادل ۸۲ درصد حذف COD می‌باشد. طبق نتایج بدست آمده کارایی فرایند در حذف COD نسبت به پاراکلروفنل در زمان‌های طولانی‌تری امکان پذیر است. سخت تجزیه پذیری COD را می‌توان ناشی از طبیعت پیچیده‌ی موادی که نیاز به معدنی‌سازی دارند، بیان نمود (۲۴،۵).

### نتیجه گیری

در این مطالعه حذف پاراکلروفنل با استفاده از فرایند ترکیبی الکتروفتون و UV/TiO<sub>2</sub> انجام شد. براساس نتایج بدست آمده غلظت باقیمانده از ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر پاراکلروفنل در شرایط pH برابر ۳، دانسیته جریان ۳ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع، غلظت پراکسید هیدروژن ۵ میلی‌مول و در زمان ۴۵ دقیقه به ۳۵ میلی‌گرم بر لیتر رسید. همچنین در ترکیب با فرایند فتوکاتالیستی در pH برابر ۵/۸ و دز دی‌اکسید تیتانیوم ۱/۵ گرم غلظت از ۳۵ میلی‌گرم به ۰/۸ میلی‌گرم کاهش یافت و میزان COD پساب خروجی از فرایند الکتروفتون و فتوکاتالیستی برابر با ۸۲ درصد بدست آمد. به طور کل می‌توان نتیجه گرفت ترکیب این دو فرایند قادر به تامین

نزدیک به خنثی (۵/۸) به عنوان بهترین کارایی فرایند انتخاب گردید.

با توجه به نقطه ZPC دی‌اکسید تیتانیوم که برابر ۶/۲۵ می‌باشد در رابطه با تاثیر pH<sub>ZPC</sub> بر عملکرد کاتالیست دو حالت وجود دارد. در pH‌های کمتر از ۶/۲۵ سطح کاتالیست دارای بار مثبت شده و به جذب مولکول‌های با بار غیرهمنام تمایل پیدا می‌نماید و در pH‌های بالاتر از نقطه ZPC بار سطح کاتالیست منفی میگردد (۱۰،۹). از اینرو می‌توان به باردار شدن TiO<sub>2</sub> به صورت TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup> در محیط اسید اشاره نمود که با در نظر گرفتن گروه‌های عاملی با بار منفی در ساختار پاراکلروفنل لذا راندمان بالای فرایند فتوکاتالیستی در شرایط اسیدی دور از انتظار نخواهد بود (۲۲،۲۱).



در بررسی غلظت اولیه نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر راندمان حذف پاراکلروفنل طبق شکل ۷ مشاهده شد با افزایش دز کاتالیست کارایی حذف بیشتر می‌گردد. میزان باقیمانده پاراکلروفنل در دزهای دی‌اکسید تیتانیوم ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲ گرم بر لیتر به ترتیب ۱۱/۲، ۵/۸، ۰/۸ و ۶/۵ میلی‌گرم بر لیتر گزارش شد. بر این اساس بهترین کارایی فرایند در دز ۱/۵ گرم بر لیتر بدست آمد. در غلظت‌های بالا با افزایش تعداد و دانسیته نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم میزان فوتونها و مولکول‌های پاراکلروفنل جذب شده افزایش یافته و کارایی فرایند ارتقا می‌یابد. در حالیکه با افزایش دز دی‌اکسید تیتانیوم به بیش از ۱/۵ گرم بر لیتر به علت کدورت ایجاد شده از شدت نور UV کاسته شده و تولید رادیکال هیدروکسیل نیز کم می‌گردد (۵). نتایج حاصل از این مطالعه با سایر مطالعات همخوانی دارد. در مطالعه ای که توسط ماها پاتارا و همکاران صورت گرفت آنان به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت دی‌اکسید تیتانیوم کارایی حذف آلاینده افزایش می‌یابد (۲۳).

استانداردهای زیست محیطی پاراکلروفنل در تخلیه فاضلاب به محیط زیست می‌باشد.

مازندران در تامین هزینه این تحقیق با شماره طرح ۱۸۶/۹۴ و ۱۸۷/۹۴ و آقای کریم پور که در تهیه راکتور کوارتز مساعدت نمودند، تشکر و قدردانی می‌گردد.

### تشکر و قدردانی

بدینوسیله از حمایت مالی کمیته تحقیقات دانشجویی، معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی

### References

- 1- Jimenez-Becerril J, Martinez-Hernandez A, Granados-Correa F, Zavala Arce RE. Methylene Blue and 4-Chlorophenol Photodegradation Using Gamma-Irradiated Titanium Oxide. J Chem Soc Pak. 2013;35 (1):23.
- 2- Kurniawan TA, Waihung L, Repo E, Sillanpaa ME. Removal of 4-Chlorophenol from Contaminated Water using Coconut Shell Waste Pretreated with Chemical Agents. J chem technol biotechnol. 2010;85 (12):1616-27.
- 3- Martins AF, Wilde ML, Vasconcelos TG, Daniell.M H. Nonylphenol Polyethoxylate Degradation by Means of Electrocoagulation and Electrochemical Fenton. Sep Purif Technol. 2006;50 (2):249-55.
- 4- Akbari S, Ghanbari F, Moradi M. Bisphenol A degradation in aqueous solutions by electrogenerated ferrous ion activated ozone, hydrogen peroxide and persulfate: applying low current density for oxidation mechanism. Chem Eng J. 2016;294:298-307.
- 5- Neppolian B, Ciceri L, Bianchi CL, Grieser F, Ashokkumar M. Sonophotocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol using Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiZrO<sub>4</sub> as a Visible Light Responsive Photocatalyst. Ultrason Sonochemi. 2011;18 (1):135-9.
- 6- Khandelwal D, Ameta R. Use of Photo-Fenton Reagent in the Degradation of Basic Yellow 2 in Aqueous Medium. Res J Rec Scien. 2013;2 (1):39-43.
- 7- Zhou M, Yu Q, Lei L, Barton G. Electro-Fenton Method for the Removal of Methyl Red in an Efficient Electrochemical System. Sep Purif Technol. 2007;57 (2):380-7.
- 8- Kurt U, Apaydin O, Gonullu MT. Reduction of COD in Wastewater from an Organized Tannery Industrial Region by Electro-Fenton process. J Hazard Mater. 2007;143 (1-2):33-40.
- 9- Khataee A, Vatanpour V, Ghadim AA. Decolorization of CI Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO<sub>2</sub>, Fenton, Fenton-like, Electro-Fenton and Electrocoagulation Processes: a Comparative Study. J Hazard Mater. 2009;161 (2):1225-33.
- 10- Alijani S, Vaez M, Zarin ghalam A. Comparative Study on the Photodegradation of Acid Black 26 from Synthetic Wastewater using Slurry and Immobilized TiO<sub>2</sub> on the Sackcloth Fiber. Iran J Health & Environ. 2013;7:243-56.
- 11- Carp O, Huisman CL, Reller A. Photo Induced Reactivity of Titanium Oxide. Solid State Chem. 2004; 23:33-177.
- 12- Peralta-Hernández J, Martínez-Huitle CA, Guzmán-Mar JL, Hernández-Ramírez A. Recent Advances in the Application of Electro-Fenton and Photoelectro-Fenton process for Removal of Synthetic Dyes in Wastewater Treatment. J Environ Eng Manag. 2009;19 (5):257-65.
- 13- Wei L, Zhu H, Mao X, Gan F. Electrochemical Oxidation Process Combined with UV Photolysis for the Mineralization of Nitrophenol in Saline Wastewater. Sep Purif Technol. 2011;77 (1):18-25.
- 14- APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington DC: APHA, 1999.
- 15- Wang CT, Chou WL, Chung MH, Kuo YM. COD Removal from Real Dyeing Wastewater by Electro-Fenton Technology Using an Activated Carbon Fiber Cathode. Desalination. 2010; 253 (1): 129-34.
- 16- Xu XR, Li XY, Li XZ, Li HB. Degradation of Melatonin by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. Sep Purif Technol. 2009; 68(2): 261-66.

- 17-Nidheesh P, Gandhimathi R. Trends in Electro-Fenton Process for Water and Wastewater Treatment: an Overview. *Desalination*. 2012;299:1-15.
- 18-Atmaca E. Treatment of Landfill Leachate by Using Electro-Fenton Method. *J Hazard Mater*. 2009;163 (1):109-14.
- 19-Orkun MO, Kuleyin A. Treatment Performance Evaluation of Chemical Oxygen Demand from Landfill Leachate by Electro-Coagulation and Electro-Fenton Technique. *Environ Prog Sustain Energ*. 2012;31 (1):59-67.
- 20-Rosales E, Pazos M, Longo M, Sanromán M. Electro-Fenton Decoloration of Dyes in a Continuous reactor: a Promising Technology in Colored Wastewater Treatment. *Chem Eng J*. 2009;155 (1):62-7.
- 21-Sohrabi M, Ghavami M. Photocatalytic Degradation of Direct Red 23 Dye Using UV/TiO<sub>2</sub>: Effect of Operational Parameters. *J Hazard Mater*. 2008;153 (3):1235-9.
- 22-Dianati Tilaki RM, Zazoli MA, Yazdani J, Alamgholilu M. Efficiency and Kinetics Studies of Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Sunlight in the Presence of Zinc Oxide Nanoparticles. *J Ardabil Univ Med Sci*. 2014;6 (2):134-43.
- 23- Mohapatra P, Samantaray SK, Parida K. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over sulphate modified titania. *J Photochem and Photobio A: Chem*. 2005;170 (2):189-94.
- 24-Mohajeri S, Aziz HA, Isa MH, Zahed MA, Adlan MN. Statistical Optimization of Process Parameters for Landfill Leachate Treatment using Electro-Fenton Technique. *J Hazard Mater*. 2010;176 (1):749-58.