

## Removal of Water Soluble Phenol by Simultaneous using of UV Radiation and ZnO

Biglari H.<sup>1</sup> *MSc*, Sajjadi S.A.<sup>1</sup> *PhD*, Javan N.<sup>2</sup> *BSc*, Mirzabeigi M.<sup>3</sup> *BSc*, Afsharnia M.\* *PhD*

\*Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Gonabad University of Medical Sciences, Gonabad, Iran

<sup>1</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Gonabad University of Medical Sciences, Gonabad, Iran

<sup>2</sup>Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran

<sup>3</sup>Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

### Abstract

**Aims:** As toxic pollutants, phenol and its solutions in water affect human's health. Noticing the risk, crucial standards have been provided by different organizations to control concentrations of the solutions in water. The aim of this study was to investigate nano-photocatalytic process of nano ZnO/UV radiation in the analysis of phenol solution in water.

**Materials & Methods:** In the laboratory-experimental study, samples of artificial wastewater containing 50, 100, and 200mg/l phenol were poured into a 1l laboratory readymade reactor via discontinuous method. The effects of the parameters of 50, 75, and 125W UV radiation, 0.1 and 0.2 g/l ZnO concentrations, and pH 5, 7, and 9 at 5-30min oxidation times on phenol removal were separately and simultaneously investigated. Final phenol concentration was determined by 500nm wavelength spectrophotometry method.

**Findings:** After 30min, pH 5 having reached pH 9, the process efficiency decreased from about 93% to 73%. Dose of ZnO nanoparticles having been increased from 0.1g/l to 0.2g/l, the efficiency of phenol analysis led to a decrease in phenol removal from 93.2% to 88.4%. Phenol concentration having been increased from 50mg/l to 200mg/l, efficiency was decreased from 93% to about 71%.

**Conclusion:** Dose of ZnO nanoparticles, pH, and primary phenol concentration being reduced and oxidation time and UV radiation intensity being increased, phenol removal efficiency increases during the process.

**Keywords:** Phenol; Ultraviolet Rays; Zinc Oxide; Photocatalyst

---

\* Corresponding Author

Tel: +985157225027

Fax: +985157223814

Address: Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, University of Medical Sciences, Gonabd, Khorasan Razavi, Iran. Postal Code: 9691793718

mafsharnia2000@yahoo.com

Received: December 26, 2015

Accepted: April 19, 2016

ePublished: June 7, 2016

## حذف فنل محلول در آب با استفاده همزمان از تابش فرابنفش و اکسید روی

### مقدمه

افزایش روزافزون نیازهای بشر، حضور ترکیبات آلی و غیرآلی نوترکیب و پیچیده را در پساب صنایع گوناگون از جمله پساب صنایع شیمیایی و پتروشیمی به دنبال داشته است [۱]. از آنجا که بسیاری از آن ترکیبات دارای ماهیت سمی هستند، توسط فرآیندهای متداول امور تصفیه آب قابل حذف نیستند و این امر موجب تشدید نگرانی مسئولان بهداشت در زمینه عدم کنترل یا تصفیه ناکافی این قبیل آلودگی‌ها شده است [۲، ۳]. به علاوه، تمرکز بر کاهش میزان ضایعات و مصارف اولیه آب در صنایع در سال‌های اخیر موجب تغلیظ و افزایش سمیت پساب‌ها شده است. بنابراین دفع مناسب این قبیل پساب‌ها و کاهش آلاینده‌های آنها در حدود استانداردهای زیست‌محیطی اهمیت بسیاری یافته است [۴].

بین آلاینده‌های آب با ماهیت آلی، فنل و مشتقات آن از مهم‌ترین و متداول‌ترین آلاینده‌های منابع آبی به شمار می‌روند و از این منظر در امور تصفیه آب بسیار مورد توجه مسئولان ذی‌ربط قرار گرفته‌اند [۵]. فنل و مشتقات آن در آب محلول بوده و موجب بروز مشکلاتی همچون ایجاد طعم و بوی نامطبوع، سرطان‌زایی، جهش‌زایی، ناقص‌الخلقه‌زایی، تخریب پروتئین و بافت‌ها، از کار افتادگی سیستم اعصاب مرکزی، آسیب به کلیه، کبد، پانکراس و بطور کلی ایجاد مسمومیت برای کلیه موجودات و انسان می‌شوند [۶، ۷]. مواجه‌شدن با غلظت‌های ۱۰ تا ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فنل محلول در آب برای بسیاری از آرگانیزم‌های آبی کشنده خواهد بود [۸]. سازمان جهانی بهداشت و برنامه ملی سم‌شناسی، حداکثر غلظت مجاز حضور فنل در منابع آب آشامیدنی را به میزان ۰/۰۰۱ میلی‌گرم بر لیتر تدوین و تعیین کرده‌اند [۹، ۱۰]. سازمان حفاظت محیط زیست ایالات متحده حداکثر غلظت مجاز فنل موجود در پساب صنایع را برای تخلیه به رودخانه‌ها، کمتر از ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر تعیین کرده است و گزارش نموده حضور مقادیر بیش از ۱ میلی‌گرم بر لیتر فنل در محیط‌های آبی بر حیات آبزیان اثر محسوسی خواهد گذاشت و موجب مرگ ماهیان می‌شود [۱۱]. فنل به طور گسترده در صنایع داروسازی، شیمیایی و پتروشیمی مورد استفاده قرار می‌گیرد و با توجه به پایداری و عدم حذف کافی طی فرآیندهای متداول تصفیه، بدون تغییر در میزان و ماهیت، از طریق پساب آن صنایع به محیط تخلیه می‌شود [۱۲]. روش‌های تصفیه متداولی از جمله هضم بیولوژیکی، تصفیه فراصوتی، فیلتراسیون غشایی، استخراج حلالی، تصفیه آنزیمی، جذب سطحی و تبادل یونی برای حذف فنل و سایر ترکیبات آن از محیط‌های آبی به‌کار گرفته شده‌اند اما هزینه بالا و راندمان پایین، روش‌های فوق را محدود و عموماً ناکارآمد ساخته است [۷، ۱۲]. از آنجا که در محیط‌های آبی عموماً فنل همراه سایر مواد و ترکیبات بخصوص با غلظت زیاد نمک‌ها، فلزات و سایر ترکیبات آلی وجود دارد، برای تصفیه آن به یک روش غیرانتخابی و بسیار کارآمد نیاز است. امروزه فرآیندهای

### حامد بیگلری MSc

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گناباد، گناباد، ایران

### سیدعلی سجادی PhD

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گناباد، گناباد، ایران

### نسبیه جوان BSc

مرکز تحقیقات ارتقای سلامت و ارتقاء سلامت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران

### مجید میرزاییگی BSc

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت عمومی، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

### مجتبی افشارنیا\* PhD

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گناباد، گناباد، ایران

### چکیده

**اهداف:** فنل و مشتقات محلول آن در آب از مهم‌ترین و متداول‌ترین آلاینده‌های سمی و خطرناک متاثر بر سلامت عموم افراد در جامعه هستند. این مطالعه با هدف بررسی فرآیند نانو فتوکاتالیزی نانو اکسید روی/تابش فرابنفش بر تجزیه فنل محلول در آب انجام شد.

**مواد و روش‌ها:** برای انجام این مطالعه تجربی- آزمایشگاهی ابتدا نمونه‌های فاضلاب مصنوعی محتوی فنل با غلظت‌های اولیه ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر درون یک راکتور ازپیش‌ساخته با حجم مفید یک لیتر و در مقیاس آزمایشگاهی به روش ناپیوسته ریخته شدند. اثر پارامترهای تابش پرتو فرابنفش در سه شدت ۵۰، ۷۵ و ۱۲۵ وات، اکسید روی با غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۲ گرم بر لیتر، pH ۵، ۷ و ۹ در زمان‌های اکسیداسیون ۵ الی ۳۰ دقیقه به صورت مجزا و همزمان بر حذف فنل بررسی شدند. غلظت نهایی فنل به روش اسپکتروفتومتری در طول موج ۰۰ نانومتر تعیین شد.

**یافته‌ها:** با افزایش pH از ۵ به ۹ راندمان فرآیند پس از ۳۰ دقیقه از حدود ۹۳ به ۷۳٪ کاهش یافت. کارایی تجزیه فنل با افزایش دوز نانوذرات اکسید روی از ۰/۱ به ۰/۲ گرم بر لیتر موجب کاهش راندمان حذف فنل از ۹۳/۲ به ۸۸/۴٪ شد. با افزایش غلظت ۵۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فنل، راندمان از ۹۳ به حدود ۷۱٪ کاهش یافت.

**نتیجه‌گیری:** با کاهش pH، کاهش دوز نانوذرات اکسید روی، کاهش غلظت اولیه فنل، افزایش زمان اکسیداسیون و افزایش شدت تابش فرابنفش، راندمان حذف فنل در طول فرآیند افزایش می‌یابد.

**کلیدواژه‌ها:** فنل، تابش فرابنفش، اکسید روی، فوتوکاتالیست

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۰۶

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۱/۳۱

\*نویسنده مسئول: mafsharnia2000@yahoo.com

## مواد و روش‌ها

به منظور حذف آب و سایر آلاینده‌های محتمل، کاتالیست اکسید روی (نانواسپادانا؛ ایران) ابتدا به مدت ۲۴ ساعت در دمای °C ۱۵۰ در کوره حرارت داده شد. پودر حاصل با نسبت مشخص در اتانول مخلوط و در دمای °C ۵۰ تا تبخیر کامل اتانول هم زده شد. سپس اکسید روی برای فعال‌سازی به مدت ۲ ساعت در کوره با دمای °C ۵۰±۵۰ قرار گرفت و پس از آن تا زمان استفاده در دسیکاتور نگهداری شد [۲۶]. برای انجام فرآیند از راکتور بسته‌ای با حجم ۲ لیتر مجهز به لامپ فرابنفش استفاده شد. در یک قسمت از ورودی راکتور، میردی مجهز به کربن فعال برای جلوگیری از خروج بخارات تعبیه شده بود. به منظور ایجاد دمای ثابت °C ۲۵±۲۵ حجم مفید راکتور در یک ظرف استیل با جریان گردش آب شهری قرار داده شد. همچنین در تمامی شرایط، راکتور با استفاده از فویل آلومینیومی از مواجهه با نور محیطی حفظ شد. پرتو فرابنفش UVC با استفاده از دستگاه UV3 (H9535؛ ژاپن) در فاصله ۵ سانتی‌متری از حسگر دستگاه اندازه‌گیری شد. برای جلوگیری از ته‌نشینی ذرات اکسید روی از همزن مغناطیسی با گردش ۱۰۰ دور بر دقیقه در راکتور استفاده شد.

مراحل انجام آزمایش حذف فنل با استفاده از تابش نور فرابنفش نوع C در ۳ شدت ۵۰، ۷۵ و ۱۲۵ وات، اکسید روی در غلظت‌های ۰/۱ و ۰/۲ گرم بر لیتر به صورت مجزا و همزمان در pH های ۵، ۷ و ۹ بر نمونه‌های یک لیتری محتوی غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فنل تهیه‌شده از محلول مادر ۱۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر پیگیری شد. در نهایت پس از سپری شدن زمان مورد انتظار، تغییرات غلظت نهایی فنل با برداشت نمونه در زمان‌های ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه از راکتور تحت فرآیند به حجم ۱۰ میلی‌لیتر و بلافاصله پس از سانتریفیوژ در گردش ۶۰۰۰ دور بر دقیقه به روش طیف‌سنجی توسط اسپکتروفتومتر مدل (Perkin-25-UV/vis) Elmer Lambda؛ ایالات متحده) در طول موج ۲۵۰ نانومتر براساس منبع بخش D5530 کتاب استاندارد روشی مطابق با معادله کالیبراسیون زیر اندازه‌گیری و گزارش شد [۲۷].

$$[\text{فنل}] = (9.111 \times \text{ABS}_{500}) - 0.756; R=0.994$$

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه از جمله فنل با درجه خلوص ۹۹٪، تیوسولفات سدیم، هیدروکسید آمونیوم، ۴-آمینو آنتی‌پیرین، پتاسیم فروسیانید، دی‌پتاسیم هیدروژن فسفات، پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات، یدید پتاسیم از کمپانی مرک (MERCK) آلمان و همچنین تمامی حلال‌های مورد استفاده برای آنالیزهای شیمیایی در سطح کیفیت HPLC تهیه و استفاده شدند. هدایت الکتریکی آب مقطر مورد استفاده در تهیه نمونه‌ها از ۱/۵ میکروئمانه بر سانتی‌متر کمتر بود. تنظیم pH توسط دستگاه pH متر WTW ساخت آلمان و اسید هیدروکلریک (HCL) ۰/۱ نرمال و باز هیدروکسید سدیم (NaOH) ۱ نرمال انجام شد. به منظور توصیف

اکسیداسیون پیشرفته، از جمله روش‌های کارآمد به اثبات رسیده است که در حذف بسیاری از ترکیبات آلی موجود در محیط‌های آبی و اتمسفری به شمار می‌آید [۱۳]. در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته رادیکال‌های هیدروکسیل قدرتمندی تولید می‌شود که قابلیت معدنی‌سازی طیف وسیعی از ترکیبات آلی موجود در محیط‌های آبی را دارند [۱۴]. اما با این حال علی‌رغم توانایی بالای تصفیه آلاینده‌ها، همچنان کاربری این‌گونه فرآیندها همچنان مقبولیت لازم و کافی را در سطوح تجاری برای حذف آلودگی‌های آبی کسب نکرده‌اند [۱۵]. اخیراً محققان در تلاش‌اند که با ترکیب کاربری پراکسید هیدروژن، ازون، تابش فرابنفش، فراصوت، آنیون‌ها، کاتیون‌ها در سیستم واکنشی آنها، خصوصیات این قبیل فرآیندهای کاتالیستی را اصلاح و راندمان را تا حد ممکن ارتقا یا اصطلاحاً دوپینگ نمایند [۱۵، ۱۶]. میان فرآیندهای کاتالیستی، استفاده از فرآیند فتوکاتالیستی به عنوان یکی از روش‌های نوین توسعه یافته و امیدبخش، زیرمجموعه فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOP)، توجه بسیاری شده است [۱۷]. فرآیندهای فتوکاتالیستی ناهمگن با توجه به سهولت بهره‌برداری، قابلیت اجرا در دما و فشار هوای آزاد، هزینه‌های پایین، قابلیت جداسازی کاتالیست و عدم ایجاد آلودگی‌های ثانویه از مرسوم‌ترین روش‌های کاربردی در حذف بسیاری از ترکیبات آلی موجود در پساب صنایع مختلف هستند [۱۸، ۱۹]. در این فرآیند عموماً از کاتالیست‌هایی نظیر اکسیدهای فلزی، یون‌های فلزی، کربن فعال و سایر مواد طبیعی یا مصنوعی برای ارتقای تجزیه ازون در تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل غیرانتخابی بسیار واکنش پذیر استفاده می‌شود [۲۰]. کاتالیست‌های مختلفی نظیر  $\text{WO}_3$ ،  $\text{SnO}_2$ ،  $\text{ZrO}_2$ ،  $\text{CeO}_2$ ،  $\text{ZnS}$ ،  $\text{CdS}$  و غیره در امور معدنی‌سازی و سمیت‌زدایی آلاینده‌های آب استفاده می‌شوند اما کاتالیست‌های اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) و دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) متداول‌ترین آنها هستند [۲۱]. تاکنون مطالعات مختلفی در زمینه بررسی تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده‌ها صورت گرفته است که از آن جمله می‌توان به مطالعه همتی برجی و همکاران با عنوان تجزیه فتوکاتالیستی فنل با استفاده فرآیند UV- $\text{TiO}_2$  غنی‌شده با آهن سه‌ظرفیتی از محیط‌های آبی [۲۲]. مطالعه دهقانی‌فرد و همکاران با عنوان بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی نانوذرات اکسید روی در حذف آلاینده آنیلین از پساب سنتتیک [۲۳]. مطالعه دهقانی و همکاران با عنوان بررسی نرخ حذف فتوکاتالیکی اسید هیومیک از محلول‌های آبی توسط نانواکسید روی/تابش فرابنفش [۲۴]. مطالعه معصومی‌بیگی و همکاران با عنوان تجزیه فتوکاتالیستی متیلن‌بلو با استفاده از نانوذرات اکسید روی [۲۵]. اشاره کرد. در این مطالعه کارایی فرآیند نانوفتوکاتالیکی نانواکسید روی/تابش فرابنفش بر تجزیه فنل محلول در آب، تحت تاثیر پارامترهای دوز اکسید روی، شدت تابش فرابنفش، غلظت اولیه فنل، pH و زمان اکسیداسیون بررسی شد.

شکل و اندازه ذرات اکسید روی از آنها توسط میکروسکوپ‌های الکترونی گذاره (TEM) مدل Mira 3-XMU (TESCAN؛ ایالات متحده) و نگاره (SEM) مدل Mira 3-XMU (TESCAN؛ ایالات متحده) عکسبرداری شد. به منظور تعیین بار سطح ذرات و قابلیت پایداری آنها در پیکره آبی از آنالیز تعیین پتانسیل زتا  $pH_{zpc}$  استفاده شد.

## یافته‌ها

### مشخصات نانوذرات اکسید روی (ZnO)

نانوذرات اکسید روی دارای ساختار کریستالی شش ضلعی متمایل به کروی، بدون منفذ، توزیع با اندازه ۶ الی ۱۲ نانومتر و درجه خلوص ۹۹/۸٪ بودند. این ذرات به یکدیگر چسبیده و حالت زنجیره مانند داشتند. سطح ویژه ذرات اکسید روی به روش BET معادل ۱۵۰ مترمربع بر گرم تعیین شد. پتانسیل سطحی ذرات حدود ۷/۸ میلی‌ولت با پایداری کم و بار مثبت در پیکره آبی بود (شکل ۱). حداکثر میزان جذب نور توسط آلاینده فنل در دو طول موج ۲۱۰ و ۲۷۵ نانومتر مشاهده شد. از آنجا که جذب بیشتر نور به معنای تشدید عمل فتولیز و تجزیه بیشتر فنل محلول در آب است، در این مطالعه طیف تابش نور از نوع تابش فرابنفش زیر گروه C با گستره تابش ۱۰۰ الی ۲۸۰ نانومتر انتخاب و استفاده شد.

### تأثیر نوع فرآیند بر تجزیه فنل

برای تعیین اثر کاربری، هر فرآیند به صورت مجزا و همزمان به منظور دستیابی به بیشترین راندمان حذف فنل، از غلظت اولیه فنل ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، pH برابر با ۵ در حداکثر مدت‌زمان اکسیداسیون ۳۰ دقیقه، دوز نانواکسید روی ۰/۱ و ۰/۲ گرم بر لیتر، شدت تابش فرابنفش ۵۰، ۷۵ و ۱۲۵ وات، استفاده شد. راندمان حذف فنل هنگام استفاده مجزا از اکسید روی بسیار ناچیز بود و با افزایش مقدار تزریق آن رشد اندکی در راندمان حاصل شد. با استفاده از تابش فرابنفش به صورت مجزا با افزایش شدت تابش، راندمان نیز افزایش یافت. بعد از ۳۰ دقیقه هنگام استفاده از پرشدترین تابش یعنی ۱۲۵ وات راندمان حدود ۸۶٪ حاصل شد (نمودار ۱-الف).

### تأثیر pH بر تجزیه فنل

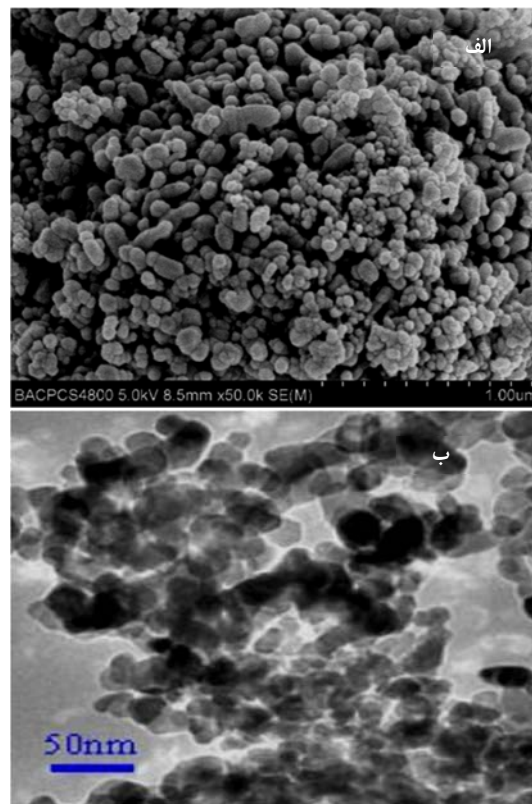
تأثیر pH اولیه محلول بر راندمان حذف فنل در فرآیند حذف فتوکاتالیستی اکسید روی با تغییر در واحدهای ۵، ۷ و ۹ در شرایط ثابت غلظت اولیه فنل ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، شدت تابش فرابنفش ۱۲۵ وات و دوز نانوذرات اکسید روی ۰/۱ گرم بر لیتر در زمان‌های مختلف ۵، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ دقیقه بررسی شد. با افزایش pH از ۵ به ۹ راندمان فرآیند پس از ۳۰ دقیقه زمان واکنش از حدود ۹۳ به ۷۳٪ کاهش یافت. لذا pH مناسب ۵ تعیین شد (نمودار ۱-ب).

### تأثیر دوز ذرات نانواکسید روی بر تجزیه فنل

برای تعیین دوز بهینه ذرات نانواکسید روی برای دستیابی به بیشترین میزان حذف فنل در فرآیند حذف فتوکاتالیستی اکسید روی از غلظت اولیه فنل ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، شدت تابش فرابنفش ۱۲۵ وات، pH برابر با ۵ در حداکثر مدت زمان اکسیداسیون ۳۰ دقیقه از دوزهای نانواکسید روی ۰/۱ و ۰/۲ گرم بر لیتر استفاده شد. کارایی تجزیه آلاینده فنل با افزایش دوز نانوذرات اکسید روی در فرآیند فتوکاتالیستی از میزان ۰/۱ به ۰/۲ گرم بر لیتر موجب کاهش راندمان حذف فنل از ۹۳/۲ به ۸۸/۴٪ شد. لذا دوز مناسب کاربری نانوذرات اکسید روی ۰/۱ گرم بر لیتر تعیین شد (نمودار ۱-ج).

### تأثیر غلظت اولیه فنل بر تجزیه فنل

اثر تغییر مقادیر فنل در غلظت‌های اولیه ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بر کارایی حذف فنل در فرآیند حذف فتوکاتالیستی اکسید روی با تغییر زمان اکسیداسیون از ۵ الی ۳۰ دقیقه تحت شرایط ثابت تابش فرابنفش با قدرت ۱۲۵ وات و دوز نانوذرات اکسید روی ۰/۱ گرم بر لیتر و pH برابر با ۵ بررسی شد. کارایی فرآیند حذف با افزایش مقدار اولیه فنل، کاهش و با افزایش زمان اکسیداسیون، افزایش یافت، به طوری که با افزایش غلظت ۵۰ به ۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر فنل، راندمان از ۹۳ به حدود ۷۱٪ کاهش یافت و همچنین با افزایش زمان اکسیداسیون از ۵ به ۳۰ دقیقه راندمان حذف فنل در غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر از ۷۶/۶٪ به حدود ۹۳٪ افزایش یافت (نمودار ۱-د).



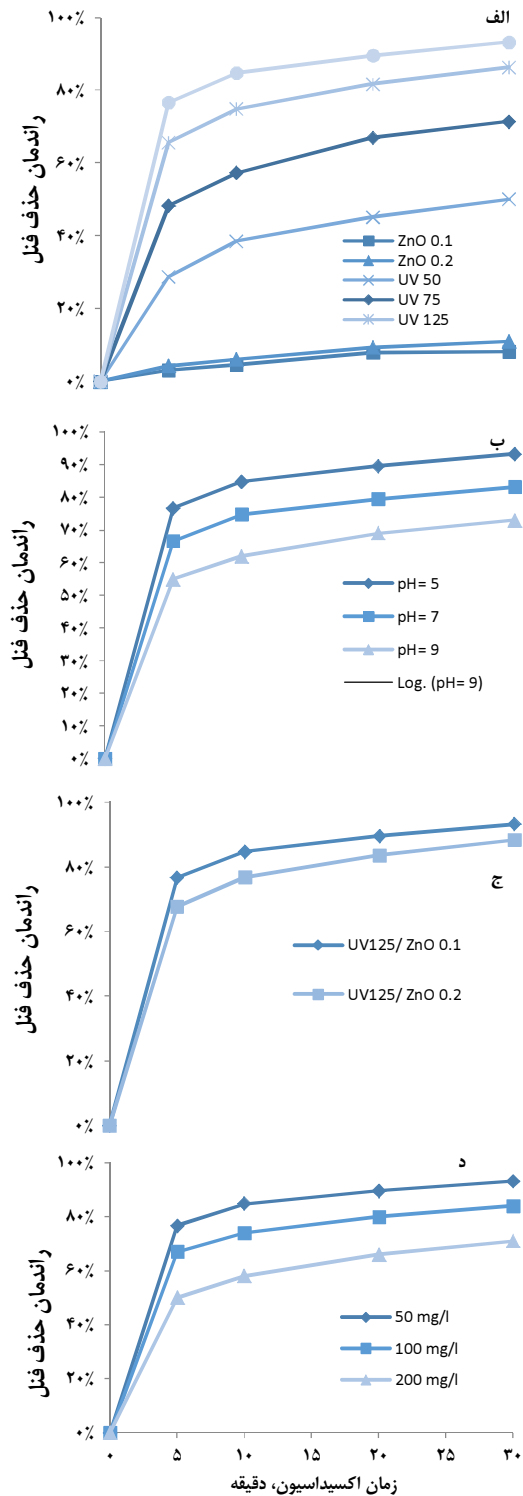
شکل ۱) تصاویر SEM (الف) و TEM (ب) از نانوذرات اکسید روی

## بحث

فرآیند نانو فتوکاتالیستی از جمله فرآیندهای تصفیه شیمیایی مرسوم در امور تصفیه فاضلاب است. در این تکنیک با به کارگیری همزمان یک یا چند کاتالیست در حضور یک منبع پر قدرت تابش، کارایی فرآیند به شدت افزایش و هزینه‌های عملیاتی آن به طور چشمگیری کاهش می‌یابند. در این مطالعه نیز در یک راکتور بسته از پیش طراحی شده غلظت‌های مختلف کاتالیست نانوذرات اکسید روی در حضور پرتو فرابنفش UVC با شدت‌های مختلف در حذف فنل محلول در آب مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج این مطالعه تکمیل‌کننده سایر تحقیقات مشابه است و جهت‌دادن به تحقیقات آینده در زمینه توسعه و گسترش این قبیل فرآیندهای نانو فتوکاتالیستی در امور تصفیه آب و فاضلاب صنایع مختلف به‌ویژه پساب صنایع آلوده به فنل است. در ادامه اثر پارامترهای مورد بررسی بر کارایی فرآیند پرداخته می‌شود.

یکی از پراهمیت‌ترین پارامترهای متأثر بر کارایی فرآیندهای مختلف pH است. لذا بررسی نقش آن اولین گام در هر مطالعه‌ای به‌شمار می‌رود. در این مطالعه تغییرات pH در سطوح ۵، ۷ و ۹ بر کارایی فرآیند نانو فتوکاتالیست بررسی شد. همان طور که در قسمت یافته‌ها گزارش شده است، مشاهده شد که کارایی فرآیند نانو فتوکاتالیستی در pH اسیدی، راندمان بیشتری نسبت به سایر شرایطی pH خنثی و قلیایی دارد. این افزایش راندمان بدین ترتیب قابل تفسیر است که تحت شرایط اسیدی رادیکال‌های هیدروکسیل یک اکسیدان، فعال و غالب است که در شرایط قلیایی توان اکسندگی لازم را ندارد [۲۸]. گوو و همکاران علت حصول راندمان بهتر در pH‌های اسیدی را عواملی همچون: حضور یون‌های  $H^+$  و در نتیجه تشدید تشکیل رادیکال‌های H، واکنش مولکول‌های آب با باند گپ در جفت‌های الکترون-حفره و تشکیل OH و  $H^+$ ، واکنش OH با حلقه‌های آروماتیک و تشکیل تشکیل H با شکستن پیوند کربن-هیدروژن آنها، تامین انرژی لازم برای شکستن پیوندهای کوالانسی توسط پرتو UV و شکستن پیوند اکسیژن-هیدروژن مولکول‌های آب و فنل یا ایجاد پیوند هیدروژن-کربن در مولکول فنل و تولید مجدد H و در نهایت ایجاد رادیکال‌های  $HO_2$  ناشی از واکنش  $H^+$  و H با اکسیژن محلول که در نهایت تبدیل به رادیکال‌های OH می‌شوند، می‌دانند [۲۹]. کریتیکاس و همکاران نیز در مطالعه خود علت کاهش راندمان را در pH‌های قلیایی تشکیل و حضور گونه‌های اکسیدکننده مثل آنیون هیدروپیروکسی ( $HO_2^-$ ) و واکنش این قبیل گونه‌ها با رادیکال هیدروکسیل موجود در محیط و در نتیجه کاهش سرعت تجزیه فنل می‌دانند [۳۰].

تجزیه فنل خود منجر به تولید محصولات اسیدی همچون یون هیدروژن ( $H^+$ ) و آنیون فنوکسیک ( $C_6H_5O^-$ ) می‌کند و با کاهش pH محیط تا حدودی راندمان فرآیند را افزایش خواهد داد [۳۱]. به‌علاوه بیرابا و همکاران و باز، تجزیه بهتر فنل در محیط اسیدی را



**نمودار ۱** راندمان حذف فنل در هنگام استفاده از فرآیندهای مختلف (الف- غلظت اولیه فنل ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر؛ pH=۵، (ب- غلظت اولیه فنل ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر؛ اکسید روی ۰/۱ گرم بر لیتر؛ شدت تابش فرابنفش ۱۲۵ وات)، (ج- دوزهای مختلف نانوذرات اکسید روی (د- دوزهای مختلف ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر؛ pH=۵؛ شدت تابش فرابنفش ۱۲۵ وات) و دوزهای مختلف فنل اولیه (د- اکسید روی ۰/۱ گرم بر لیتر؛ pH=۵؛ شدت تابش فرابنفش ۱۲۵ وات)

چشمگیری بیشتر می‌شود [۴۰]. در این مطالعه نیز با افزایش شدت تابش، راندمان حذف فنل افزایش یافته است و هنگام استفاده از تابش پر شدت فرابنفش و دوز اندک نانوذرات اکسید روی به نسبت همان، کسب راندمان یکسان با فرآیند مجزا در زمان کوتاه‌تری و حدود ۸۶٪ در مدت زمان اکسیداسیون ۱۰ دقیقه حاصل شده است. دویبیریا و همکاران عنوان کرده‌اند که تابش‌های امواج الکترومغناطیس پر انرژی همچون تابش فرابنفش بر سطح مولکول‌های آب جذب شده و با انتقال انرژی موجب تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شوند که خود به ارتقای راندمان فرآیند کمک چشمگیری می‌کند [۳۹]. گیری و همکاران معتقدند که استفاده از پرتوهایی با طول موج کوچکتر از ۳۰۰ نانومتر در فرآیندهای فتوکاتالیست، تولید عامل‌های اکسند فعال را شدت می‌بخشد و راندمان حذف با افزایش شدت تابش، افزایش می‌یابد [۴۱]. مهرجویی و همکاران نیز در مطالعه مروری خود گزارش کرده‌اند که تاکنون طیف وسیعی از طول موج‌های الکترومغناطیسی از جمله نور مرئی، UV-C، UV-B، UV-A به منظور فعال‌سازی سطح فتوکاتالیست‌ها در فرآیندهای فتوکاتالیسی استفاده شده است و بر این باورند که طول موج‌های کوتاه‌تر از ۳۰۰ نانومتر به مراتب در تولید رادیکال‌های هیدروکسیل کارآمدتر هستند [۲].

در این مطالعه نیز همان طور که در شکل ۴ نشان داده شده است حداکثر میزان جذب نور توسط آلایند فیل در دو طول موج ۲۱۰ و ۲۷۵ نانومتر حاصل شده است. از آنجاکه جذب بیشتر نور به معنای تشدید عمل فتولیز و تجزیه بیشتر فنل محلول در آب است، در این مطالعه طیف تابش نور از نوع تابش فرابنفش زیر گروه C با گستره تابش ۱۰۰ الی ۲۸۰ نانومتر انتخاب و استفاده شد. این نتایج با یافته‌های مطالعات فوق مطابقت دارد. بنهبال و همکاران معتقدند که نانوذرات نیمه رسانای اکسید روی با باند گپ حدود ۳/۲ الکترون ولت، تنها قادر به جذب پرتوهای فرابنفش با طول موج کمتر از ۳۷۵ نانومتر هستند [۱۷]. هر چند که در برخی مطالعات دیگر نظیر مطالعه زو و ژو استفاده از UV-A به جای UV-C در حذف آلایند‌های محلول ترجیح داده شده است البته متأسفانه اثر کاربرد UV-A را در سیستم‌های فتوکاتالیستی بررسی نکرده‌اند [۴۲].

هایات و همکاران معتقدند در صورت استفاده همزمان تابش فرابنفش و نانوذرات اکسید روی راندمان مناسبی را موجب می‌شود. بدین صورت که با استفاده از اکسید روی، اثر تجزیه فتولیزی فنل ناشی از تابش فرابنفش، محدود و عمدتاً ناشی از جذب نور توسط ذرات اکسید روی و تولید رادیکال هیدروکسیل خواهد بود [۴۰]. استفاده از نانوذره اکسید روی به دلیل قابلیت جذب مناسب فتون‌های نور، سایت‌های فعال در دسترس را افزایش می‌دهند یا به عبارت دیگر مکان‌های فعال تولیدکننده رادیکال‌های هیدروکسیل را افزایش می‌دهند و از این طریق موجب بهبود کارایی فرآیند می‌شود [۴۳]. گمان می‌رود در صورت استفاده همزمان اکسید روی و تابش‌های فرابنفش، سهم زیادی از راندمان حذف، نسبت به پدیده فتولیز مستقیم آلایند به تشکیل

به مثبت‌بودن بار نانوذره ZnO نسبت می‌دهند، زیرا در pH‌های اسیدی اکسید روی نیز بار مثبت سطحی به خود گرفته و می‌تواند آنیون‌های فنوکسیک تشکیل شده در محیط را جذب الکتروستاتیک کند [۳۲، ۳۳]. نیبیز و همکاران و آلمات و همکاران در مطالعه خود گزارش کرده‌اند که وجود رادیکال‌های هیدروکسیل در شرایط pH قلیایی محیط، حتی علی‌رغم اکسایش بی‌نهایت سریع و غیرگزینشی ترکیبات آلی، آن رادیکال‌ها به طور همزمان توسط یون‌های کربنات و بی‌کربنات تشکیل شده در دامنه pH جذب شده و به فرم رادیکال‌های بی‌اثر کربناته و حامل‌های زنجیره‌ای تبدیل شده و در نهایت، فرآیند با کاهش راندمان مواجه خواهد بود که از منظر اقتصادی در خور توجه و قابل بررسی است [۳۴، ۳۵]. گارسیا-آریا و همکاران و بلترن و همکاران نیز در مطالعات خود برتری حصول راندمان فرآیند فتوکاتالیستی را در pH‌های اسیدی فقدان یا حضور کم‌رنگ‌تر خاموش‌کننده‌های رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط می‌دانند [۳۶، ۳۷]. در pH‌های قلیایی یون‌های هیدروکسیل بیشتری حضور دارند که مانع نفوذ نور بر سطح ZnO می‌شوند و به این ترتیب راندمان کاهش خواهد یافت. روند تجزیه فنل در محیط قلیایی را می‌توان بیشتر به این علت دانست که در pH‌های قلیایی فنل محلول به صورت یون فنوکسیک در محیط حضور دارد که واکنش پذیرتر از فرم فنل بوده و به سادگی با رادیکال‌های موجود وارد واکنش می‌شود [۳۸]. دهقانی فرد و همکاران معتقدند که نانوذرات اکسید روی در مواجهه با فتون‌های پر انرژی بیشتر یا برابر با انرژی باندها خالی قرار می‌گیرند، جفت الکترون‌های آزاد بر انگیخته‌ای ایجاد می‌شود و در محیط‌های قلیایی این الکترون‌ها با اتم اکسیژن واکنش داده و آن را به فرم  $O_2^-$  تبدیل می‌کنند. در این حالت از مولکول‌های ماده آلی، یک الکترون جدا شده و به فرم  $R^+$  تبدیل می‌شود یا با مولکول  $H_2O$  یا  $OH^-$  واکنش داده و تولید رادیکال هیدروکسیل می‌کند که در نهایت این پروسه موجب تجزیه ماده آلی می‌شود. آنها همچنین معتقدند که در pH‌های بسیار اسیدی، نانوذرات اکسید روی به دلیل از دست دادن اکسیژن خود در واکنش با یون  $H^+$ ، در آب محلول شده و در نهایت خاصیت فتوکاتالیستی خود را از دست می‌دهند [۲۳].

جذب امواج الکترومغناطیس با طول موج کوتاه و فرکانس بالا نظیر پرتو فرابنفش در مواد، موجب فتولیز آنها می‌شود [۲۸]. برای تجزیه ترکیبات آلی با غلظت‌های پایین و ضریب مولار UV بالا، استفاده تنها از پرتو فرابنفش حتی در شدت‌های کم نیز کفایت می‌کند [۳۹]. اما در صورتی که غلظت آلایند زیاد باشد، استفاده از تابش فرابنفش با شدت تابش زیاد بخصوص در زمان‌های طولانی مشکلات عدیده‌ای را به همراه خواهد داشت. در این حالت استفاده همزمان از کاتالیست‌هایی همچون ZnO همراه با تابش فرابنفش علاوه بر عدم نیاز به استفاده از تابش‌های پرشدت، زمان پرتوایی کاهش یافته و کارایی فرآیند به طور

رادیکال‌های هیدروکسیل متعلق باشد [۴۴]. در این مطالعه از غلظت ۰/۱ و ۰/۲ گرم بر لیتر اکسید روی به عنوان اکسنده استفاده شد و مطابق مطالعات مشابه مشاهده شد که با افزایش دوز تزریق نانوذرات اکسید روی از ۰/۱ به ۰/۲ گرم بر لیتر، راندمان فرآیند به طور چشمگیری از ۹۳/۲۳٪ به ۸۸/۳۹٪ کاهش یافته است. چنانچه همکاران علت این کاهش راندمان حذف فنل در فرآیند نانو فتوکاتالیتیکی را افزایش پراکندگی نور از سطح نانوذرات و کاهش نفوذ نور به داخل محلول، با توجه به بار زیاد اکسیدکننده روی می‌دانند [۴۵، ۴۶]. گو و همکاران و همچنین یانگ و همکاران نیز بر این باورند که افزایش میزان کاتالیست از حد مشخصی، موجب افزایش کدورت محلول شده و نفوذ نور را کاهش می‌دهد. در نتیجه حجم فعال شده نوری نیز کاهش می‌یابد. به علاوه دوز بارگذاری زیاد موجب کلوخه شدن، انباشتگی و ته‌نشینی کاتالیست می‌شود [۲۹، ۴۷]. از آنجایی که یافته‌های این مطالعه با یافته‌های مطالعات فوق مطابقت دارد، به منظور پرهیز از صرف کاتالیست اضافی و غیرضروری که به دنبال آن مشکلات جداسازی وجود خواهد داشت و همچنین اطمینان از جذب کامل فوتون‌های نوری در معدنی‌سازی آلاینده، در این مطالعه دوز بهینه نانوذرات اکسید روی ۰/۱ گرم بر لیتر در نظر گرفته شد.

در مطالعات مختلف، زمان‌های اکسیداسیون مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است و عمدتاً دامنه زمان اکسیداسیون مطلوب در فرآیندهای فتوکاتالیستی بین ۳۰ تا ۱۸۰ دقیقه گزارش شده است [۲، ۳۹، ۴۸]. گاسلن و همکاران در مطالعه‌ای با عنوان بررسی کاهش مواد آلی طبیعی در منابع آب با استفاده از پرتوتابی فرابنفش و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته گزارش کرده‌اند که با افزایش زمان واکنش، راندمان حذف تا حدی افزایش می‌یابد و پس از آن، افزایش زمان اثر ناچیزی بر فرآیند خواهد داشت، آنها در مطالعه خود زمان اکسیداسیون بهینه را ۳۰ دقیقه گزارش کرده‌اند و علت این اتفاق را خاموش کننده‌های یون هیدروکسیل دانسته‌اند [۴۹]. گاسلن و همکاران کاهش نرخ رشد راندمان حذف آلاینده‌ها را با افزایش زمان اکسیداسیون، واکنش‌های اکسیداسیون و احیا که موجب تشکیل کربن معدنی از جمله دی‌اکسید کربن در محیط آبی می‌شود، می‌دانند [۴۹]. زیرا دی‌اکسید کربن خود به کربنات و بی‌کربنات (معادلات ۵ و ۶) تبدیل شده و با توجه به ماهیت خاموش کننده رادیکال‌های هیدروکسیل عمل کرده و به مرور موجب کاهش راندمان حذف ناشی از حضور رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شوند [۵۰، ۵۱]. در مطالعه وانگ و همکاران نیز به تشکیل کربنات و بی‌کربنات در طول زمان اکسیداسیون اشاره شده است [۵۲]. نتایج این مطالعه با نتایج مطالعات فوق مشابهت دارد به طوری که با افزایش زمان اکسیداسیون از ۵ به ۳۰ دقیقه، نرخ رشد راندمان حذف فنل به مرور کاهش یافت و در نهایت پس از ۳۰ دقیقه راندمان نهایی فرآیند نانو فتوکاتالیتیکی حدود ۹۳٪ مشاهده شد.

حذف فنل محلول در آب با استفاده همزمان از تابش فرابنفش و اکسید روی ۳۹ غلظت اولیه آلاینده با توجه به اثر مستقیم بر انتخاب نوع فرآیند و کارایی آن سیستم، بسیار پر اهمیت جلوه می‌نماید. معمولاً زدایش کامل فنل و فرآورده‌های آروماتیکی حاصل از تجزیه فنل هنگامی اتفاق می‌افتد که نسبت مولی حضور رادیکال‌های هیدروکسیل به ازای هر مول فنل رعایت شده باشد [۵۳]. در این مطالعه همان طور که از بررسی شکل ۸ مشاهده می‌شود با افزایش غلظت اولیه فنل (G0) راندمان فرآیند نانو فتوکاتالیستی کاهش یافته است. دلیل این امر را می‌توان این چنین بیان کرد که میزان رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده در فرآیند، در همه محلول‌ها برابر است؛ لذا انتظار می‌رود با افزایش غلظت آلاینده فنل تعداد مول رادیکال هیدروکسیل برای تجزیه فنل به ازای هر مول آن ناکافی باشد و در کل راندمان حذف کاهش یابد. همچنین می‌توان علت را تولید محصولات میانی واکنش پذیرتر از فنل با رادیکال‌های هیدروکسیل دانست که در رقابت برای تجزیه فنل، مقدار قابل توجهی از رادیکال‌های تشکیل شده برای تخریب محصولات میانی استفاده شده باشد و این امر نیز خود در نهایت موجب کاهش راندمان حذف شده باشد [۲۲]. سائریسکی و همکاران معتقدند که سرعت تجزیه فرآیندهای اکسیداسیون در حضور غلظت‌های بالای فنل کاهش می‌یابد. آنها علت این امر را تشکیل ترکیبات پلی مریک مانند بای فنل‌های غیرمحلول در آب می‌دانند که احتمال می‌رود بر سطح کاتالیست چسبیده و موجب کندگی و کاهش کارایی واکنش فتوکاتالیتیکی می‌شوند [۵۴]. هاسلیین و کارهمان نیز بر این باورند که با افزایش غلظت فنل یا در اواخر فرآیند تجزیه، سایت‌های فعال اکسنده توسط واکنش با مواد حد واسط نظیر هیدروکوئینون، بنزوکوئینون و هیدروکسی‌هیدروکوئینون پوشیده می‌شوند و در این حالت راندمان فرآیند کند و کاهش می‌یابد [۵۵]. در مطالعه کسب و همکاران نیز دلیل کاهش نرخ تجزیه با افزایش غلظت اولیه فنل عنوان شده است که پرتو فرابنفش بیشتر جذب فنل می‌شود تا کاتالیست که این امر تشکیل رادیکال‌ها را با چالش مواجه می‌سازد. به علاوه، تعادل جذب فنل روی سایت‌های فعال کاتالیست افزایش می‌یابد و مولکول‌های فنل بیشتر و بیشتر روی سطح کاتالیست جذب می‌شوند. از طرف دیگر، جذب رقابتی OH<sup>-</sup> روی همان سایت‌ها کاهش می‌یابد و متعاقباً مقدار رادیکال‌های تشکیل یافته روی سطح کاتالیست کاهش می‌یابد. در نهایت از آنجا که تولید رادیکال هیدروکسیل و سوپراکساید تجزیه‌کننده فنل افزایش نمی‌یابد، تعداد کمتری از مولکول‌های فنل با رادیکال‌های تولیدشده وارد واکنش می‌شوند و سرانجام منجر به کاهش کارایی فرآیند خواهند شد [۴۴]. نتایج این مطالعه با نتایج مطالعات فوق مطابق دارد.

استفاده از پرتو فرابنفش به‌تنهایی حتی برای تجزیه آلاینده فنل که ضریب مولار بالایی در جذب UV دارد نمی‌تواند مطلوب واقع شود و برای حصول راندمان مناسب به زمان اکسیداسیون زیادی نیاز

- 5- Wu Z, Franke M, Ondruschka B, Zhang Y, Ren Y, Braeutigam P, et al. Enhanced effect of suction cavitation on the ozonation of phenol. *J Hazard Mater*. 2011;190(1-3):375-80.
- 6- Yousef RI, El-Eswed B, Ala'a H. Adsorption characteristics of natural zeolites as solid adsorbents for phenol removal from aqueous solutions: Kinetics, mechanism, and thermodynamics studies. *Chem Eng J*. 2011;171(3):1143-9.
- 7- Bazrafshan E, Biglari H, Mahvi AH. Phenol removal by electrocoagulation process from aqueous solutions. *Fresenius Environ Bull*. 2012;21(2):364-71.
- 8- Pimentel M, Oturan N, Dezotti M, Oturan MA. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Appl Catal B Environ*. 2008;83(1):140-9.
- 9- World Health Organization. Guidelines for drinking-water quality: Recommendations (Vol. 1). Geneva, Switzerland: World Health Organization; 2004.
- 10- Mukherjee S, Kumar S, Misra AK, Fan M. Removal of phenols from water environment by activated carbon, bagasse ash and wood charcoal. *Chem Eng J*. 2007;129(1):133-42.
- 11- Senturk HB, Ozdes D, Gundogdu A, Duran C, Soyлак M. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto organomodified Tirebolu bentonite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *J Hazard Mater*. 2009;172(1):353-62.
- 12- Chaichanawong J, Yamamoto T, Ohmori T. Enhancement effect of carbon adsorbent on ozonation of aqueous phenol. *J Hazard Mater*. 2010;175(1):673-9.
- 13- Gaya UI, Abdullah AH, Hussein MZ, Zainal Z. Photocatalytic removal of 2, 4, 6-trichlorophenol from water exploiting commercial ZnO powder. *Desalination*. 2010;263(1):176-82.
- 14- Xiao J, Xie Y, Cao H. Organic pollutants removal in wastewater by heterogeneous photocatalytic ozonation. *Chemosphere*. 2015;121:1-17.
- 15- Anju SG, Yesodharan S, Yesodharan EP. Zinc oxide mediated sonophotocatalytic degradation of phenol in water. *Chem Eng J*. 2012;189:84-93.
- 16- Huang Y, Cui C, Zhang D, Li L, Pan D. Heterogeneous catalytic ozonation of dibutyl phthalate in aqueous solution in the presence of iron-loaded activated carbon. *Chemosphere*. 2015;119:295-301.
- 17- Benhebal H, Chaib M, Salmon T, Geens J, Léonard A, Lambert SD, et al. Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol-gel process. *Alexandria Eng J*. 2013;52(3):517-23.
- 18- Khan MH, Jung JY. Ozonation catalyzed by homogeneous and heterogeneous catalysts for degradation of DEHP in aqueous phase. *Chemosphere*. 2008;72(4):690-6.
- 19- Guerra WNA, Santos JMT, de Araujo LRR. Decolorization and mineralization of reactive dyes by a photocatalytic process using ZnO and UV radiation. *Water Sci Technol*. 2012;66(1):158-64.
- 20- Liotta LF, Gruttadauria M, Di Carlo G, Perrini G, Librando V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: catalysts activity. *J Hazard Mater*. 2009;162(2):588-606.
- 21- Prabha I, Lathasree S. Photodegradation of phenol by zinc oxide, titania and zinc oxide-titania composites: Nanoparticle synthesis, characterization and comparative photocatalytic efficiencies. *Mater Sci Semicond Process*. 2014;26:603-13.

است در حالی که اگر تابش فرابنفش همراه با مقادیر کم کاتالیست نانوذرات اکسید روی استفاده شود، در زمان کوتاهی راندمان حذف فنل مطلوب حاصل می‌شود که به طور قابل ملاحظه‌ایی می‌تواند از هزینه‌های وارده بکاهد. بهترین راندمان در شرایطی که غلظت اولیه فنل ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر، شدت تابش فرابنفش ۱۲۵ وات، دوز اکسید روی ۸/۱۰ گرم بر لیتر، pH برابر با ۵ و زمان اکسیداسیون ۳۰ دقیقه تنظیم شده بودند حدود ۹۳٪ حاصل شد. لذا می‌توان فرآیند نانوفتوکاتالیستی ناهمگن ZnO-UVC را یک فرآیند پر قدرت و نویدبخش در میان سایر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته AOP بر شمرد که قادر است با کمترین هزینه و مخاطرات زیست‌محیطی فنل را با راندمان مطلوب از محیط‌های آبی حذف نماید.

## نتیجه‌گیری

با کاهش pH، کاهش دوز نانوذرات اکسید روی، کاهش غلظت اولیه فنل، افزایش زمان اکسیداسیون و افزایش شدت تابش فرابنفش، راندمان حذف فنل در طول فرآیند افزایش می‌یابد.

**تشکر و قدردانی:** این مطالعه با حمایت مالی معاونت محترم تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی زاهدان با شماره پرونده ۲۳۳۱ به انجام رسیده است. بدین وسیله از همکاران محترم دانشگاه علوم پزشکی زاهدان که در حل مشکلات پیش روی این مطالعه راهنمایی‌های ارزنده‌ایی روا داشتند تشکر و قدردانی می‌شود.

**تعارض منافع:** هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

**تاییده اخلاقی:** از کمیته اخلاق پزشکی دانشگاه علوم پزشکی زاهدان اخذ شده است.

**منابع مالی:** این مقاله حاصل یک طرح تحقیقاتی است و از حمایت‌های مالی معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی زاهدان برخوردار بوده است.

## منابع

- 1- Feigelson L, Muszkat L, Bir L, Muszkat K. Dye photo-enhancement of TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of organopollutants: The organobromine herbicide bromacil. *Water Sci Technol*. 2000;42 (1-2):275-9.
- 2- Mehrjouei M, Müller S, Möller D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chem Eng J*. 2015;263:209-19.
- 3- Grabowska E, Sobczak JW, Gazda M, Zaleska A. Surface properties and visible light activity of W-TiO<sub>2</sub> photocatalysts prepared by surface impregnation and sol-gel method. *Appl Catal B Environ*. 2012;117:351-9.
- 4- Rodríguez EM, Márquez G, León EA, Álvarez PM, Amat AM, Beltrán FJ. Mechanism considerations for photocatalytic oxidation, ozonation and photocatalytic ozonation of some pharmaceutical compounds in water. *J Environ Manag*. 2013;127:114-24.



- 2009;21(4):527-33.
- 39- Devipriya SP, Yesodharan S. Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO. *J Environ Biol.* 2010;12:247-9.
- 40- Hayat K, Gondal MA, Khaled MM, Ahmed S, Shems AM. Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water. *Appl Cataly A Gen.* 2011;393(1):122-9.
- 41- Gird RR, Ozaki H, Takanami R, Taniguchi S. Heterogeneous photocatalytic ozonation of 2, 4-D in dilute aqueous solution with TiO<sub>2</sub> fiber. *Water Sci Technol.* 2008;58(1):207-301.
- 42- Li L, Zhu W, Zhang P, Chen Z, Han W. Photocatalytic oxidation and ozonation of catechol over carbon-black-modified nano-TiO<sub>2</sub> thin films supported on Al sheet. *Water Res.* 2003;37(15):3646-51.
- 43- Kashif N. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO<sub>2</sub>. *J Environ Sci.* 2015;4:121-7.
- 44- Yusoff N, Ong SA, Ho LN, Wong YS, Khalik W. Degradation of phenol through solar-photocatalytic treatment by zinc oxide in aqueous solution. *Desalination Water Treat.* 2015;54(6):1621-8.
- 45- Chun H, Yizhong W, Hongxiao T. Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis. *Chemosphere.* 2000;41(8):1205-9.
- 46- Sobczyński A, Duczmal Ł. Photocatalytic destruction of catechol on illuminated titania. *React Kinet Catal Letters.* 2004;82(2):213-8.
- 47- Zhang F, Yang J. Preparation of nano-ZnO and its application to the textile on antistatic finishing. *Int J Chem.* 2009;1(1):18-22.
- 48- Agustina TE, Ang HM, Vareek VK. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *J Photochemistry Photobiol C Photochemistry Rev.* 2005;6(4):264-73.
- 49- Goslan EH, Gurses F, Banks J, Parsons SA. An investigation into reservoir NOM reduction by UV photolysis and advanced oxidation processes. *Chemosphere.* 2006;65(7):1113-9.
- 50- Larson TE, Buswell AM, Ludwig HF, Langelier WF. Calcium carbonate saturation index and alkalinity interpretations. *J Am Water Works Assoc.* 1942;34(11):1667-84.
- 51- Al-Ananzeh NM. Oxidation processes: Experimental study and theoretical investigations [Dissertation]. West Lafayette, Indiana: Purdue University; 2004.
- 52- Wang GS, Hsieh ST, Hong CS. Destruction of humic acid in water by UV light-catalyzed oxidation with hydrogen peroxide. *Water Res.* 2000;34(15):3882-7.
- 53- Mehrjouei M, Müller S, Sekiguchi K, Möller D. Decolorization of wastewater produced in a pyrolysis process by ozone: enhancing the performance of ozonation. *Ozone Sci Eng.* 2010;32(5):349-54.
- 54- Sobczyński A, Duczmal Ł, Zmudziński W. Phenol destruction by photocatalysis on TiO<sub>2</sub>: An attempt to solve the reaction mechanism. *J Mol Catal A Chem.* 2004;213(2):225-30.
- 55- Lin SH, Chiou CH, Chang CK, Juang RS. Photocatalytic degradation of phenol on different phases of TiO<sub>2</sub> particles in aqueous suspensions under UV irradiation. *J Environ Manag.* 2011;92(12):3098-104.
- 22- Hemmati Borji S, Nasserri S, Nabizadeh Nodehi R, Mahvi AH, Javadi AH. Photocatalytic degradation of phenol in Aqueous Solutions by Fe (III)-doped TiO<sub>2</sub>/UV Process. *Iran J Health Environ.* 2011;3(4):369-80. [Persian]
- 23- Jonidi Jafari A, Rezae Kalantari R, Gholami M, Esrafil A. Photocatalytic removal of aniline from synthetic wastewater using ZnO nanoparticle under ultraviolet irradiation. *Iran J Health Environ.* 2012;5(2):167-78. [Persian]
- 24- Dehghani MH, Nazmara S, Zahedi A, Rezanasab M, Nikfar E, Oskoei V. Efficiency rate of photocatalytic uv/zno in removing humic acid from aqueous solution. *J Mazandaran Univ Med Sci.* 2015;24(120):71-8. [Persian]
- 25- Masombaigi H, Rezaee A, Nasiri A. Photocatalytic degradation of Methylene Blue using ZnO nano-particles. *Iran J Health Environ.* 2009;2(3):188-95. [Persian]
- 26- Sun H, Feng X, Wang S, Ang HM, Tadó MO. Combination of adsorption, photochemical and photocatalytic degradation of phenol solution over supported zinc oxide: Effects of support and sulphate oxidant. *Chem Eng J.* 2011;170(1):270-7.
- 27- American Public Health Association. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington, DC: American Public Health Association; 2012.
- 28- Maleki A. Comparison of photolysis and sonolysis processes for degradation of Reactive Red 198. *Iran J Health Environ.* 2010;3(2):153-64. [Persian]
- 29- Guo Z, Ma R, Li G. Degradation of phenol by nanomaterial TiO<sub>2</sub> in wastewater. *Chem Eng J.* 2006;119(1):55-9.
- 30- Kritikos DE, Xekoukoulotakis NP, Psillakis E, Mantzavinos D. Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation. *Water Res.* 2007;41(10):2236-46.
- 31- Henze M. Wastewater treatment: Biological and chemical processes. 3<sup>rd</sup> edition. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 2002.
- 32- Paz Y. Preferential photodegradation—why and how?. *Comptes Rendus Chimie.* 2006;9(5-6):774-87.
- 33- Byrappa K, Subramani AK, Ananda S, Rai KL, Dinesh R, Yoshimura M. Photocatalytic degradation of rhodamine B dye using hydrothermally synthesized ZnO. *Bull Mater Sci.* 2006;29(5):433-8.
- 34- Neyens E, Baeyens J. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *J Hazard Mater.* 2003;98(1):33-50.
- 35- Amat AM, Arques A, Miranda MA, Lopez F. Use of ozone and/or UV in the treatment of effluents from board paper industry. *Chemosphere.* 2005;60(8):1111-7.
- 36- García-Araya JF, Beltrán FJ, Aguinaco A. Diclofenac removal from water by ozone and photolytic TiO<sub>2</sub> catalysed processes. *J Chem Technol Biotechnol.* 2010;85(6):798-804.
- 37- Beltran FJ, Aguinaco A, García-Araya JF, Oropesa A. Ozone and photocatalytic processes to remove the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Water Res.* 2008;42(14):3799-808.
- 38- Kashif N, Ouyang F. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO<sub>2</sub>. *J Environ Sci.*