

## *Removal of Catechol from Aqueous Solutions Using Catalytic Ozonation by Magnetic Nanoparticles of Iron Oxide Doped with Silica and Titanium Dioxide: A Kinetic Study*

Majid Kermani<sup>1,2</sup>,  
Mehdi Farzadkia<sup>3</sup>,  
Ali Esrafil<sup>4</sup>,  
Sevda Fallah Jokandan<sup>5</sup>,  
Mojtaba Yeganeh Badi<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>2</sup> Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

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

<sup>4</sup> Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>5</sup> MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

<sup>6</sup> MSc in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

(Received March 2, 2016 ; Accepted July 5, 2016)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Catechol is a ring form organic compound with high toxicity that is used in petrochemical, pharmaceutical and manufacturing of pesticide. It has adverse effects on human and environmental health if discharged into the environment. The purpose of this study was removal of catechol using catalytic ozonation using core-shell magnetic nanoparticles of iron oxide doped with silica and titanium dioxide from aqueous solution.

**Materials and methods:** We conducted a basic-applied study in which magnetic nanoparticle  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  was synthesized using sol-gel method. To determine the characteristics of nanoparticle, XRD, SEM and EDX tests were used. Then effect of different parameters on removal efficiency were investigated. These included solution pH (2-10), reaction time (0-60 min), dose of catalyst (0.2-3 gr/L), initial concentration of catechol (50-1000 mg/L), recycled test (7 times), and determining the mineralization and scavenger effect. The residual concentration of catechol was measured using high-performance liquid chromatography at 275 nm.

**Results:** The optimal pH for the catalytic ozonation process was 8. The maximum efficiency of the process in optimal conditions (catechol concentration 1000 mg/l, pH=8, catalyst dosage 3 gr/L and dose of ozone 0.38 gr/hr) was 100% after 60 minutes of contact time. Kinetics of degradation of catechol followed first degree model. After reaction time the amount of mineralization was 91.5%. Reusability of catalyst was done 7 times and its efficiency decreased by about 4%. Scavenger (1 gr/l tert-butanol) decreased removal of catechol by 4.16%.

**Conclusion:** The catalytic ozonation process using  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$  nanoparticles in an alkaline pH was found to be capable of eliminating high concentrations of catechol effectively.

**Keywords:** catalytic ozonation,  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ , catechol

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26 (142): 139-154 (Persian).

# بررسی حذف کاتکول از محیط‌های آبی توسط روش ازناسیون کاتالیزوری با نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید: مطالعه سینتیکی

مجید کرمانی<sup>۱</sup>  
مهدی فرزادکیا<sup>۳</sup>  
علی اسرافیلی<sup>۴</sup>  
سودا فلاح جوکندان<sup>۵</sup>  
مجتبی یگانه بادی<sup>۶</sup>

## چکیده

**سابقه و هدف:** کاتکول ترکیب آلی حلقوی با سمیت بالا است که در صنایع پتروشیمی، داروسازی و تولید آفت کش کاربرد دارد و در صورت تخلیه به محیط زیست، اثرات نامطلوبی بر سلامت انسان و محیط زیست می‌گذارد. هدف از این مطالعه حذف کاتکول توسط روش ازناسیون کاتالیزوری با نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید از محیط‌های آبی بود.

**مواد و روش‌ها:** در این مطالعه بنیادی-کاربردی، ابتدا نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$  با روش سل ژل سنتز شد. جهت تعیین مشخصات نانوذرات از آزمایش XRD، SEM و EDX استفاده گردید. سپس تأثیر پارامترهایی چون pH محلول (۱۰-۲)، زمان واکنش (۶۰-۰ دقیقه)، دوز کاتالیست (۳-۰/۲ گرم در لیتر)، غلظت اولیه کاتکول (۱۰۰۰-۵۰ میلی گرم در لیتر)، آزمایش بازیافتی (۷ مرتبه)، تعیین میزان معدنی سازی و تأثیر بدام انداز رادیکال بر کارایی حذف مورد بررسی قرار گرفت. غلظت باقیمانده کاتکول با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا در طول موج ۲۷۵ نانومتر اندازه گیری شد.

**یافته‌ها:** pH بهینه برای فرایند ازن زنی کاتالیزوری برابر با ۸ تعیین گردید. حداکثر کارایی فرآیند در شرایط بهینه (غلظت کاتکول ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر، pH=۸، دوز کاتالیست ۳ گرم در لیتر و دوز ازن ۰/۳۸ گرم بر ساعت) پس از زمان تماس ۶۰ دقیقه، برابر با ۱۰۰ درصد تعیین گردید. سینتیک تجزیه کاتکول از مدل درجه یک پیروی کرد. میزان معدنی سازی پس از پایان زمان واکنش ۹۱/۵ درصد تعیین گردید. قابلیت استفاده مجدد کاتالیست تا ۷ مرتبه با کاهش راندمان حدود ۴ درصد را داراست و بدام انداز رادیکال (۱ گرم بر لیتر تری بوتانول) راندمان حذف کاتکول را ۴/۱۶ درصد کاهش می‌دهد.

**استنتاج:** فرایند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید در pH قلبیایی به طور موثری، غلظت‌های بالای کاتکول را حذف می‌نماید.

**واژه های کلیدی:** ازن زنی کاتالیزوری، نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید، کاتکول

## مقدمه

سم و آفت کش، تولید روغن، پلاستیک‌سازی، صنایع چوب و کاغذ وارد محیط زیست می‌شود و اثرات

کاتکول یک ترکیب آلی حلقوی با سمیت بالا است و از طریق صنایع مختلف مانند داروسازی، تولید

E-mail: Fallah.sevda@yahoo.com

**مؤلف مسئول: سودا فلاح جوکندان** - تهران: دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت

۱. مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
  ۲. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
  ۳. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
  ۴. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
  ۵. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
  ۶. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
- تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۲/۱۲ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۵/۱/۱۵ تاریخ تصویب: ۱۳۹۵/۴/۱۵


به زمان بسیار طولانی و راندمان کم، استفاده از این روش‌ها را با محدودیت مواجه می‌سازد (۱۵). در مقابل فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (Advanced Oxidation Processes AOPs) به دلیل سادگی، هزینه پایین و راندمان بالا به‌عنوان یکی از تکنولوژی‌های رایج برای حذف اکثر آلاینده‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند (۱۶، ۱۷). در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، از ازن به‌عنوان قوی‌ترین اکسیدکننده که بر پایه تولید رادیکال‌های هیدروکسیل استوار است، استفاده می‌شود. در بسیاری از موارد به کارگیری ازن به‌تنهایی برای حذف ترکیبات آلی مقاوم و تجزیه‌ناپذیر راندمان نسبتاً پایینی دارد. هم‌چنین نمی‌تواند ترکیبات آلی را کاملاً اکسید کرده و سبب معدنی‌سازی آن‌ها شود. لذا تولید مواد حد واسط سمی و خطرناک بیشتر می‌گردد از این رو، در سال‌های اخیر فرایند ازن زنی کاتالیزوری (COPs: Catalytic Ozonation Processes) مورد توجه قرار گرفته است (۱۸، ۱۹). در این فرایند یک کاتالیست به فرایند ازن زنی افزوده می‌شود که با تجزیه بیشتر ازن و ایجاد رادیکال‌های فعال موجب افزایش میزان اکسیداسیون، کاهش مدت زمان لازم، کاهش تولید محصولات فرعی و سمی و تخریب بیش‌تر آلاینده می‌گردد (۱۹، ۲۰). نانو ذرات به دلیل مساحت سطح بالا و وجود سایت‌های فعال بیش‌تر جهت فعل و انفعالات شیمیایی به‌عنوان کاتالیست استفاده می‌شوند. اما کاتالیست‌ها به دلیل کوچکی اندازه، به سختی از محلول‌های آبی جدا می‌شوند. در سال‌های اخیر استفاده از مغناطیسی کردن کاتالیست‌ها توانسته بر این مشکل غلبه کند. در این روش پس از القای خاصیت مغناطیسی به کاتالیست مورد مطالعه، از یک میدان مغناطیسی به منظور جداسازی آن استفاده می‌شود. از مزایای این روش می‌توان به سهولت، سرعت مناسب جداسازی و بازیابی کاتالیست اشاره کرد (۲۱). در مطالعه‌ای که موسوی و همکاران در سال ۲۰۱۴ با عنوان "تجزیه و معدنی‌سازی کاتکول با استفاده از ازن زنی کاتالیزوری

نامطلوب بر سلامت انسان و محیط می‌گذارد (۱). کاتکول در انواع پساب صنایع معمول فنی در محدوده غلظت ۳۵ تا ۸۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر وجود دارد (۲) و به‌طور گسترده به‌عنوان مواد خام در صنایع پتروشیمی و پالایشگاه‌های نفت، صنایع تولیدکننده قطران و گاز از زغال‌سنگ، مورد استفاده قرار می‌گیرد. غلظت کاتکول در فاضلاب صنایع تولیدکننده قطران و تولید زغال‌سنگ از چند میلی‌گرم در لیتر تا حدود ۲۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر است. غلظت آن در قطران‌سازی با دمای پایین از زغال‌سنگ به ۵۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر هم می‌رسد (۳، ۴). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA)، کاتکول را، جزء آلاینده‌های الویت دار طبقه‌بندی کرده است (۵، ۶). آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (International Agency for Research on Cancer) وابسته به سازمان بهداشت جهانی، کاتکول را از نظر سرطان‌زایی در گروه 2B طبقه‌بندی نموده است (۴، ۷). سمیت این ماده در مقایسه با فنل بیشتر است، کاتکول به‌راحتی توسط دستگاه گوارش جذب شده و باعث تحلیل گلبول‌های قرمز خون، تخریب دستگاه گوارش و تحلیل فعالیت‌های حیاتی می‌شود (۸). در مطالعه‌ای که ززولی و همکاران روی حذف کاتکول با استفاده از آزولا فلیکونیدس انجام دادند، کاتکول را جزء ترکیبات سمی، خطرناک و مقاوم آلوده‌کننده آب و محیط زیست برشمردند (۹). با توجه به قابلیت انحلال بالا در آب، سمیت بالا و مقاومت در برابر تجزیه، تصفیه فاضلاب حاوی کاتکول ضرورت دارد (۱۰). برای تصفیه مواد آلی از جمله کاتکول از روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی استفاده می‌شود. روش‌های متعدد حذف کاتکول شامل استفاده از فرایندهای بیولوژیکی SCR و RBBR (۱۰، ۱۱)، فتواکسیداسیون پیشرفته (۵)، اکسیداسیون فتوکاتالیستی و ازن زنی (۶)، فرایندهای فتوکاتالیستی، فنتون و فتوفنتون (۳)، ازن زنی با راکتور القاء گاز (۱۲) و فرایندهای الکتروشیمیایی می‌باشد (۱۳، ۱۴). در تصفیه بیولوژیکی فاضلاب‌های دارای مواد آلی، نیاز

## مواد و روش ها

مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی با رویکرد بنیادی-کاربردی می باشد که در مراحل زیر انجام شده است. کاتکول و سایر مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق محصول شرکت مرک آلمان می باشد. جدول شماره ۱ خصوصیات فیزیکی، شیمیایی و ساختار مولکولی کاتکول را نشان می دهد (جدول شماره ۱) (۲۵).

جدول شماره ۱: مشخصات فیزیکی، شیمیایی و ساختار مولکولی کاتکول در شرایط استاندارد

|   |                        |
|---|------------------------|
|  | ساختار مولکولی         |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>                                      | فرمول شیمیایی          |
| ۱۱۰ g/mol   | جرم مولکولی            |
| ۲۷۵ nm  | طول موج حداکثر جذب     |
| ۴۳۰ g/L   | انحلال در آب           |
| ۹٫۴۵  | ثابت تفکیک اسیدی (pKa) |

روش آنالیز نمونه ها: در این مطالعه جهت سنجش غلظت کاتکول از دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC: High Performance Liquid Chromatography, مدل HICHROM (CE4100 CECIL, England) مجهز به ستون HI-5C18-4371، ساخت کشور آلمان با مشخصات 200 mm × 4.6 mm i.d.; 5 μm) استفاده گردید. برای فاز متحرک A و B به ترتیب آب مقطر دو بار تقطیر مخصوص HPLC و متانول استفاده گردید. دبی دستگاه ۱ ml/min (۰/۲ میلی لیتر در دقیقه متانول و ۰/۸ میلی لیتر در دقیقه آب مقطر دو بار تقطیر) و حجم تزریق نمونه ۲۰ میکرولیتر توسط سمپلر ۱۰۰ میکرولیتری بود. دتکتور مورد استفاده در این مطالعه نیز از نوع UV-visible (CECIL, England CE4200) بود که برای اندازه گیری کاتکول در طول موج ۲۷۵ نانومتر و در دمای اتاق تنظیم شد (۲۶، ۲۷).

سنتر کاتالیست: به منظور آماده سازی کاتالیست (نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید) از روش سل-ژل استفاده گردید. به

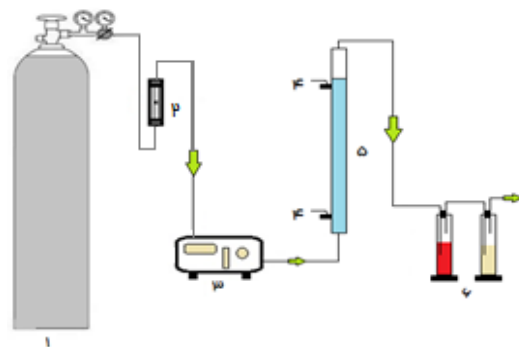
در حضور کامپوزیت MgO/GAC در یک راکتور بستر سیال انجام دادند، نتایج نشان داد ثابت سرعت واکنش برای فرآیند ازن زنی کاتالیزوری با کامپوزیت MgO/GAC در تجزیه کاتکول ۶ برابر بیش تر از ازن زنی تنها بود (۲۲).

Yezhen و همکاران در سال ۲۰۱۵ گرافن دوپ شده با بور را به عنوان الکتروکاتالیست با عملکرد بالا برای حذف الکتروشیمیایی هم زمان آلاینده های کاتکول و هیدروکینون به کار بردند و بیان کردند کامپوزیت گرافن دوپ شده با بور به علت ساختار خاص و خواص الکترونیکی و منحصر به فرد، فعالیت الکتروکاتالیستی بسیار زیادی را نسبت به گرافن خالص نشان می دهد (۱۴). مطالعه ای با عنوان "ازن زنی کاتکول و هیدروکینون محلول با استفاده از راکتور القاء گاز" توسط Hsu و همکارانش انجام شد. در این مطالعه غلظت اولیه کاتکول ۳ میلی مول و pH در محدوده ۳ تا ۱۰ بود و بیش ترین راندمان حذف در pH برابر با ۱۰ و سپس pH برابر با ۳ به دست آمده است. ترکیب نهایی ناشی از تجزیه کاتکول اسید اگزالیک و ترکیبات میانی اسید موکونیک، اسید مالئیک و اسید فوماریک می باشند (۱۲). مشاهده شده است که استفاده از دی اکسید تیتانیوم به همراه ازن زنی سبب تسریع حذف دی متیل فنالات از محلول های آبی می شود (۲۳). هم چنین راندمان حذف نیترو بنزن (NB) به طور قابل توجهی در حضور کاتالیزور TiO<sub>2</sub> در مقایسه با ازن زنی تنها، افزایش یافت (۲۴). بنابراین در این مطالعه کارایی حذف کاتالیستی کاتکول با استفاده از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید مورد بررسی قرار گرفت. اثر پارامترهایی مانند pH، دوز کاتالیست، غلظت اولیه کاتکول، زمان تماس، میزان معدنی سازی و آزمایش باز یافتی بر کارایی حذف مورد بررسی قرار گرفت. هم چنین داده های حاصل از آزمایشات با سینتیک درجه صفر، درجه یک، درجه دو مورد بررسی قرار گرفت.

این طریق که ابتدا نانو مگنت به روش هم‌رسوبی به کمک ماده اولیه Fe(II) و Fe(III) به‌عنوان هسته نانو ذره ساخته شد و تترا اتیل اورتو سیلیکات (TEOS) به‌صورت قطره‌ای به مخلوط نانو ذرات مگنتیک اضافه گردید و سپس با استفاده از فرآیند شیمیایی سل ژل لایه‌ای از  $TiO_2$  به‌عنوان روکش روی نانو ذرات مغناطیسی سنتز شده، کشیده شد (۳۰-۲۸).

تعیین مشخصات کاتالیست: برای تعیین نوع نانو ذره آنالیز (X-ray diffractometry: XRD)، برای تعیین اندازه نانو ذره آنالیز ( Scanning Electron Microscope ) و تعیین عناصر آنالیز (EDX: SEM) و تعیین عناصر آنالیز (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) انجام شد. برای محاسبه  $pH_{zpc}$  نانو ذرات مغناطیسی شده از روش pH drift استفاده شد (۳۱).

مشخصات راکتور: فرایند ازن زنی کاتالیزوری در یک راکتور آزمایشگاهی استوانه‌ای شکل با حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر از جنس شیشه و مقاوم به مواد شیمیایی انجام شد. به‌منظور پخش بهتر ازن در محلول نیز، یک دیفیوزر در انتهای لوله ورودی ازن به راکتور نصب گردید. شماتیک پایلوت به کاررفته در این مطالعه در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است (تصویر شماره ۱).



تصویر شماره ۱: مشخصات راکتور مورد استفاده در این تحقیق (۱) منبع اکسیژن ۲- فلومتر ۳- ازن ژنراتور ۴- شیر نمونه‌برداری ۵- راکتور تماس ۶- گازشوی های حاوی محلول یدید پتاسیم

روش ازن زنی و سنجش غلظت ازن: ازن مورد نیاز توسط دستگاه ازن ژنراتور با نام مدل Danali ظرفیت ۶

گرم در ساعت، ساخت کشور ایران و خریداری شده از شرکت ازن سازان پاسارگاد با استفاده از کپسول اکسیژن با خلوص بالا به‌عنوان گاز ورودی جهت تولید ازن تأمین شد. مقدار تولید ازن توسط دستگاه و میزان ازن خروجی از سیستم به‌وسیله روش  $E_{2350} KI$  (یدید پتاسیم) کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب مورد سنجش قرار گرفت (۳۲). برای تعیین ظرفیت دستگاه ازن ژنراتور، جریان گاز اکسیژن بر اساس بهترین شرایط تولید ازن تنظیم می‌گردد. سپس گاز خروجی دستگاه از دو گازشوی سری محتوی ۲۵۰ میلی‌لیتر محلول یدید پتاسیم ۲ درصد به مدت ۱۰ دقیقه عبور داده می‌شود. پس از سپری شدن زمان فوق مقدار ۲۰۰ میلی‌لیتر از محلول یدید پتاسیم در داخل ارلن ریخته و به آن ۱۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۲ نرمال اضافه می‌گردد. سپس محلول با استفاده از تیوسولفات سدیم ۰/۰۰۵ نرمال تا بی‌رنگ شدن رنگ ید تیترا می‌گردد. با اضافه کردن ۱ تا ۲ قطره چسب نشاسته رنگ محلول آبی می‌گردد و در این زمان تا بی‌رنگ شدن محلول تیتراسیون ادامه می‌یابد. در انتها حجم تیترا مصرفی یادداشت و میزان ازن تولیدی از رابطه زیر تعیین می‌گردد:

$$O_3 \frac{mg}{min} = \frac{(A+B) \times N \times 24}{T (min)}$$

A: میلی‌لیتر تیوسولفات مصرفی در گازشوی اول

B: میلی‌لیتر تیوسولفات مصرفی در گازشوی دوم

T: زمان ازن زنی بر حسب دقیقه

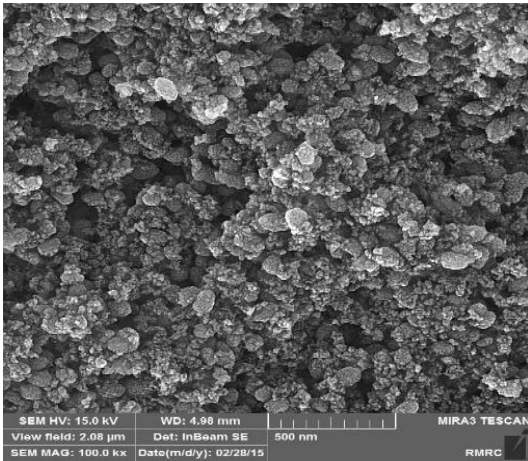
N: نرمالیت تیوسولفات سدیم

جریان گاز ورودی به راکتور توسط روتامتر تنظیم و اندازه‌گیری شد (۳۳). قبل از انجام هر سری آزمایش برای اندازه‌گیری میزان ازن وارد شده به سیستم، شدت جریان ورود اکسیژن به ازن ژنراتور در حد ۰/۲ میلی‌لیتر بر دقیقه تنظیم و ازن تولید شده وارد دو ظرف حاوی KI شده و میزان ازن تولید شده توسط ژنراتور اندازه‌گیری شد. میزان تولید ازن به ازای شدت جریان

## یافته ها

ویژگی های نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید:

مقدار pH<sub>ZPC</sub> برای نانو ذرات مغناطیسی شده برابر با ۶/۱۸ بدست آمد. از نانو ذرات ساخته شده عکس اسکن میکروسکوپی الکترونی تهیه شد. تصویر شماره ۲ الگوی SEM نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید را نشان می دهد که به شکل کروی مگنتیت می باشد (تصویر شماره ۲).



تصویر شماره ۲: عکس SEM نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید

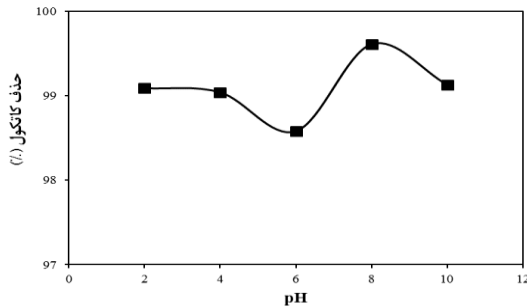
سطح زیر نانو ذره نشان می دهد که پوشش نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید از شمار زیادی از نانو ذرات TiO<sub>2</sub> تشکیل شده است که در خلل و فرج نانو ذره وجود دارند. EDX (Energy Dispersive X-ray) نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید در تصویر شماره ۳ حاکی از تأیید وجود عناصر O، Ti، Si و Fe در ساختار نانو ذرات می باشد (تصویر شماره ۳). در تصویر شماره ۴، XRD (X-ray diffraction) نانو ذرات آورده شده است که پیک های پراش نشان دهنده فاز مگنتیت (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) و لایه TiO<sub>2</sub> که به عنوان پوشش نانو ذره به کار رفته است، می باشد (تصویر

اکسیژن ۰/۲ میلی لیتر بر دقیقه معادل ۰/۳۸ گرم بر ساعت (۶/۴۸ میلی گرم بر دقیقه) بوده است. با استفاده از روش یدید پتاسیم و تیتراسیون، مقدار ازن خروجی از راکتور سنجش شد. بررسی ها نشان داد که غلظت ازن باقیمانده در خروجی راکتور صفر بوده و کل ازن ورودی صرف تجزیه و تخریب کاتکول شده است.

روش انجام کار: با استفاده از روش one factor at the time حجم نمونه ها تعیین و آزمایشات با دو بار تکرار انجام شد. قبل از انجام آزمایشات محلول استوک کاتکول با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر تهیه شد و غلظت های مورد نظر در آزمایش (۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر) به حجم ۷۰۰ میلی لیتر تهیه شد و پس از تنظیم pH محلول در مقادیر مورد نظر (۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰) به وسیله سود و اسید کلریدریک ۰/۱ مولار، به راکتور انتقال یافت. پس از انتقال محلول به راکتور جریان ازن نیز منتقل شد. دوز های مورد استفاده کاتالیست در آزمایش، مقادیر ۰/۲، ۰/۵، ۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر بود. نمونه های لازم در فواصل زمانی ۰، ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه از راکتور برداشته و پس از جمع آوری با آهن ربا و اندازه گیری توسط دستگاه HPLC، میزان غلظت کاتکول باقی مانده در نمونه با استفاده از بهترین خط به دست آمده از منحنی استاندارد آلاینده مورد نظر مشخص گردید. میزان حذف TOC نیز جهت تعیین معدنی سازی پس از پایان زمان واکنش (۶۰ دقیقه) طبق روش شماره B 5310 کتاب روش های استاندارد برای آزمایش های آب و فاضلاب توسط آنالیز کننده کل کربن آلی (Shimsdzu, TOC-VCSH) مورد سنجش قرار گرفت (۳۲).

برای تعیین کاهش راندمان به واسطه حضور عوامل به دام انداز رادیکال هیدروکسیل از ترت بوتانول استفاده شد. (۱ گرم در لیتر) (۲۲). هم چنین داده های حاصل از آزمایشات با سینتیک درجه صفر، درجه یک، درجه دو مورد بررسی قرار گرفت (۳۴).

به  $\text{pH}=8$  می باشد. با توجه به نتایج در  $\text{pH}$  برابر با ۸ و پس از ۶۰ دقیقه ازن زنی کاتالیزوری، راندمان حذف کاتکول ۹۹/۶۱ درصد می باشد (نمودار شماره ۱ و جدول شماره ۲).



**نمودار شماره ۱:** تجزیه کاتکول در  $\text{pH}$  های اولیه مختلف در فرایند COP (غلظت کاتکول  $1000 \text{ mg/L}$ ، دوز کاتالیست  $0.2 \text{ gr/L}$ ، دوز ازن  $0.38 \text{ gr/hr}$  و زمان واکنش ۶۰ دقیقه)

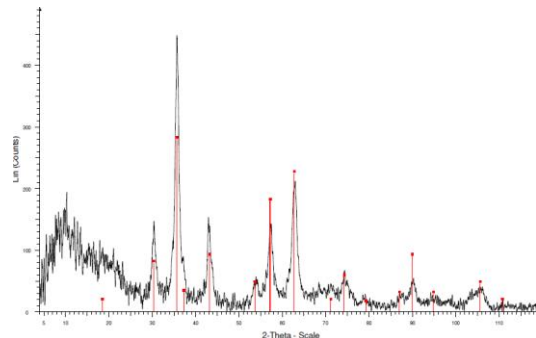
**جدول شماره ۲:** نتایج بررسی سرعت واکنش تجزیه کاتکول در فرایند COP در  $\text{pH}$  و غلظت های مختلف (غلظت کاتکول  $\text{mg/L}$ ، دوز ازن  $1000-50$ ،  $\text{pH}$  اولیه  $10-2$ ، دوز کاتالیست  $0.2-3 \text{ gr/L}$ ، دوز ازن  $0.38 \text{ gr/hr}$  و زمان واکنش  $2-60$  دقیقه)

| pH     |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 10     | 8      | 6      | 4      | 2      |
| 0.386  | 0.441  | 0.326  | 0.351  | 0.343  |
| 0.8897 | 0.8633 | 0.8941 | 0.8823 | 0.9201 |
| <30    | <30    | <30    | <30    | <30    |
| 1000   | 500    | 250    | 100    | 50     |
| 0.912  | 0.928  | 0.1153 | 0.3463 | 0.4781 |
| 0.9131 | 0.987  | 0.986  | 0.9152 | 0.9754 |
| 10     | 5      | <5     | <2     | <2     |

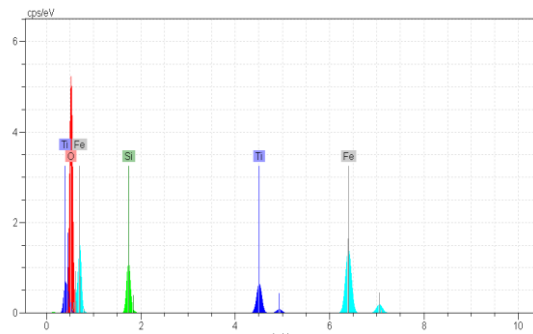
\* زمانی که لازم است تا ۵۰ درصد آلاینده حذف شود.

**بررسی تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف کاتکول:** تأثیر زمان واکنش نیز به عنوان یک پارامتر مهم، در شرایط بهینه روی راندمان فرایند ازن زنی کاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه بازه زمانی انتخاب شده ۲ تا ۶۰ دقیقه بود که نتایج آن در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است. با توجه به نتایج با افزایش زمان ماند، راندمان حذف کاتکول نیز افزایش می یابد (نمودار شماره ۲).

شماره (۴) (۳۵). بر اساس معادله شرر نیز متوسط اندازه نانوذرات ۱۰۰ نانومتر به دست آمد.



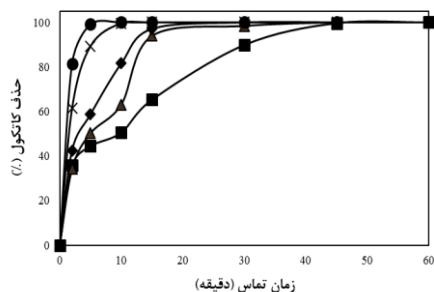
**تصویر شماره ۳:** الگوی XRD نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید



**تصویر شماره ۴:** الگوی EDX نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید

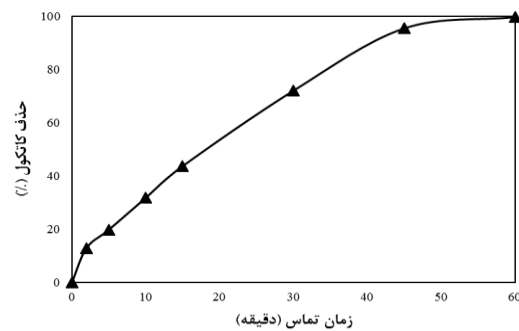
**بررسی تأثیر  $\text{pH}$  بر کارایی حذف کاتکول:** در این تحقیق به منظور بررسی تأثیر  $\text{pH}$  بر کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حذف کاتکول، محلول مورد نظر با  $\text{pH}$  های اولیه (۱۰، ۸، ۶، ۴، ۲) در غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر آلاینده، دوز کاتالیست  $0.2 \text{ gr/L}$  و دوز ازن  $0.38 \text{ gr/hr}$  بر ساعت تهیه شد. تغییرات راندمان حذف کاتکول به عنوان تابعی از  $\text{pH}$  محلول در نمودار شماره ۱ آورده شده است که طبق این نمودار با افزایش  $\text{pH}$  راندمان حذف کاتکول نیز افزایش می یابد به نحوی که در محیط های قلیایی ( $\text{pH}=8$ ) بیشترین راندمان حذف را دارد. هم چنین نتایج بررسی سرعت واکنش تجزیه کاتکول در فرایند COP در  $\text{pH}$  های مختلف در جدول شماره ۲ نشان داده شده است که بیشترین سرعت مربوط

بررسی تأثیر غلظت اولیه کاتکول بر کارایی حذف آن: تأثیر غلظت اولیه کاتکول بر کارایی حذف، با تغییر در غلظت کاتکول (۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر) در pH برابر با ۸ و میزان دوز ازن نمودار شماره ۴، نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه کاتکول بر روی کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری را نشان می دهد. همچنین نتایج بررسی سرعت واکنش تجزیه کاتکول در فرایند COP در غلظت های مختلف در جدول شماره ۲ نشان داده شده است که بیشترین سرعت مربوط به غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر می باشد. با توجه به نتایج، غلظت اولیه کاتکول تأثیر به سزایی بر راندمان حذف با فرایند ازن زنی کاتالیزوری دارد. همان طور که نمودار نشان می دهد در زمان تماس ۱۵ دقیقه، با افزایش غلظت اولیه کاتکول از ۵۰ به ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر، کارایی فرایند از ۱۰۰ درصد به ۶۵/۲۷ درصد کاهش می یابد (نمودار شماره و جدول شماره ۲).



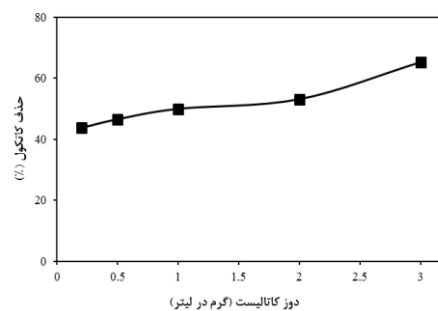
نمودار شماره ۴: تأثیر غلظت اولیه کاتکول بر راندمان حذف آن در فرایند COP (غلظت اولیه، دوز کاتالیز ۳ gr/L و دوز ازن ۰/۳۸ gr/hr)

بررسی سینتیک تجزیه کاتکول: مدل های سینتیکی شامل درجه صفر، درجه اول، درجه اول کاذب، درجه دوم و درجه دوم کاذب (فرم های خطی نوع ۱ تا ۴) بررسی شد که نتیجه حاصل از آن در نمودار شماره ۵ ارائه شده است. سینتیک تجزیه کاتکول از سینتیک درجه یک پیروی کرده و ثابت سرعت واکنش در شرایط بهینه  $0.0912 \text{ min}^{-1}$  می باشد. (نمودار شماره ۵).



نمودار شماره ۲: تأثیر زمان واکنش بر راندمان حذف کاتکول در فرایند COP (غلظت کاتکول ۱۰۰۰ mg/l، pH=۸ اولیه، دوز کاتالیز ۰/۲ gr/L و دوز ازن ۰/۳۸ gr/hr)

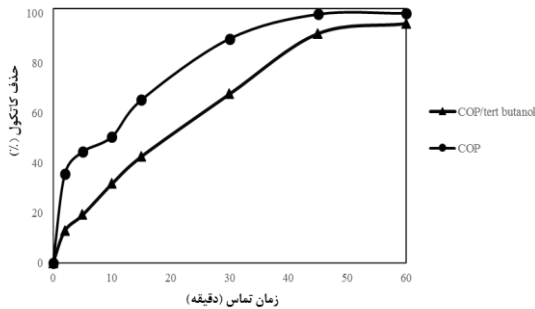
بررسی تأثیر دوز کاتالیز بر کارایی حذف کاتکول: به منظور بهینه سازی و بررسی تأثیر دوز کاتالیز بر راندمان حذف کاتکول، مقادیر مختلفی از نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید (۰/۲، ۰/۵، ۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر) در شرایط ثابت (۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر کاتکول، pH برابر با ۸) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تأثیر مقدار کاتالیز بر فرایند ازن زنی کاتالیزوری در نمودار شماره ۳ آمده است. این نتایج نشان می دهد که بیشترین کارایی حذف کاتکول در زمان تماس ۶۰ دقیقه، با افزایش میزان کاتالیز تا ۳ گرم در لیتر حاصل شده است. همچنین با استفاده از این نتایج مقدار بهینه کاتالیز برابر با ۳ گرم در لیتر تعیین گردید (نمودار شماره ۳).



نمودار شماره ۳: تأثیر دوز اولیه کاتالیز بر راندمان حذف کاتکول در فرایند COP (غلظت کاتکول ۱۰۰۰ mg/l، pH=۸ اولیه و دوز ازن ۰/۳۸ gr/hr)



رادیکال ترت بوتانول (tert-boutanol) استفاده شد. ملاحظه گردید که کاهش راندمان حذف کاتکول در فرایند ازن زنی کاتالیزوری با ترت بوتانول (۱ گرم در لیتر)، پس از پایان واکنش ۴/۱۶ درصد می باشد (نمودار شماره ۷).

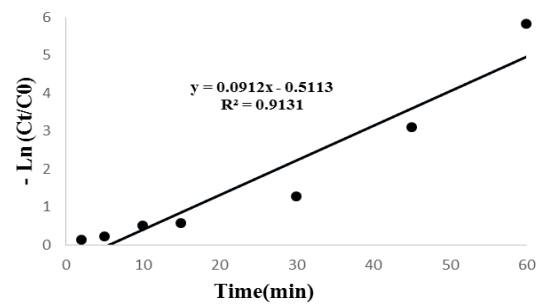


نمودار شماره ۷: بررسی تأثیر ترت بوتانول بر راندمان حذف کاتکول در فرایند COP (غلظت کاتکول ۱۰۰۰ mg/l، pH=۸ اولیه، دوز کاتالیست ۳ gr/L، دوز ترت بوتانول ۱ gr/l و دوز ازن ۰/۳۸ gr/hr)

بررسی میزان معدنی سازی محلول: میزان حذف TOC تحت شرایط بهینه فرایند ازن زنی کاتالیزوری بعد از ۱۵ دقیقه و پس از پایان زمان واکنش (۶۰ دقیقه) مورد سنجش قرار گرفت. مقدار TOC در ورودی راکتور حاوی ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر کاتکول، ۶۶۰ میلی گرم بر لیتر بود که پس از زمان ۶۰ دقیقه به ۵۶ میلی گرم بر لیتر در خروجی رسیده است که نشان دهنده ۹۱/۵ درصد معدنی سازی می باشد. هم چنین معدنی سازی پس از ۱۵ دقیقه ازن زنی برابر با ۴۰ درصد بود.

## بحث

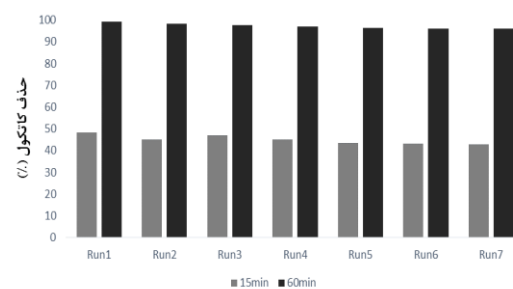
ویژگی های نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید: ویژگی های سطحی و ترکیبات شیمیایی یک کاتالیزور از مهم ترین خصوصیات آن است که در تبدیل ازن به رادیکال های فعال نقش دارند. با توجه به نتایج الگوی EDX، نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید شامل ۴۱/۴۴ درصد اکسیژن، ۴/۳۷ درصد سیلیکون، ۷/۷۷ درصد تیتانیوم و ۳۹/۸۲ درصد



نمودار شماره ۵: مدل سینتیک درجه یک تجزیه کاتکول در فرایند COP در شرایط بهینه (غلظت کاتکول ۱۰۰۰ mg/l، pH=۸ اولیه، دوز کاتالیست ۳ gr/L و دوز ازن ۰/۳۸ gr/hr)

بررسی قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست: برای

کاربرد یک کاتالیست در مقیاس صنعتی، باید کاتالیست، خاصیت کاتالیستی خود را در استفاده های مکرر حفظ کند و قابلیت بازیافت داشته باشد. به این منظور بعد از پایان فرایند ازن زنی کاتالیزوری، نانو ذرات با استفاده از آهن ربا جمع آوری شده، خشک شده و دوباره در فرایند مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج آزمایشات مکرر در نمودار شماره ۶ نشان داده شده است. مطابق نتایج نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید می تواند تا هفت بار با کاهش حدود ۴ درصد کارایی مورد استفاده قرار بگیرد (نمودار شماره ۶).

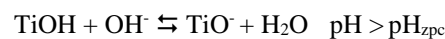
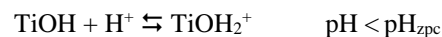


نمودار شماره ۶: بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست (غلظت کاتکول ۱۰۰۰ mg/l، pH=۸ اولیه، دوز کاتالیست ۳ gr/L، دوز ازن ۰/۳۸ gr/hr و زمان واکنش ۶۰ دقیقه)

بررسی تأثیر بدام انداز رادیکال (*Radical scavenger*)

بر کارایی حذف کاتکول: برای تشخیص تولید رادیکال هیدروکسیل در فرایند ازن زنی کاتالیزوری از بدام انداز

نسبی آهن می باشد.  $pH_{zpc}$  یکی از مهم ترین ویژگی های سطحی کاتالیزورها است. در حالت طبیعی، بار الکتریکی سطحی غالب در انواع کاتالیزورها، ممکن است به صورت مثبت یا منفی باشد که به خصوصیات سطحی به ویژه گروه های عامل سطحی و اجزای تشکیل دهنده کاتالیزور بستگی دارد. نقطه ای از  $pH$  که در آن بارهای الکتریکی مثبت و منفی موجود در سطح کاتالیزور به تعادل می رسند،  $pH_{zpc}$  می باشد. با افزایش  $pH$  به بالاتر از  $pH_{zpc}$ ، بار الکتریکی غالب در سطح کاتالیزور منفی و با کاهش  $pH$  به پایین تر از  $pH_{zpc}$  بار الکتریکی غالب در سطح کاتالیزور مثبت می شود (۳۶). با توجه به  $pH$  محیط واکنش های زیر در سطح نانوذره رخ می دهد (۲۴):



بررسی تأثیر  $pH$  بر کارایی حذف کاتکول: با توجه

به اهمیت بالای  $pH$  در فرایند ازن زنی کاتالیزوری و یونیزه شدن ترکیبات آلی در این مطالعه اثر  $pH$  اولیه در حذف کاتکول از فاضلاب سنتتیک مورد بررسی قرار گرفت. ازن به دو طریق مستقیم و غیرمستقیم با مواد آلی وارد واکنش می شود. در واکنش مستقیم، ازن مولکولی بر گروه های عاملی خاصی از آلاینده ها تأثیر می گذارد و با ترکیبات حلقوی مانند کاتکول وارد واکنش می گردد در حالی که در روش واکنش غیرمستقیم، ازن تجزیه شده و از طریق واکنش هایی به اکسیدکننده های قوی مانند رادیکال هیدروکسیل تبدیل شده که دارای پتانسیل اکسیدکنندگی بسیار بالاتری نسبت به مولکولی ازن می باشد؛ بنابراین با افزایش  $pH$  در فرایند ازن زنی کاتالیزوری واکنش غیرمستقیم ازن در تجزیه مواد آلی بیش تر شده و اکسیدکننده های قوی مانند رادیکال هیدروکسیل تولید شده و راندمان حذف کاتکول را افزایش می دهند (۳۷، ۱۲). طبق نمودار شماره ۱، فرایند ازن زنی کاتالیزوری بیش ترین راندمان حذف کاتکول را در  $pH$  اولیه برابر با ۸ دارد و بعد از آن به ترتیب  $pH$  های ۱۰، ۲، ۴ و ۶ قرار دارند. در این فرایند در  $pH$

قلیایی ۸، راندمان حذف کاتکول بعد از ۶۰ دقیقه ازن زنی برابر با ۹۹/۶۱ درصد می باشد. ازن در شرایط قلیایی نسبت به شرایط اسیدی با سهولت بیشتری به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می شود و یون هیدروکسید ( $OH^-$ ) نقش آغازگر واکنش زنجیره ای تجزیه ازن و تولید رادیکال هیدروکسیل را ایفا می کند. در مطالعه ای مشابه با عنوان ازن زنی کاتالیزوری کاتکول با استفاده از کمپوزیت  $MgO/GAC$  حداکثر میزان حذف کاتکول در فاضلاب نیز، در  $pH$  برابر با ۸ گزارش شده است (۲۲). در مطالعه ای دیگر که Hsu و همکارانش روی ازن زنی کاتکول با استفاده از راکتور القاء گاز انجام دادند، بیش ترین راندمان حذف در  $pH$  برابر با ۱۰ و سپس در  $pH$  برابر با ۳ به دست آمد (۱۲).

بررسی تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف کاتکول:

زمان واکنش به عنوان زمان مورد نیاز برای رسیدن به اهداف مورد نظر در یک فرایند تصفیه، یکی از متغیرهای مهم به منظور طراحی و راهبری یک فرایند اکسیداسیون محسوب می شود (۳۸) طبق نمودار شماره ۲، با افزایش زمان تماس راندمان حذف کاتکول نیز افزایش می یابد. در این فرایند، بعد از ۱۵ دقیقه ازن زنی کاتالیزوری در شرایط بهینه و برای ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر کاتکول، راندمان حذف برابر با ۴۳/۷۱ درصد می باشد. با ادامه ازن زنی بعد از ۶۰ دقیقه راندمان حذف به ۹۹/۶۱ درصد می رسد. علت افزایش راندمان با افزایش زمان این واقعیت است که افزایش زمان سبب می شود تولید رادیکال های مختلف از جمله رادیکال اکسیژن و هیدروکسیل ناشی از نانو ذرات افزایش یابد و بنابراین مولکول ازن با قدرت و سرعت بیشتری تجزیه گردد. در مطالعه ای که توسط Mandal و همکاران بر روی حذف کاتکول با فرایند فتواکسیداسیون پیشرفته، انجام گرفت غلظت اولیه کاتکول در دامنه ۵۰ تا ۱۲۰۰ میلی گرم بر لیتر انتخاب شد و نتایج نشان داد که ۹۰ تا ۹۵ درصد از میزان کاتکول موجود در ۶۰ دقیقه تجزیه می شود (۵).

بررسی تأثیر دوز کاتالیست بر کارایی حذف کاتکول: همان‌طور که اشاره شد با افزایش دوز کاتالیزور راندمان حذف افزایش می‌یابد (نمودار شماره ۳). بیش‌ترین میزان حذف کاتکول در دوز کاتالیست ۳ گرم در لیتر می‌باشد. افزایش تجزیه کاتکول در فرایند ازن زنی کاتالیزوری، در نتیجه افزایش تجزیه ازن که در سطح نانو ذرات می‌باشد که منجر به افزایش غلظت رادیکال‌ها در سطح و در حجم مایع می‌گردد. افزایش دوز کاتالیزور باعث افزایش مساحت سطحی و سایت‌های فعال که منجر به افزایش جذب ازن در سطح می‌شود، می‌گردد؛ بنابراین افزایش جذب ازن، واکنش‌های سطحی و تولید رادیکال هیدروکسیل را در فرایند ازن زنی کاتالیزوری افزایش می‌دهد. جذب ازن بر روی سطح کاتالیست باعث تخریب ازن و تولید رادیکال‌های فعال می‌شود و در نهایت راندمان تجزیه کاتکول افزایش می‌یابد (۳۹). در شرایط قلیایی محلول، جایگاه اسید لوئیس نانوذره با ازن واکنش داده و رادیکال اکسیژن تولید می‌کند که این رادیکال اکسیژن در حضور آب، باعث تولید رادیکال هیدروکسیل شده و موجب افزایش راندمان فرایند می‌گردد (۳۸). در مطالعه‌ای که Lofrano و همکاران تحت عنوان کارایی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (فتو کاتالیستی، فنتون و فتو فنتون) روی حذف کاتکول انجام دادند، دوزهای ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۳ گرم بر لیتر از کاتالیست  $TiO_2$  برای حذف غلظت ۵۰ تا ۲۰۰ میلی گرم در لیتر کاتکول بررسی گردید. با توجه به نتایج این مطالعه ۳۶ درصد راندمان حذف در دوز ۱/۵ گرم در لیتر کاتالیست و بعد از ۱۲۰ دقیقه بدست آمد سپس با افزایش دوز کاتالیست تا ۳ گرم در لیتر و بعد از ۲۴۰ دقیقه راندمان حذف تا ۸۰ درصد افزایش یافت (۳). در مطالعه‌ای دیگر Ye و همکاران روی تجزیه فتو کاتالیستی ۴-کلرونیتروبنزن توسط فرایند  $TiO_2/UV/O_3$  دوز کاتالیست را در محدوده ۰/۵ تا ۴ گرم در لیتر بررسی کردند و نشان دادند با افزایش دوز کاتالیست تا ۲ گرم در لیتر و میزان

ازن تا ۲۴ میلی گرم بر دقیقه در زمان ۳۰ دقیقه راندمان ۹۹/۳ درصد حاصل شد (۴۰).

بررسی تأثیر غلظت اولیه کاتکول بر کارایی حذف آن: مطابق با نتایج موجود، راندمان حذف کاتکول در فرایند ازن زنی کاتالیزوری، با افزایش غلظت اولیه آن، کاهش می‌یابد. همان‌طور که در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است، راندمان حذف برای غلظت‌های اولیه ۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر کاتکول بعد از ۱۵ دقیقه ازن زنی به ترتیب برابر با ۱۰۰، ۱۰۰، ۹۷/۰۹، ۹۳/۹۵، ۶۵/۲۷ درصد بود. بعد از پایان زمان واکنش و ۶۰ دقیقه ازن زنی همه غلظت‌های اولیه به‌طور کامل حذف شدند. علت این پدیده را می‌توان سطح بالای کاتالیست نسبت به غلظت آلاینده و دسترسی آسان مولکول‌های ازن به سایت‌های فعال و تشکیل رادیکال هیدروکسیل در فرایند ازن زنی کاتالیزوری بیان کرد (۴۱). یافته‌های مشابه در مطالعه ازن زنی کاتالیزوری کاتکول با استفاده از کمپوزیت MgO/GAC گزارش شده است (۲۲).

بررسی سینتیک تجزیه کاتکول: ضرایب سینتیکی تجزیه کاتکول در فرایند ازن زنی کاتالیزوری در شرایط بهینه با واکنش درجه یک مطابقت زیادی دارد. همان‌طور که گفته شد ملاک انتخاب مناسب‌ترین و مطابق‌ترین مدل، ضریب رگرسیون خطی ( $R^2$ ) در نظر گرفته شده است. باید اشاره کرد در مطالعه حذف فتل با فرایند ازن زنی کاتالیزوری ناهمگن، با استفاده از نانوذرات  $Fe_3O_4$  تثبیت شده روی بستر کربن فعال که توسط دادبان و همکاران انجام شده است، مدل کینتیکی از معادله درجه یک پیروی کرد (۴۲). هم‌چنین در مطالعه آقاپور و همکاران که به تجزیه و معدنی سازی کاتکول با استفاده از ازن زنی کاتالیزوری در حضور کامپوزیت MgO/GAC پرداخته شده است، مشخص شد که واکنش تجزیه کاتکول از نوع درجه یک پیروی می‌کند (۲۲).

بررسی قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست: از مشکلات کاتالیست‌های هتروژن در فرایند ازن زنی کاتالیزوری نشت آن‌ها پسب تصفیه شده، تخریب ساختار کاتالیست، مشکلات جداسازی آن‌ها از پسب تصفیه شده و کاهش خاصیت کاتالیستی در استفاده‌های متوالی می‌باشد. همان‌طور که نتایج نشان داد (نمودار شماره ۶) نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید تا هفت بار استفاده در فرایند، خاصیت کاتالیزوری خود را با کاهش راندمان حدود ۴ درصد حفظ نمودند. در مطالعه ازن زنی کاتالیزوری فنل با استفاده از  $Fe_3O_4$  تثبیت شده روی بستر کربن فعال، پس از ۵ بار استفاده مجدد از کاتالیست، راندمان حذف فنل تنها ۴ درصد کاهش یافت (۴۳).

بررسی تأثیر بدام انداز رادیکال بر کارایی حذف کاتکول: مهم‌ترین مکانیسم در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، مانند فرایند ازن زنی کاتالیزوری، تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل با پتانسیل اکسیداسیون بالا می‌باشد (۴۴). جهت تشخیص تولید رادیکال هیدروکسیل در فرایند ازن زنی کاتالیزوری از تری بوتیل الکل (ترت بوتانول) به‌عنوان بدام انداز رادیکال هیدروکسیل استفاده گردید ثابت سرعت واکنش ترت بوتانول با رادیکال‌های هیدروکسیل ( $K_{OH} = 6 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{M}^{-1}$ ) خیلی بیش‌تر از ثابت سرعت مولکول ازن ( $K_{O_3} < 3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) می‌باشد (۴۵). به همین دلیل این ترکیب در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به‌عنوان بدام انداز رادیکال جهت تعیین نقش رادیکال هیدروکسیل به‌طور گسترده استفاده می‌شود. ترت بوتانول دارای حلالیت بالا در آب و سرعت جذب پایین در کاتالیست‌ها می‌باشد و به سرعت با رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل واکنش می‌دهد (۳۷). کاهش راندمان حذف کاتکول در فرایند ازن زنی کاتالیزوری به‌وسیله ترت بوتانول، حاکی از این است که رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل در این فرایند نقش مهمی در حذف کاتکول دارند. در مطالعه ازن زنی کاتالیزوری کاتکول با استفاده از کمپوزیت MgO/GAC

کاهش راندمان تجزیه کاتکول با ترت بوتانول ۲۰/۵ درصد گزارش شده است (۲۲).

بررسی میزان معدنی سازی محلول: نتایج حاصل از آنالیز TOC نشان داد که در تصفیه کاتکول با استفاده از فرایند ازن زنی کاتالیزوری پس از پایان واکنش، میزان معدنی سازی در حدود ۹۱/۵ درصد بود. هرچه میزان معدنی سازی آلاینده بیشتر باشد میزان خطرهای زیست محیطی ناشی از تخلیه پسب کاهش می‌یابد. در مطالعه‌ای که توسط Li و همکاران انجام شد، فرایندهای اکسیداسیون فتوکاتالیستی و ازن زنی کاتکول را باهم مقایسه شد که بررسی کینتیکی نشان می‌دهد فرایند  $TiO_2/UV/O_3$  در اکسیداسیون و معدنی سازی کاتکول در غلظت‌های مشابه ازن، از فرایند  $UV/O_3$  به ترتیب، به‌اندازه ۱/۳۲ و ۱/۰۸ برابر موثرتر است. در این مطالعه TOC پس از زمان ۳۰ دقیقه دارای راندمان حذف ۹۴/۵ درصد می‌باشد (۶). نتایج نشان داد که افزایش میزان کاتالیزور، زمان تماس و pH محلول باعث افزایش کارایی حذف کاتکول می‌گردد؛ بنابراین می‌توان گفت که ازن یک عامل اکسیدکننده قوی می‌باشد و فرایند ازن زنی کاتالیزوری با استفاده از این نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید، به دلیل هزینه کم و کارایی بالا می‌تواند برای تجزیه و معدنی سازی پسب‌های حاوی غلظت‌های بالای کاتکول مورد استفاده قرار بگیرد.

از نقاط قوت فرایند ازن زنی کاتالیزوری، سادگی فرایند و راندمان بالا در حذف ترکیبات آلی و سمی می‌باشد و از معایب این روش می‌توان به مواد واسطه‌ای تولید شده اشاره کرد که در بعضی موارد سمی تر و تجزیه ناپذیرتر از آلاینده اولیه می‌باشند. یک کاتالیست می‌تواند برای حذف یک آلاینده دارای راندمان بالایی باشد، ولی برای سایر آلاینده‌ها بی‌تأثیر باشد. پیشنهاد می‌شود پتانسیل این روش با استفاده از نانوذره مغناطیسی جدید در حذف ترکیبات آروماتیک دیگر مورد بررسی قرار گیرد. در نتیجه فرایند از ناسیون کاتالیزوری با استفاده از کاتالیست نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با

## سیاسگزاری

این مقاله بخشی از پایان‌نامه و طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران در سال ۱۳۹۳ با عنوان بررسی کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری غیرهمگن با استفاده از کاتالیست نانوذرات دی اکسید تیتانیوم مغناطیسی شده در حذف کاتکول از فاضلاب سنتتیک و به کد ۲۵۷۲۷ می‌باشد که نویسندگان نهایت تقدیر و تشکر را از حمایت‌های دانشگاه دارند.

سیلیس و تیتانیوم دی‌اکسید، به طور موثر، غلظت‌های بالای کاتکول را حذف کرده و قادر است کاتکول را به حد استانداردهای تخلیه در محیط زیست کاهش دهد و با توجه به زمان اندک واکنش، بازیابی و قابلیت استفاده مجدد کاتالیست، از لحاظ اقتصادی نیز مقرون به صرفه می‌باشد. امکان استفاده از این فرایند، به عنوان یک فرایند تصفیه کامل و یا پیش تصفیه نیز فراهم می‌باشد.

## References

- Cohen S, Belinky PA, Hadar Y, Dosoretz CG. Characterization of catechol derivative removal by lignin peroxidase in aqueous mixture. *Bioresour Technol* 2009; 100(7): 2247-2253.
- Chen X, Zhang Y, Zhou X, Ichimura S, Tong G, Zhou Q, et al. Application of a novel semiconductor catalyst, CT, in degradation of aromatic pollutants in wastewater: phenol and catechol. *Journal of Nanomaterials* 2014; 2014: 4.
- Lofrano G, Rizzo L, Grassi M, Belgiorno V. Advanced oxidation of catechol: A comparison among photocatalysis, Fenton and photo-Fenton processes. *Desalination* 2009; 249(2): 878-883.
- Subramanyam R, Mishra I. Treatment of catechol bearing wastewater in an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor: Sludge characteristics. *Bioresour Technol* 2008; 99(18): 8917-8925.
- Mandal A, Ojha K, De Asim K, Bhattacharjee S. Removal of catechol from aqueous solution by advanced photo-oxidation process. *Chem Eng J* 2004; 102(2): 203-208.
- 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): 3646-3651.
- International Agency for Research on Cancer (IARC) Summarise & Evaluations catechol. 1999; 71(1999): 433.
- Bukowska B, Kowalska S. Phenol and catechol induce prehemolytic and hemolytic changes in human erythrocytes. *Toxicol Lett* 2004; 152(1): 73-84.
- Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Pyrocatechol removal from aqueous solutions by using azolla filiculoides. *Health Scope* 2013; 2(1): 25-30.
- Aghapour AA, Moussavi G, Yaghmaeian K. Biological degradation of catechol in wastewater using the sequencing continuous-inflow reactor (SCR). *J Environ Health Sci Eng* 2013; 11(1): 3.
- Aghapour AA, Moussavi G, Yaghmaeian K. Investigating the performance of a novel cyclic rotating-bed biological reactor compared with a sequencing continuous-inflow reactor for biodegradation of catechol in wastewater. *Bioresour Technol* 2013; 138: 369-372.
- Hsu Y-C, Yang H-C, Liu J-W, Chen J-H. The ozonations of catechol and hydroquinone

- solutions using gas-inducing reactor. *J China Inst Environ Engin* 2003; 13(3): 151-158.
13. Zhang Y, Xiao S, Xie J, Yang Z, Pang P, Gao Y. Simultaneous electrochemical determination of catechol and hydroquinone based on graphene-TiO<sub>2</sub> nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical* 2014; 204: 102-108.
  14. Zhang Y, Sun R, Luo B, Wang L. Boron-doped graphene as high-performance electrocatalyst for the simultaneously electrochemical determination of hydroquinone and catechol. *Electrochimica Acta* 2015; 156: 228-234.
  15. Shakir K, Ghoneimy HF, Elkafrawy A, Beheir SG, Refaat M. Removal of catechol from aqueous solutions by adsorption onto organophilic-bentonite. *J Hazard Mater* 2008; 150(3): 765-773.
  16. Asl FB, Kermani M, Farzadkia M, Esrafil A, Arian SS, Zeynalzadeh D. Removal of Metronidazole from Aqueous Solution Using Ozonation Process. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 24(121): 131-140.
  17. Rahmani Z, Kermani M, Gholami M, Jafari AJ, Mahmoodi NM. Effectiveness of photochemical and sonochemical processes in degradation of Basic Violet 16 (BV16) dye from aqueous solutions. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering* 2012; 9: 14.
  18. Dadban Shahamat Y, Sadeghi M, Shahryari A, Okhovat N, Bahrami Asl F, Baneshi MM. Heterogeneous catalytic ozonation of 2, 4-dinitrophenol in aqueous solution by magnetic carbonaceous nanocomposite: catalytic activity and mechanism. *Desalination and Water Treatment* 2016; 57(35): 1-10.
  19. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshour Arian S, Khazaei M, et al. Heterogeneous catalytic ozonation by Nano-MgO is better than sole ozonation for metronidazole degradation, toxicity reduction, and biodegradability improvement. *Desalination and Water Treatment* 2016; 57(35): 19435-19444.
  20. Dadban Shahamat Y, Zazouli MA, Asgharnia H, Dehghanifard E. Evaluation of Rapid Purification of High Concentrations of 2, 4-Dinitrophenol in Wastewater Using Catalytic Ozonation with Carbonaceous Nanocomposite. *J Mazandaran Univ Med Sci* 25(133): 138-149 (Persian).
  21. Zhao X, Shi Y, Cai Y, Mou S. Cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetic nanoparticles for the preconcentration of phenolic compounds from environmental water samples. *Environ Sci Technol* 2008; 42(4): 1201-1206.
  22. Moussavi G, Aghapour AA, Yaghmaeian K. The degradation and mineralization of catechol using ozonation catalyzed with MgO/GAC composite in a fluidized bed reactor. *Chem Eng J* 2014; 249: 302-310.
  23. Chen Y-H, Hsieh D-C, Shang N-C. Efficient mineralization of dimethyl phthalate by catalytic ozonation using TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *J Hazard Mater* 2011; 192(3): 1017-1025.
  24. Yang Y, Ma J, Qin Q, Zhai X. Degradation of nitrobenzene by nano-TiO<sub>2</sub> catalyzed ozonation. *J Mol Catal A: Chem* 2007; 267(1-2): 41-48.
  25. Schweigert N, Zehnder AJ, Eggen RI. Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic action in cells, from microorganisms to mammals. *Environ Microbiol* 2001; 3(2): 81-91.
  26. Blesa MA, Regazzoni AE. Surface complexation at the TiO<sub>2</sub> (anatase)/aqueous

- solution interface: chemisorption of catechol. *J Colloid Interfa Sci* 1996; 177(1): 122-131.
27. Obied HK, Bedgood DR, Prenzler PD, Robards K. Chemical screening of olive biophenol extracts by hyphenated liquid chromatography. *Anal Chim Acta* 2007; 603(2): 176-189.
  28. Tian H, Liu F, He J. Multifunctional Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@nSiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub>-Fe core-shell microspheres for highly efficient removal of 1, 1, 1-trichloro-2, 2-bis (4-chlorophenyl) ethane (DDT) from aqueous media. *J Colloid Interf Sci* 2014; 431: 90-96.
  29. Kurtan U, Baykal A. Fabrication and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@APTES@PAMAM-Ag highly active and recyclable magnetic nanocatalyst: Catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Mater Res Bull* 2014; 60: 79-87.
  30. Mahsa Tahergorabi AE, Majid Kermani & Mehdi Shirzad-Siboni. Application of thiol-functionalized mesoporous silica-coated magnetite nanoparticles for the adsorption of heavy metals. *Desalination and Water Treatment* 2016; 57(42): 19834-19845.
  31. Lopez-Ramon M, Stoeckli F, Moreno-Castilla C, Carrasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon*. 1999; 37(8): 1215-1221.
  32. Arnold E. Greenberd, Lenore S. Clesceri, Andrew D. Eaton. Standard methods for the examination of water and wastewater: Water Environment Federation. Alexandria, USA: Hardcover; 1995. p. 1025.
  33. Zazouli MA, Yousefi M, Dianati RA, Roohafzaee M, Marganpour AM. Disinfection of water contaminated with fecal coliform using ozone: Effect of Some Variables. *Journal of Health Research in Community* 2015; 1(2): 55-62.
  34. Behnamfard A, Salarirad MM. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *J Hazard Mater* 2009; 170(1): 127-133.
  35. Wan H, Li J, Yu W, Liu Z, Zhang Q, Zhang W, et al. Fabrication of a novel magnetic yolk-shell Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@mTiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> nanocomposite for selective enrichment of endogenous phosphopeptides from a complex sample. *RSC Advances* 2014; 4(86): 45804-45808.
  36. Zhao L, Sun Z, Ma J, Liu H. Enhancement mechanism of heterogeneous catalytic ozonation by cordierite-supported copper for the degradation of nitrobenzene in aqueous solution. *Environ Sci Technol* 2009; 43(6): 2047-2053.
  37. Moussavi G, Alizadeh R. The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater. *Applied Catalysis B: Environmental* 2010; 97(1): 160-167.
  38. Kermani M, Bahrami Asl F, Farzadkia M, Esrafil A, Salahshur Arian S, Arfaeinia H, et al. Degradation efficiency and kinetic study of metronidazole by catalytic ozonation process in presence of mgo nanoparticles. *Urmia Medical Journal* 2013; 24(10): 839-850.
  39. Valdés H, Murillo F, Manoli J, Zaror C. Heterogeneous catalytic ozonation of benzothiazole aqueous solution promoted by volcanic sand. *J Hazard Mater* 2008; 153(3): 1036-1042.
  40. Ye M, Chen Z, Liu X, Ben Y, Shen J. Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photodegradation of 4-chloronitrobenzene. *J Hazard Mater* 2009; 167(1): 1021-1027.

41. Perez CAG. Application of heterogeneous catalysts in ozonation of model compounds in water: University of Saskatchewan Saskatoon; 2010. (Thesis).
42. Shahamat YD, Farzadkia M, Nasser S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafil A. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 2014; 12: 50.
43. Shahamat YD, Farzadkia M, Nasser S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafil A. Magnetic heterogeneous catalytic ozonation: a new removal method for phenol in industrial wastewater. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 2014; 12: 50.
44. Qi F, Xu B, Chen Z, Ma J, Sun D, Zhang L. Influence of aluminum oxides surface properties on catalyzed ozonation of 2, 4, 6-trichloroanisole. *Separation and Purification Technology* 2009; 66(2): 405-410.
45. Rao Y-f, Luo H-j, Wei C-h, Luo L-f. Catalytic ozonation of phenol and oxalic acid with copper-loaded activated carbon. *Journal of Central South University of Technology* 2010; 17(2): 300-306.