ORIGINAL ARTICLE

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[1,2],
Mehdi Farzadkia[3],
Ali Esrafili[4],
Sevda Fallah Jokandan[5],
Mojtaba Yeganeh Badi[6]

[1] Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
[2] Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
[3] Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
[4] Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
[5] MSc Student in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
[6] 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 $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ 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 $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ nanoparticles in an alkaline pH was found to be capable of eliminating high concentrations of catechol effectively.

Keywords: catalytic ozonation, $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$, catechol

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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-10-12]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و ششم شماره ۱۴۲ آبان سال ۱۳۹۵ (۱۵۴-۱۳۹)

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 [۱و۲]
مهدی فرزادکیا [۳]
علی اسرافیلی [۴]
سودا فلاح جوکندان [۵]
مجتبی یگانه بادی [۶]

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 تاثیر pH محلول (۱۰-۲)، زمان واکنش (۶۰-۰ دقیقه)، دوز کاتالیست (۳-۰/۲ گرم در لیتر)، غلظت اولیه کاتکول (۱۰۰۰-۵۰ میلی‌گرم 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 اندازه‌گیری 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 ۹۱/۵درصد 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 ترت 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 قلیایی به طور موثری، غلظت‌های بالای کاتکول را حذف می نماید.

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

مقدمه

کاتکول یک ترکیب آلی حلقوی با سمیت بالا است و از طریق صنایع مختلف مانند داروسازی، تولید سم و آفت کش، تولید روغن، پلاستیک‌سازی، صنایع چوب و کاغذ وارد محیط زیست می‌شود و اثرات

مولف مسئول: سودا فلاح جوکندان– تهران: دانشگاه علوم پزشکی ایران، دانشکده بهداشت E-mail:Fallah.sevda@yahoo.com
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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-10-12]

نامطلوب بر سلامت انسان و محیط می‌گذارد(۱). کاتکول در انواع پساب صنایع معمول فنلی در محدوده غلظت ۳۵ تا ۸۰۰۰ میلی‌گرم بر لیتر وجود دارد(۲) و به طور گسترده به‌عنوان مواد خام در صنایع پتروشیمی و پالایشگاه‌های نفت، صنایع تولیدکننده قطران و گاز از زغال‌سنگ، مورداستفاده 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(۴،۳). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA)، کاتکول را، جزء آلاینده‌های الویت دار طبقه‌بندی کرده است(۶،۵). آژانس بین المللی تحقیقات سرطان (International Agency for Research on Cancer) وابسته به سازمان بهداشت جهانی، کاتکول را ازنظر سرطان‌زایی در گروه 2B طبقه‌بندی نموده است(۷،۴). 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 فیلیکوئیدس 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 (۱۱،۱۰)، 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(۱۴،۱۳). در تصفیه بیولوژیکی فاضلاب‌های دارای مواد آلی، نیاز 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(۱۷،۱۶). در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، از ازن به‌عنوان قوی‌ترین اکسیدکننده که بر پایه تولید رادیکال‌های هیدروکسیل استوار است، استفاده می‌شود. در بسیاری از موارد به‌کارگیری ازن به‌تنهایی برای حذف ترکیبات آلی مقاوم و تجزیه‌ناپذیر راندمان نسبتاً پایینی دارد. هم‌چنین نمی‌تواند ترکیبات آلی را کاملاً اکسید کرده و سبب معدنی سازی 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) موردتوجه قرار گرفته است(۱۹،۱۸). 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(۲۰،۱۹). 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 مغناطسی 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-10-12]

در حضـور کامپوزیـت MgO/GAC در یـک راکتـور بستر سیال" انجام دادنـد، نتـایج نشـان داد ثابـت سـرعت واکنش برای فرآیند ازن زنی کاتالیزوری بـا کامپوزیـت MgO/GAC در تجزیه کـاتکول ۶ برابـر بـیش‌تـر از ازن زنی تنها بود(۲۲).

Yezhen و همکـاران در سـال ۲۰۱۵ گـرافن دوپ شده با بور را به عنوان الکتروکاتالیست بـا عملکـرد بـالا بـرای حـذف الکتروشـیمیایی هـم‌زمـان آلاینـده‌هـای کـاتکول و هیـدروکینون بـه کـار بردنـد و بیـان کردنـد کامپوزیت گـرافن دوپ شـده بـا بـور بـه علـت سـاختار خاص و خواص الکترونیکی و منحصر بـه فـرد، فعالیـت الکتروکاتالیستی بسیار زیادی را نسبت به گرافن خـالص نشان می‌دهد(۱۴). مطالعه‌ای با عنوان "ازن زنی کـاتکول و هیدروکینون محلول با استفاده از راکتـور القـاء گـاز" توسـط Hsu و همکـارانش انجـام شـد. در ایـن مطالعـه غلظت اولیه کاتکول ۳ میلی مول و pH در محدوده ۳ تا ۱۰ بود و بیش‌ترین راندمان حـذف درpH برابـر بـا ۱۰ و سپس pH برابر با ۳ به‌دست آمده اسـت. ترکیـب نهـایی ناشی از تجزیه کاتکول اسید اگزالیک و ترکیبات میانی اسـید موکونیـک، اسـید مالئیـک و اسـید فوماریـک می‌باشند(۱۲). مشاهده‌شده است که استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم به همراه ازن زنی سبب تسـریع حـذف دی متیـل فتالات از محلول‌های آبی می‌شود(۲۳). هم‌چنین راندمان حذف نیترو بنزن (NB) بـه‌طور قابـل‌توجهی در حضـور کاتـالیزور TiO_2 در مقایسـه بـا ازن زنـی تنهـا، افـزایش یافـت(۲۴). بنـابراین در ایـن مطالعـه کـارایی حـذف کاتالیسـتی کـاتکول بـا اسـتفاده از نـانوذرات مغناطیسـی اکسید آهن دوپ شده با سـیلیس و تیتـانیوم دی اکسـید مورد بررسی قرار گرفت. اثر پارامترهایی مانند pH، دوز کاتالیست، غظـت اولیـه کـاتکول، زمـان تمـاس، میـزان معدنی‌سازی و آزمایش بازیافتی بر کارایی حذف مـورد بررسـی قـرار گرفـت. هـم‌چنـین داده‌هـای حاصـل از آزمایشات با سینتیک درجه صفر، درجه یک، درجـه دو مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش ها

مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی با رویکرد بنیـادی-کاربردی می‌باشـدکه در مراحـل زیـر انجـام شـده اسـت. کاتکول و سایر مواد شیمیایی مورداستفاده در این تحقیـق محصول شرکت مرک آلمان می‌باشـد. جـدول شـماره ۱ خصوصـیات فیزیکـی، شـیمیایی و سـاختار مولکـولی کاتکول را نشان می‌دهد (جدول شماره ۱)(۲۵).

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

ساختار مولکولی	
فرمول شیمیایی	$C_6H_6O_2$
جرم مولکولی	۱۱۰ g/mol
طول‌موج حداکثر جذب	۲۷۵ nm
انحلال در آب	۴۳۰ g/L
ثابت تفکیک اسیدی (pKa)	۹/۴۵

روش آنـالیز نمونـه‌ها: در ایـن مطالعـه جهـت سـنجش غلظـت کـاتکول از دسـتگاه کرومـاتوگرافی مـایع بـا عملکـرد بـالا (HPLC: High Performance Liquid Choromatography)، مـدل (CE4100 CECIL,England) مجهز به ستون HICHROM سـاخت کشـور آلمـان بـا مشخصـات HI-5C18-4371، انـدازه‌های (200 mm × 4.6 mm i.d.; 5 µm) اسـتفاده گردید. برای فاز متحرک A و B به ترتیب آب مقطر دو بار تقطیر مخصـوص HPLC و متـانول اسـتفاده گردیـد. دبی دستگاه ۱ ml/min (۰/۲ میلی‌لیتر در دقیقه متـانول و ۰/۸ میلی‌لیتر در دقیقه آب مقطر دو بار تقطیـر) و حجـم تزریـق نمونـه ۲۰ میکرولیتـر توسـط سـمپلر ۱۰۰ میکرولیتری بود. دتکتور مورداستفاده در این مطالعه نیـز از نوع UV-visible (CECIL, England CE4200) بود که برای اندازه‌گیری کاتکول در طول‌موج ۲۷۵ نـانومتر و در دمای اتاق تنظیم شد(۲۶،۲۷).

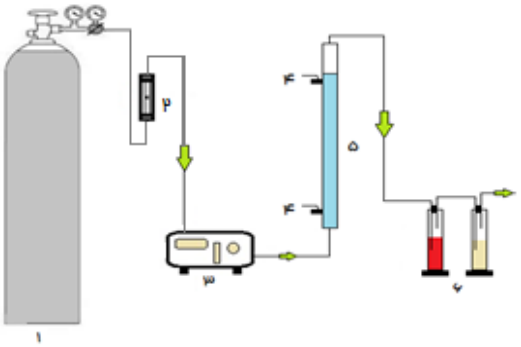
سـنتز کـاتالیسـت: بـه‌منظور آماده‌سـازی کاتالیسـت (نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید) از روش سل-ژل استفاده گردید. بـه

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-10-12]

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 :SEM) و تعیین عناصر آنالیز (EDX : 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 به‌کاررفته در این مطالعه در تصویر شماره۱ نشان داده شده است (تصویر شماره ۱).



تصویر شماره ۱: مشخصات راکتور مورداستفاده 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 موردنیاز 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 KI ۲۳۵۰ E (یدید پتاسیم) کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب موردسنجش 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 بی رنگ شدن رنگ ید تیتر می‌گردد. با اضافه کردن ۱ تا ۲ قطره چسب نشاسته رنگ محلول آبی می‌گردد و در این زمان تا بی رنگ شدن محلول تیتراسیون ادامه می‌یابد. در انتها حجم تیترات 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: میلی لیتر تیو سولفات مصرفی در گازشوی اول

B: میلی لیتر تیو سولفات مصرفی در گازشوی دوم

T: زمان ازن زنی بر حسب دقیقه

N: نرمالیته تیو سولفات سدیم

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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-10-12]

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.

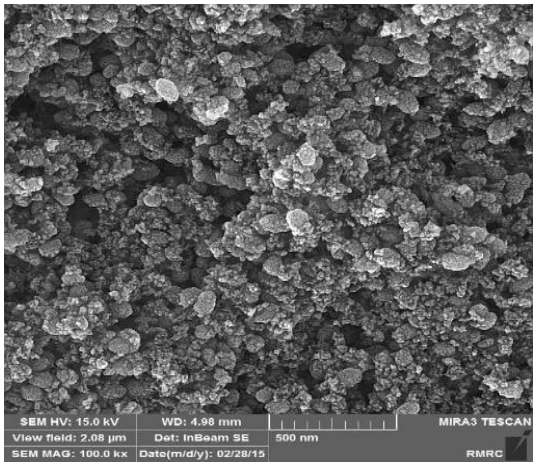
روش انجام کار: با استفاده از روش one factor at the time حجم نمونه ها تعیین و آزمایشات با دو بار تکرار انجام شد. قبل از انجام آزمایشات محلول استوک کاتکول با غلظت ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد و غلظت‌های موردنظر در آزمایش (۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) به حجم ۷۰۰ میلی‌لیتر تهیه شد و پس از تنظیم pH محلول در مقادیر موردنظر (۲، ۴، ۶، ۸ و ۱۰) به‌وسیله سود و اسیدکلریدریک ۰/۱ مولار، به راکتور انتقال یافت. پس از انتقال محلول به راکتور جریان ازن نیز منتقل شد. دوز های مورداستفاده کاتالیست در آزمایش، مقادیر ۰/۲، ۰/۵، ۱، ۲ و ۳ گرم در لیتر بود. نمونه‌های لازم در فواصل زمانی ۰، ۲، ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰، ۴۵ و ۶۰ دقیقه از راکتور برداشته و پس از جمع‌آوری با آهن‌ربا و اندازه‌گیری توسط دستگاه HPLC، میزان غلظت کاتکول باقی‌مانده در نمونه با استفاده از بهترین خط به‌دست آمده از منحنی استاندارد آلاینده موردنظر مشخص گردید. میزان حذف TOC نیز جهت تعیین معدنی‌سازی پس از پایان زمان واکنش (۶۰ دقیقه) طبق روش شماره 5310 B کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب توسط آنالیز کننده کل کربن آلی (Shimsdzu, TOC-VCSH) موردسنجش قرار گرفت(۳۲).

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

یافته ها

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

مقدار pH_{zpc} برای نانو ذرات مغناطیسی شده برابر با ۶/۱۸ بدست آمد. از نانو ذرات ساخته‌شده عکس اسکن میکروسکوپی الکترونی تهیه شد. تصویرشماره ۲ الگوی SEM نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید را نشان می‌دهد که به شکل کروی مگنتیت می‌باشند (تصویر شماره ۲).

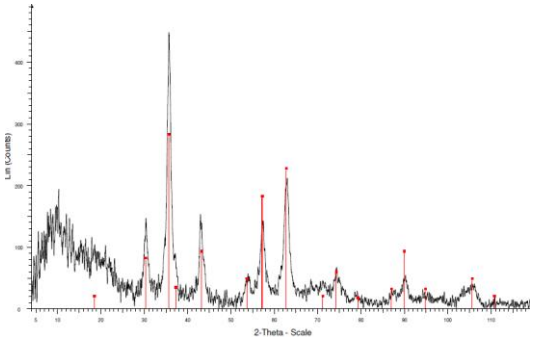


تصویر شماره ۲: عکس SEM نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید

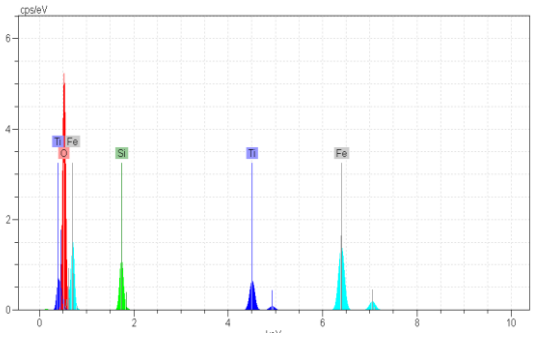
سطح زیر نانو ذره نشان می‌دهد که پوشش نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید از شمار زیادی از نانو ذرات TiO_2 تشکیل‌شده است که در خلل و فرج نانو ذره وجود دارند. EDX (Energy Dispersive X-ray) نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید در تصویر شماره ۳ حاکی از تأیید وجود عناصر Ti، O، Si و Fe در ساختار نانو ذرات می‌باشد (تصویر شماره ۳). در تصویر شماره ۴، XRD (X-ray diffraction) نانو ذرات آورده شده است که پیک‌های پراش نشان‌دهنده فاز مگنتیت (Fe_3O_4) و لایه TiO_2 که به‌عنوان پوشش نانوذره به‌کاررفته است، می‌باشد (تصویر

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-10-12]

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

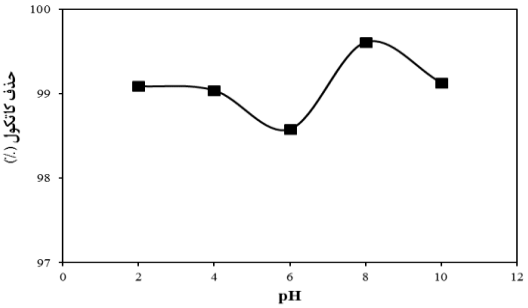


تصویر شماره ۳: الگوی XRD نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید



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

بررسی تأثیر pH بر کارایی حذف کاتکول: در این تحقیق به‌منظور بررسی تأثیر pH بر کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حذف کاتکول، محلول موردنظر با pHهای اولیه(۲،۴،۶،۸،۱۰) در غلظت اولیه ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر آلاینده، دوز کاتالیست ۰/۲ gr/L و دوز ازن ۰/۳۸ گرم بر ساعت تهیه شد. تغییرات راندمان حذف کاتکول به‌عنوان تابعی از pH محلول در نمودار شماره ۱ آورده شده است که طبق این نمودار با افزایش pH راندمان حذف کاتکول نیز افزایش می‌یابد به‌نحوی‌که در محیط‌های قلیایی (pH=۸) بیش‌ترین راندمان حذف را دارد. هم‌چنین نتایج بررسی سرعت واکنش تجزیه کاتکول در فرایند COP در pH های مختلف در جدول شماره ۲ نشان داده شده است که بیشترین سرعت مربوط به pH=۸ می باشد. با توجه به نتایج در pH برابر با ۸ و پس از ۶۰ دقیقه ازن زنی کاتالیزوری، راندمان حذف کاتکول ۹۹/۶۱ درصد می‌باشد (نمودار شماره ۱ و جدول شماره ۲).



نمودار شماره ۱: تجزیه کاتکول در pH های اولیه مختلف در فرایند COP (غلظت کاتکول ۱۰۰۰ mg/L، دوز کاتالیست ۰/۲ gr/L، دوز ازن ۰/۳۸ gr/hr و زمان واکنش ۶۰ دقیقه)

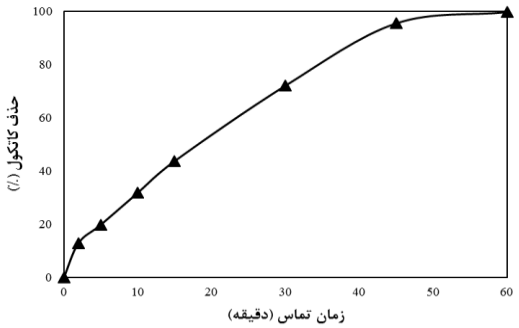
جدول شماره ۲: نتایج بررسی سرعت واکنش تجزیه کاتکول در فرایند COP در pH و غلظت های مختلف (غلظت کاتکول mg/l ۱۰۰۰-۵۰، pH اولیه (۱۰-۲)، دوز کاتالیست gr/L ۳-۰/۲، دوز ازن ۰/۳۸ gr/hr و زمان واکنش ۶۰-۲ دقیقه)

pH	۲	۴	۶	۸	۱۰
سرعت واکنش (min^{-1})	۰/۰۳۴۳	۰/۰۳۵۱	۰/۰۳۲۶	۰/۰۴۴۱	۰/۰۳۸۶
ضریب همبستگی (R^2)	۰/۹۲۰۱	۰/۸۸۲۳	۰/۸۹۴۱	۰/۸۶۳۳	۰/۸۸۹۷
$T_{1/2}$ (min)*	<۳۰	<۳۰	<۳۰	<۳۰	<۳۰
غلظت کاتکول (mg/L)	۵۰	۱۰۰	۲۵۰	۵۰۰	۱۰۰۰
سرعت واکنش (min^{-1})	۰/۴۷۸۱	۰/۳۴۶۳	۰/۱۱۵۳	۰/۰۹۲۸	۰/۰۹۱۲
ضریب همبستگی (R^2)	۰/۹۷۵۴	۰/۹۱۵۲	۰/۹۸۶	۰/۹۸۷	۰/۹۱۳۱
$T_{1/2}$ (min)	<۲	<۲	<۵	۵	۱۰

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

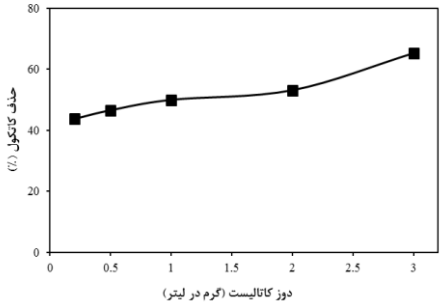
بررسی تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف کاتکول: تأثیر زمان واکنش نیز به‌عنوان یک پارامتر مهم، در شرایط بهینه روی راندمان فرایند ازن زنی کاتالیزوری موردبررسی قرار گرفت. در این مطالعه بازه زمانی انتخاب شده ۲ تا ۶۰ دقیقه بود که نتایج آن در نمودار شماره ۲ نشان داده شده است. با توجه به نتایج با افزایش زمان ماند،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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-10-12]



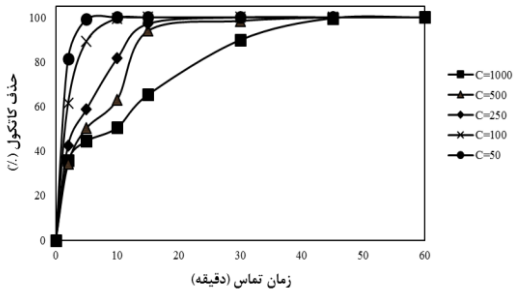
نمودار شماره ۲: تأثیر زمان واکنش بر راندمان حذف کاتکول در فرایند COP (غلظت کاتکول ۱۰۰۰ mg/l، pH=۸ اولیه، دوز کاتالیست ۰/۲ gr/L و دوز ازن ۰/۳۸ gr/hr)

بررسی تأثیر دوز کاتالیست بر کارایی حذف کاتکول: به منظور بهینه‌سازی و بررسی تأثیر دوز کاتالیست 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 میلی‌گرم در لیتر کاتکول، pH برابر با ۸) موردبررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تأثیر مقدار کاتالیست بر فرایند ازن زنی کاتالیزوری در نمودار شماره ۳ آمده است. این نتایج نشان می‌دهد که بیشترین کارایی حذف کاتکول در زمان تماس ۶۰ دقیقه، با افزایش میزان کاتالیست تا ۳ گرم در لیتر حاصل شده است. هم‌چنین با استفاده از این نتایج مقدار بهینه کاتالیست برابر با ۳ گرم در لیتر تعیین گردید (نمودار شماره ۳).



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

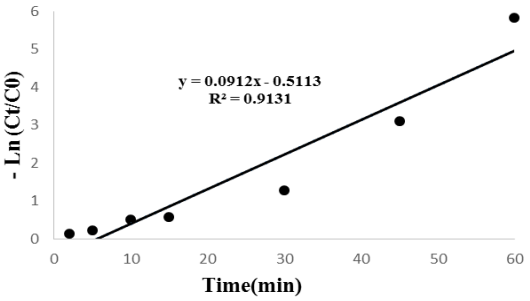
بررسی تأثیر غلظت اولیه کاتکول بر کارایی حذف آن: تأثیر غلظت اولیه کاتکول بر کارایی حذف، با تغییر در غلظت کاتکول (۵۰، ۱۰۰، ۲۵۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر) در pH برابر با ۸ و میزان دوز ازن ۰/۳۸ gr/hr در زمان ۲ تا ۶۰ دقیقه، بررسی گردید. نمودار شماره ۴، نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه کاتکول بر روی کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری را نشان می‌دهد. همچنین نتایج بررسی سرعت واکنش تجزیه کاتکول در فرایند COP در غلظت‌های مختلف در جدول شماره ۲ نشان داده شده است که بیش‌ترین سرعت مربوط به غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیترمی باشد. با توجه به نتایج، غلظت اولیه کاتکول تأثیر به‌سزایی بر راندمان حذف با فرایند ازن زنی کاتالیزوری دارد. همان‌طور که نمودار نشان می‌دهد در زمان تماس ۱۵ دقیقه، با افزایش غلظت اولیه کاتکول از ۵۰ به ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر، کارایی فرایند از ۱۰۰ درصد به ۶۵/۲۷ درصد کاهش می‌یابد (نمودار شماره و جدول شماره ۲).



نمودار شماره ٤: تأثیر غلظت اولیه کاتکول بر راندمان حذف آن در فرایند COP (pH=۸ اولیه، دوز کاتالیست ۳ gr/L و دوز ازن ۰/۳۸ gr/hr)

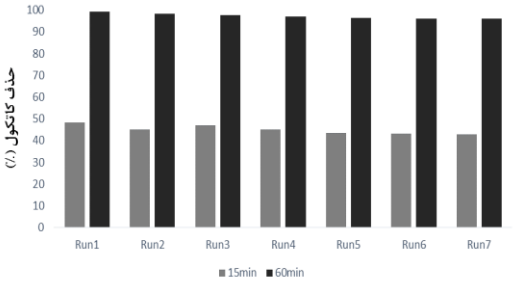
بررسی سینتیک تجزیه کاتکول: مدل‌های سینتیکی شامل درجه صفر، درجه اول، درجه اول کاذب، درجه دوم و درجه دوم کاذب (فرم‌های خطی نوع ۱ تا ۴) بررسی شد که نتیجه حاصل از آن در نمودار شماره ۵ ارائه شده است. سینتیک تجزیه کاتکول از سینتیک درجه یک پیروی کرده و ثابت سرعت واکنش در شرایط بهینه $۰/۰۹۱۲ \ min^{-1}$ می‌باشد. (نمودار شماره ۵).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-10-12]



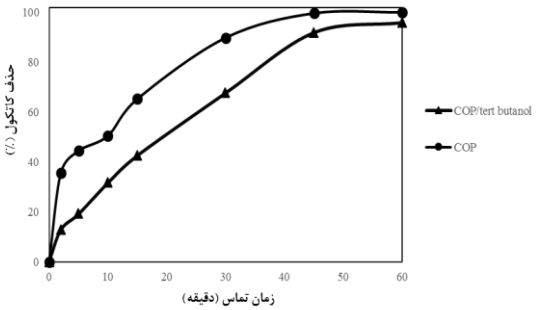
نمودار شماره ۵: مدل سینتیک درجه یک تجزیه کاتکول در فرآیند COP در شرایط بهینه (غلظت کاتکول ۱۰۰۰ mg/l، pH=۸ اولیه، دوز کاتالیست ۳ gr/L و دوز ازن ۰/۳۸ gr/hr)

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



نمودار شماره ٦: 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 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 می‌باشد (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 میلی‌گرم در لیتر کاتکول، ۶۶۰ میلی‌گرم بر لیتر بود که پس از زمان ۶۰ دقیقه به ۵۶ میلی‌گرم بر لیتر در خروجی رسیده است که نشان‌دهنده‌ی ۹۱/۵ درصد معدنی‌سازی می‌باشد. هم‌چنین معدنی‌سازی پس از ۱۵ دقیقه ازن زنی برابر با ۴۰ درصد بود.

بحث

ویژگی‌های نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با سیلیس و تیتانیوم دی اکسید: ویژگی‌های سطحی و ترکیبات شیمیایی یک کاتالیزور از مهم‌ترین خصوصیات آن است که در تبدیل ازن به رادیکال‌های 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-10-12]

نسبی آهن می‌باشد. pH_{zpc} یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های سطحی کاتالیزورها است. در حالت طبیعی، بار الکتریکی سطحی غالب در انواع کاتالیزورها، ممکن است به‌صورت مثبت یا منفی باشد که به خصوصیات سطحی به‌ویژه گروه‌های عامل سطحی و اجزای تشکیل‌دهنده کاتالیزور بستگی دارد. نقطه‌ای از pH که در آن بارهای الکتریکی مثبت و منفی موجود در سطح کاتالیزور به تعادل می‌رسند، pH_{zpc} می‌باشد. با افزایش pH به بالاتر از pH_{zpc}، بار الکتریکی غالب در سطح کاتالیزور منفی و با کاهش pH به پایین‌تر از pH_{zpc} بار الکتریکی غالب در سطح کاتالیزور مثبت می‌شود(۳۶). با توجه به pH محیط واکنش‌های زیر در سطح نانوذره رخ می‌دهد(۲۴):

$$TiOH + H^+ \leftrightarrows TiOH_2^+ \qquad pH < pH_{zpc}$$

$$TiOH + OH^- \leftrightarrows TiO^- + H_2O \qquad pH > pH_{zpc}$$

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 می‌شود. در واکنش مستقیم، ازن مولکولی بر گروه‌های عاملی خاصی از آلاینده‌ها تأثیر می‌گذارد و با ترکیبات حلقوی مانند کاتکول وارد واکنش می‌گردد درحالی‌که در روش واکنش غیرمستقیم، ازن تجزیه شده و از طریق واکنش‌هایی به اکسیدکننده‌های قوی مانند رادیکال هیدروکسیل تبدیل شده که دارای پتانسیل اکسیدکنندگی بسیار بالاتری نسبت به مولکول ازن می‌باشد؛ بنابراین با افزایش pH در فرایند ازن زنی کاتالیزوری واکنش غیرمستقیم ازن در تجزیه مواد آلی بیش‌تر شده و اکسیدکننده‌های قوی مانند رادیکال هیدروکسیل تولیدشده و راندمان حذف کاتکول را افزایش می‌دهند(۱۲،۳۷). طبق نمودار شماره ۱، فرایند ازن زنی کاتالیزوری بیش‌ترین راندمان حذف کاتکول را در pH اولیه برابر با ۸ دارد و بعد از آن به ترتیب pHهای 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 می‌باشد. ازن در شرایط قلیایی نسبت به شرایط اسیدی با سهولت بیشتری به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌شود و یون هیدروکسید (OH) نقش آغازگر واکنش زنجیره‌ای تجزیه ازن و تولید رادیکال هیدروکسیل را ایفا می‌کند. در مطالعه‌ای 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 مطالعه‌ای دیگر که Hsu و همکارانش روی ازن زنی کاتکول با استفاده از راکتور القاء گاز انجام دادند، بیش‌ترین راندمان حذف در pH برابر با ۱۰ و سپس در pH برابر با ۳ به‌دست آمد(۱۲).

بررسی تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف کاتکول: زمان واکنش به‌عنوان زمان موردنیاز برای رسیدن به اهداف موردنظر در یک فرایند تصفیه، یکی از متغیرهای مهم به‌منظور طراحی و راهبری یک فرایند اکسیداسیون محسوب می‌شود(۳۸) طبق نمودار شماره ۲، با افزایش زمان تماس راندمان حذف کاتکول نیز افزایش می‌یابد. در این فرایند، بعد از ۱۵ دقیقه ازن زنی کاتالیزوری در شرایط بهینه و برای ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر کاتکول، راندمان حذف برابر با ۴۳/۷۱ درصد می‌باشد. با ادامه ازن زنی بعد از ۶۰ دقیقه راندمان حذف به ۹۹/۶۱ درصد می‌رسد. علت افزایش راندمان با افزایش زمان این واقعیت است که افزایش زمان سبب می‌شود تولید رادیکال‌های 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 مطالعه‌ای که توسط Mandal و همکاران بر روی حذف کاتکول با فرایند فتواکسیداسیون پیشرفته، انجام گرفت غلظت اولیه کاتکول در دامنه ۵۰ تا ۱۲۰۰ میلی‌گرم بر لیتر انتخاب شد و نتایج نشان داد که ۹۰ تا ۹۵ درصد از میزان کاتکول موجود در ۶۰ دقیقه تجزیه می‌شود(۵).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-10-12]

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 (فتوکاتالیستی، فنتون و فتو فنتون) روی حذف کاتکول انجام دادند، دوز های ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۳ گرم بر لیتر از کاتالیست TiO2 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 فتوتالیستی ۴-کلرونیتروبنزن توسط فرایند $TiO_2/UV/O_3$ دوز کاتالسیت 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 میلی‌گرم 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 فنل با فرایند ازن زنی کاتالیزوری ناهمگن، با استفاده از نانوذرات Fe_3O_4 تثبیت شده روی بسترکربن 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).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-10-12]

بررسی قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست: از مشکلات کاتالیست‌های هتروژن در فرایند ازن زنی کاتالیزوری نشت آن‌ها پساب تصفیه شده، تخریب ساختار کاتالیست، مشکلات جداسازی آن‌ها از پساب 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 ترت بوتیل الکل (ترت بوتانول) به‌عنوان بدام انداز رادیکال هیدروکسیل استفاده گردید ثابت سرعت واکنش ترت بوتانول با رادیکال‌های هیدروکسیل ($K_{OH^-}=۶\times ۱۰^{۸۱}S^{-1-}M^-$) خیلی بیش‌تر از ثابت سرعت مولکول ازن ($K_{O3}<۳\times۱۰^{۳}M^{-1}S^{-1}$) می‌باشد(۴۵). به همین دلیل این ترکیب در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به‌عنوان بدام انداز رادیکال جهت تعیین نقش رادیکال هیدروکسیل به‌طور گسترده استفاده می شود. 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 هیدروکسل 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 معدنی‌سازی در حدود ۹۱/۵ درصد بود. هرچه میزان معدنی‌سازی آلاینده بیشتر باشد میزان خطرهای زیست محیطی ناشی از تخلیه پساب 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 می گردد؛ 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 معدنی‌سازی پساب‌های حاوی غلظت‌های بالای کاتکول مورداستفاده قرار بگیرد.

از نقاط قوت فرایند ازن زنی کاتالیزوری، سادگی فرایند و راندمان بالا درحذف ترکیبات‌آلی و سمی می‌باشد و از معایب این روش می‌توان به مواد واسطه‌ی تولید شده اشاره‌کرد که دربعضی موارد سمی‌تر 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 ازناسیون کاتالیزوری با ااستفاده از کاتالیست نانوذرات مغناطیسی اکسید آهن دوپ شده با

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-10-12]

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 باتوجه 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.

سپاسگزاری

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.

References

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. Li L, Zhu W, Zhang P, Chen Z, Han W. Photocatalytic oxidation and ozonation of catechol over carbon-black-modified nano-TiO 2 thin films supported on Al sheet. Water Res 2003; 37(15): 3646-3651.
7. International Agency for Research on Cancer (IARC) Summarise & Evaluations catechol. 1999; 71(1999): 433.
8. Bukowska B, Kowalska S. Phenol and catechol induce prehemolytic and hemolytic changes in human erythrocytes. Toxicol Lett 2004; 152(1): 73-84.
9. Zazouli MA, Balarak D, Mahdavi Y. Pyrocatechol removal from aqueous solutions by using azolla filiculoides. Health Scope 2013; 2(1): 25-30.
10. 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.
11. 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.
12. Hsu Y-C, Yang H-C, Liu J-W, Chen J-H. The ozonations of catechol and hydroquinone

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-10-12]

solutions using gas-inducing reactor. J Chine 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 2 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, Esrafili 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, Esrafili 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 Carboneus 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 2/Al 2 O 3 catalyst. J Hazard Mater 2011; 192(3): 1017-1025.
24. Yang Y, Ma J, Qin Q, Zhai X. Degradation of nitrobenzene by nano-TiO 2 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 2 (anatase)/aqueous

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-10-12]

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 3 O 4@ nSiO 2@ mSiO 2–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 3 O 4@ 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 3 O 4@ mTiO 2@ mSiO 2 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, Esrafili 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.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-10-12]

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, Nasseri S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafili 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, Nasseri S, Mahvi AH, Gholami M, Esrafili 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.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2024-10-12]