

تجزیه فتوکاتالیستی فنل از آب با استفاده از نانوذره TiO_2 تثبیت شده در حضور

اشعه UV

الهه فقیه نصیری^۱، داریوش یوسفی کبریا^{۲*} و فرهاد قادری^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران محیط زیست، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل
^۲ دانشیار گروه عمران محیط زیست، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل و مدیر مرکز ملی مطالعات و تحقیقات دریای خزر
^۳ استادیار گروه عمران محیط زیست، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل

(دریافت: ۹۶/۸/۲۲، پذیرش: ۹۷/۴/۲۴، نشر آنلاین: ۹۷/۴/۲۵)

چکیده

استفاده از آب‌های نامتعارف به منظور حل مشکلات کم‌آبی بسیار کارآمد است. مطالعات بر روی این منابع نشان داده که غلظت برخی آلاینده‌ها بیش از حد مجاز می‌باشد، ولی با استفاده از روش‌های گوناگون می‌توان حذف این آلاینده‌ها را موجب شد. استفاده از فتوکاتالیست، از روش‌های نوین حذف آلاینده‌ها از محلول‌های آبی است. در این پژوهش حذف فنل با غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، با استفاده از فتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفت. نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم با غلظت ۵۰ گرم بر مترمربع بر روی سطح پلکسی گلس تثبیت شد و برای فعال‌سازی از لامپ‌های فرابنفش با توان‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ استفاده گردید. نتایج نشان می‌دهد که بیش‌ترین میزان حذف فنل با تابش ۱۰۰ وات اشعه فرابنفش در $pH=11$ برابر با ۹۱/۵ درصد بوده است.

کلیدواژه‌ها: فنل، دی‌اکسید تیتانیوم، نانوفتوکاتالیست، اشعه فرابنفش.

۱- مقدمه

و مقاوم در برابر تجزیه هستند (Wang و همکاران، ۱۹۹۹). بالاترین حد مجاز فنل برای آشامیدن بر اساس استاندارد سازمان بهداشت جهانی (WHO) (۱۹۹۴) و مؤسسه استاندارد ایران ۰/۵ میلی‌گرم در لیتر بیان شده است.

نوشادی و قنبری‌زاده (۱۳۹۵)، جهت گندزدایی آب آشامیدنی کارایی اثر نانوذرات نقره مورد بررسی قرار دادند. روش‌های مختلف جداسازی توسط تقطیر با بخار، استخراج، جذب سطحی، اکسایش غیر کاتالیستی هوای مرطوب، تخریب بیولوژیکی فنل، اکسایش الکتروشیمیایی، اکسایش با اکسیدکننده‌های شیمیایی، نانوفیلتراسیون و اسمز معکوس، مورد استفاده قرار گرفتند (Busca و همکاران، ۲۰۰۸؛ Rappoport، ۲۰۰۴؛ Zhang و همکاران، ۲۰۰۱ و Ipek، ۲۰۰۴).

هر یک از این روش‌ها دارای عیب‌هایی بوده که استفاده از آن‌ها را محدود کرده است. استفاده از فناوری‌هایی با هزینه‌های

کشور ایران جز مناطق خشک و نیمه‌خشک محسوب می‌گردد و یکی از راه‌های مناسب برای جبران کمبود آب استفاده مجدد از آن و یا استفاده از منابع آب‌های نامتعارف باشد. با توجه به برخورداری کشور در شمال و جنوب به منابع عظیم دریاها و از آنجایی که این منابع به محل تخلیه انواع آلاینده‌های انسانی و صنعتی تبدیل گشته است، بنابراین تصفیه آن برای مصارف مختلف ضروری است.

از جمله مشتق‌های هیدروکسی بنزن، فنل می‌باشد این ماده دارای فرمول شیمیایی C_6H_5OH بوده که در آب-های طبیعی و شرب، پساب صنایع پتروشیمی، دارویی و نیز تولید انواع پلاستیک و رزین یافت می‌شود و دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشد (Xie و همکاران، ۲۰۰۶). قابلیت بالای فنل به ترکیب شدن با کلر باعث ایجاد کلروفنل‌ها می‌گردد که این ماده نسبت به فنل سمیت بیشتری داشته

مدت ۴ ساعت ۹۲ درصد تحت تابش نور خورشید به دست آمد (McQueen و همکاران، ۲۰۱۶).

در پژوهشی تخریب فتوکاتالیستی نیتروبنزن از آب را با استفاده از دوپ تیتانیا مورد بررسی و نشان داده شد که روند تخریب روی سطح کاتالیست رخ می‌دهد و حذف نیتروبنزن و نیتروژن آلی با بازده ۹۹ درصد و ۸۵ درصد بوده است (Nitoi و همکاران، ۲۰۱۵).

محققان در سال ۲۰۰۷ به این نتیجه رسیدند که استفاده از دی‌اکسیدتیتانیوم با خلوص ۹۹٪ به عنوان فتوکاتالیست در تصفیه پساب فاضلاب حاوی فنل و اتیل لاکتات و همچنین یون مس سرعت سقوط ذرات را افزایش داده و باعث سهولت جداسازی دانه‌ها از پساب فاضلاب می‌گردد. این آزمایشات در pHهای مختلف در ۳ محدوده ۰.۴، ۰.۷، ۱.۰ و در طول ۴ ساعت انجام گرفت (Zou و همکاران، ۲۰۰۷).

شاه‌رضایی و همکاران (۲۰۱۲)، نیز برای حذف آلاینده‌های حاوی فنل و مشتقات آن با استفاده از فتوکاتالیست دی‌اکسیدتیتانیوم به صورت دوغابی و تحت تابش اشعه فرابنفش به غلظت بهینه فتوکاتالیست برابر با ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر دست یافتند، همچنین غلظت بهینه آلاینده جهت حذف برابر با ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر گزارش شد.

با توجه به این که بیشتر مطالعات انجام شده یا در شرایط دوغابی انجام گردید و یا به صورت تثبیت شده بر کربن فعال و مدیاهای مستغرق انجام شد و هر یک صرف هزینه‌های بالا، مشکلات راهبری و جداسازی ذرات در زمان اندازه‌گیری آلاینده را به همراه دارد و مطالعات کمتری به صورت تثبیت نانوذره بر بسترهای ثابت انجام شد در این تحقیق قابلیت فرآیند فتوکاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم که به روش ساده و کم هزینه بر بستر ثابت تثبیت شد در حذف فنل در شرایط مختلف pH (۳، ۷ و ۱۱) و توان‌های مختلف تابش فرابنفش (۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ وات) مورد بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش‌ها

فنل با فرمول شیمیایی C_6H_5OH از شرکت مرک آلمان تهیه گردید. کاتالیست مورد استفاده، نانوذره TiO_2 ساخت شرکت تحقیقاتی نانومواد آمریکا^۱ می‌باشد که در ۲ فاز آنتاز و روتایل (به ترتیب ۲۰ و ۸۰ درصد) و با خلوص ۹۹٪ بوده است. همچنین اندازه این نانوذره ۲۰ نانومتر می‌باشد.

سرمایه‌گذاری کم، ابعاد کوچک و ظرفیت بسیار بالا، از جمله راه-حل‌های رفع این معایب می‌باشد. تقریباً همه روش‌های اکسیداسیون پیشرفته بر اساس تولید یا دامنه، رادیکال هیدروکسیل است که مقادیر وسیعی از آلاینده‌ها را به صورت غیر انتخابی و سریعاً اکسید می‌کنند (Klavarioti و همکاران، ۲۰۰۹). روش‌هایی همچون ازن‌زنی الکتروشیمیایی، فنتون، اشعه فرابنفش و ... برای تولید رادیکال هیدروکسیل وجود دارد (Sadik و Nashed، ۲۰۰۸؛ Brillas و Martinez-Huitle، ۲۰۰۹).

استفاده از فتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم یکی از روش‌های تخریب کننده در بین فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته محسوب می‌گردد (Ehrampoosh و همکاران، ۲۰۱۱؛ Albanis و Knstantinou، ۲۰۰۴). تابش نور به یک نیمه‌رسانا در طی واکنش‌های فتوکاتالیستی موجب انتقال الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار رسانش می‌شود. حفره‌ای که از برانگیخته شدن الکترون ایجاد شد است، مولکول‌های آلاینده را اکسید کرده و یا با آب یا هیدروکسید واکنش داده و رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کند (Abdullah و Gaya، ۲۰۰۸). غیر سمی بودن، توانایی اکسیداسیون بالا، جذب نور فرابنفش، قیمت سنتز پایین از جمله مزایای استفاده از دی‌اکسید تیتانیوم می‌باشد (Kanmani و Jeni، ۲۰۰۱؛ Mahmoodi و همکاران، ۲۰۰۶).

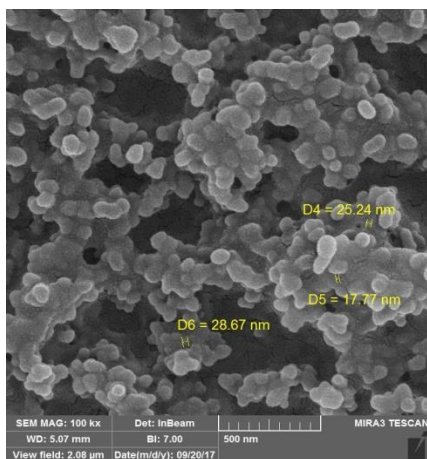
در مطالعه‌ای که بر روی تجزیه فتوکاتالیستی توسط نانوذرات روی‌اکسید تثبیت شده بر بستر بتنی صورت گرفت، pH بهینه برای حذف فنل همانند تحقیق حاضر ۱۱ به دست آمد. غلظت اولیه آلاینده ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان ماده کاتالیست ۸۰ گرم بر مترمربع و تحت تابش اشعه سه لامپ ماورای بنفش با توان ۸ وات، پس از گذشت ۵ ساعت بیش از ۹۰ درصد حذف فنل مشاهده گردید (زمان خان و همکاران، ۱۳۹۱).

مطالعات نشان دادند، با استفاده از فتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم با غلظت ۲ گرم در لیتر، درصد حذف فنل در مدت زمان ۶ ساعت برابر با ۹۲ است (Salah و همکاران، ۲۰۰۴). فرآیند فتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید تثبیت شده در راندمان حذف نفتنیک اسید فاضلاب مصنوعی، مورد ارزیابی قرار گرفت. نفتنیک اسید از جمله اسیدهای آلی موجود در نفت خام می‌باشد. نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر روی صفحه‌ای از جنس پلی‌اتیلن تثبیت گردید. بالاترین راندمان حذف پس از

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تثبیت نانوذره بر روی سطح

در شکل (۲) صحت پوشش دهی و تثبیت فتوکاتالیست TiO_2 بر روی سطح پلکسی گلاس نشان داده شده است.



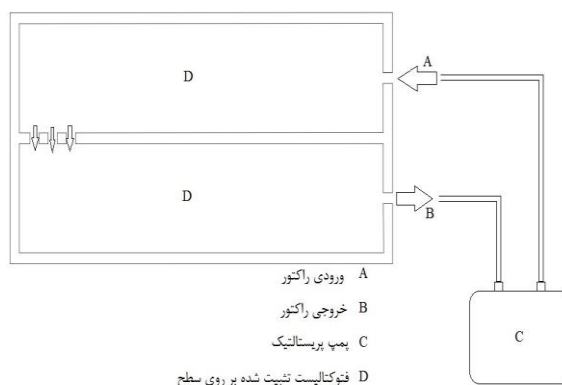
شکل ۲- صحت پوشش دهی و تثبیت نانوذره بر روی سطح

۳-۲- میزان حذف فنل

میزان حذف فنل با استفاده از نانوذره تثبیت شده در شکل (۳) نشان داده شده است. میزان حذف فنل با تابش ۱۰۰ وات اشعه فرابنفش و در ۶۰ دقیقه ابتدایی در حالت اسیدی بسیار کم و حدود ۴ درصد بوده و در زمان بین ۶۰ تا ۱۸۰ دقیقه سرعت حذف با شیب تقریباً یکسانی افزایش می‌یابد و در ساعت پایانی مجدداً از میزان سرعت حذف آلاینده کاسته می‌شود.

در حالت خنثی نیز روند حذف فنل تقریباً مشابه با حالت اسیدی مشاهده گردید و در ساعات دوم و سوم سرعت حذف آلاینده بیش از ساعات اولیه و پایانی بوده است. در $pH=11$ و ساعت اولیه حذف فنل با سرعت بالایی صورت می‌گیرد و سپس از میزان سرعت حذف کاسته شده و با شیب تقریباً یکسانی نشان داده شده است. در ساعت پایانی سرعت حذف بیش از ساعات دوم و سوم و کمتر از ۶۰ دقیقه اول بوده است.

بیشترین درصد حذف فنل تحت تابش ۱۰۰ وات اشعه فرابنفش و در $pH=11$ برابر با ۹۱/۵ و کمترین درصد حذف آن در $pH=3$ برابر با ۶۶/۷ بوده است. در تمام زمان‌های مورد بررسی میزان حذف در حالت اسیدی کمترین مقدار و در حالت بازی بیشترین مقدار مشاهده گردید.



شکل ۱- سیستم پیوسته با نانوذره تثبیت شده

منبع نور در این آزمایش لامپ‌های فرابنفش نوع C با طول موج کمتر از ۲۸۰ نانومتر و دارای توان‌های ۲۵ وات ساخت کشور تایوان می‌باشد که توان‌های مورد نیاز در این پژوهش، با استفاده از موازی بستن لامپ‌های ۲۵ وات و رسیدن به توان‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ وات می‌گیرد. برای اندازه‌گیری شدت تابش از دستگاه UV-meter لوترون مدل UVC-۲۵۴ ساخت کشور تایوان استفاده شد. منبع نور در فاصله ۱۵ سانتی‌متری از سطح نمونه تعبیه شده است. در شکل (۱) سیستم به کار رفته در این پژوهش نشان داده شده است.

برای انجام فرایند حذف از محفظه‌ای به حجم ۶۰۰ میلی‌لیتر از جنس پلکسی گلاس استفاده شد و آب حاوی فنل به وسیله پمپ پرستالتیک مدل TRACQUE ساخت کشور ایتالیا بازچرخانی شد. تثبیت نانوذرات به مقدار ۵۰ گرم بر مترمربع به روش چسب بتن آب‌بند (WSM)^۱ بر روی سطح پلکسی گلاس انجام شد و صحت تثبیت نانوذرات و تعیین اندازه آن‌ها با استفاده از تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)^۲ ساخت شرکت تی‌اکسن محصول کشور چک با پوشش دهی طلا صورت گرفت.

تعیین غلظت فنل با استفاده از روش رنگ‌سنجی مستقیم با معرف ۴-آمینوآنتی‌پیرین در طول موج ۵۰۰ نانومتر مطابق با روش EPA۹۰۶۵ در دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV/Vis S۲۱۰۰ ساخت شرکت یونیکو کشور آمریکا انجام شد.

در پایان تجزیه و تحلیل آماری داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS نسخه ۲۰ انجام شد. طرح آماری مورد استفاده فاکتوریل بر پایه کاملاً تصادفی بود که میانگین‌ها با آزمون دانکن در سطح اطمینان ۹۵ درصد مقایسه شدند.

1. Water Sealer Method

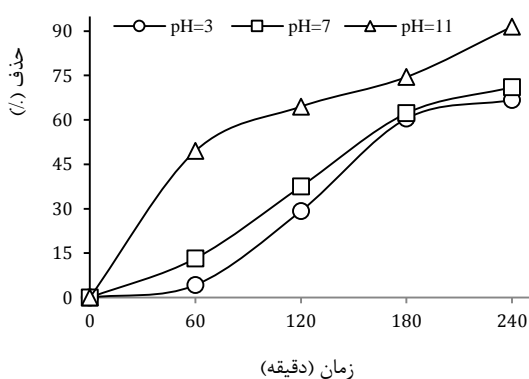
2. Field Emission Scanning Electron Microscopy

مقدار برابر با ۷۷/۹ درصد و برای $\text{pH}=3$ برابر با ۴۸/۱ درصد است. درصد حذف فنل با استفاده از لامپ ۲۵ وات در سه حالت pH اسیدی، خنثی و بازی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۶)).

با توجه به شکل مشخص می‌گردد که حالت اسیدی سرعت حذف از ساعت اولیه تا ساعت پایانی به تدریج افزایش یافته است. در حالت خنثی، سرعت حذف در ساعت دوم نسبت با ساعت آغازین کم‌تر شده و در ساعت سوم شیب نمودار مجدداً افزایش یافته و سرعت حذف بالا می‌رود. در ساعت پایانی کاهش شیب نمودار مشاهده می‌گردد و فنل با سرعتی تقریباً برابر با ساعت اولیه حذف می‌گردد. در حالت بازی زیر تابش ۲۵ وات اشعه فرابنفش، حذف فنل در ساعات اول، سوم و چهارم با شیب تقریباً یکسانی صورت گرفته است. سرعت حذف فنل همان طور که در شکل مشاهده می‌گردد، در ساعت دوم اندکی کاهش پیدا کرده است. همانند نمودارهای پیشین که برای حذف فنل بررسی شد، در این نمودار نیز تحت تابش ۲۵ وات بیشترین حذف در همه زمان‌های مورد بررسی در $\text{pH}=11$ و کم‌ترین حذف در $\text{pH}=3$ صورت گرفته است. بیش‌ترین و کم‌ترین حذف به ترتیب در $\text{pH}=11$ برابر با ۷۰/۱ درصد و در $\text{pH}=3$ برابر با ۴۴/۳ درصد بوده است.

از مقایسه نمودارها، این نتیجه حاصل می‌گردد که بیش‌ترین حذف فنل در $\text{pH}=11$ و تحت تابش اشعه فرابنفش با توان ۱۰۰ وات و کم‌ترین حذف آن تحت تابش ۲۵ وات و در $\text{pH}=3$ رخ داده است.

سمرقندی و همکاران (۲۰۰۷)، نیز به pH بهینه برابر با ۱۱ برای حذف فنل توسط دی‌اکسید تیتانیوم به صورت دوغابی دست یافتند. میزان حذف آلاینده در مدت زمان یکسان اما با توان ۳۰۰ وات لامپ UV مشابه با نتایج پژوهش حاضر به دست آمد.



شکل ۳- حذف فنل در pHهای مختلف (لامپ با توان ۱۰۰ وات)

در شرایط تابش ۷۵ وات اشعه فرابنفش میزان حذف فنل در سه حالت مختلف اسیدی، خنثی بررسی گردید. در حالت اسیدی ($\text{pH}=3$) در ۶۰ دقیقه اول حدود ۸ درصد حذف مشاهده گردید و سپس سرعت حذف در ساعت دوم افزایش پیدا کرد و در ساعت سوم سرعت حذف با شیب ملایم‌تری صورت گرفت و در نهایت حذف آلاینده در ساعت پایانی با شیبی برابر با ساعت دوم صورت گرفت (شکل ۴)).

در حالت خنثی نیز همان طور که در شکل مشاهده می‌گردد، سرعت حذف فنل در دو ساعت اول به تدریج افزایش پیدا کرده و در دو ساعت پایانی میزان حذف به تدریج کاهش پیدا می‌کند.

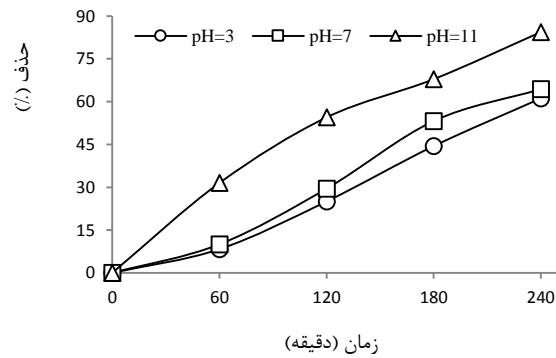
به طوری که شیب نمودار در ساعت اول و آخر تقریباً با یکدیگر برابر بوده است. در حالتی که $\text{pH}=11$ بوده سرعت حذف پس از گذشت ۱۲۰ دقیقه به طور محسوسی بیش از دو pH دیگر (اسیدی و خنثی) بوده و در ساعت سوم از سرعت حذف اندکی کاسته شده و در ساعت پایانی بر سرعت آن افزوده شده ولی هنوز شیب کم‌تری نسبت به دو ساعت اول آزمایش دارد.

تحت تابش ۷۵ وات اشعه فرابنفش در تمامی زمان‌ها میزان حذف فنل در حالت بازی به ترتیب بیش از حالت خنثی و اسیدی بوده است.

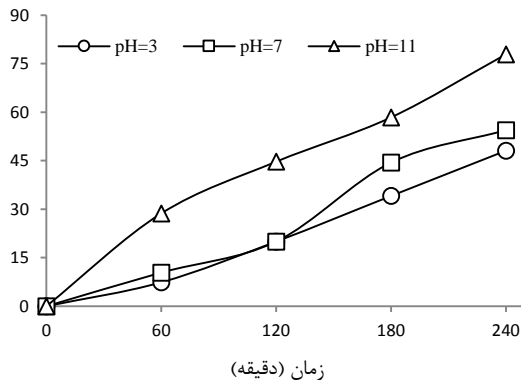
بیش‌ترین و کم‌ترین درصد حذف فنل به ترتیب در $\text{pH}=11$ و $\text{pH}=3$ برابر با ۸۴/۴ و ۶۱/۱ بوده است.

حذف فنل با توان ۵۰ وات لامپ فرابنفش در شکل (۵) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌گردد در حالت اسیدی ($\text{pH}=3$) در ساعات اول، دوم و سوم سرعت حذف فنل به تدریج افزایش پیدا کرده و در ساعت چهارم با همان شیب قبلی ادامه پیدا می‌کند. در حالت خنثی حذف فنل در ۲ ساعت اول با شیب تقریباً یکسانی صورت می‌گیرد، در ساعت سوم میزان حذف فنل افزایش پیدا کرده و در ساعت پایانی با سرعتی مشابه با ساعات اولیه ادامه می‌یابد. در حالت بازی ($\text{pH}=11$) میزان حذف در ۶۰ دقیقه اول برابر با ۲۸ درصد بوده و به تدریج از سرعت حذف در ساعات دوم و سوم کاسته شده و در نهایت حذف فنل در زمان بین ۱۸۰ تا ۲۴۰ دقیقه با همان سرعت اولیه صورت می‌گیرد. تحت تابش ۵۰ وات همانند حالت‌های پیشین در تمامی زمان‌ها در حالت اسیدی کم‌ترین و در حالت بازی بیش‌ترین راندمان حذف مشاهده گردید. بیش‌ترین و کم‌ترین حذف فنل به ترتیب در حالت‌های بازی و اسیدی رخ داده که برای $\text{pH}=11$ این

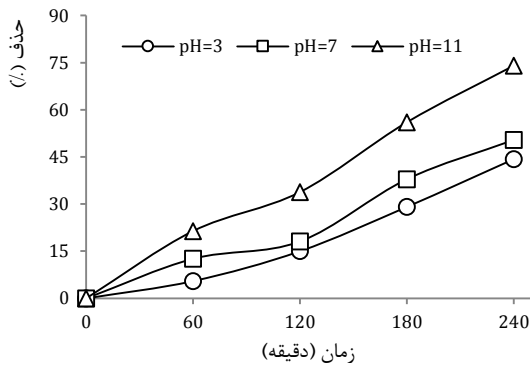
است که فنل در آب با محیط قلیایی، به عنوان یک گروه دارنده هیدروکسید می‌تواند با از دست دادن هیدروژن به صورت یون فنوکسید درآید. این یون نسبت به فنل واکنش پذیرتر می‌باشد. اما در محیط اسیدی فنل کمتر به صورت درآمده و واکنش پذیری کمتری از خود نشان می‌دهد (موریسون و بوید).



شکل ۴- حذف فنل در pHهای مختلف (لامپ با توان ۷۵ وات)



شکل ۵- حذف فنل در pHهای مختلف (لامپ با توان ۵۰ وات)



شکل ۶- حذف فنل در pHهای مختلف (لامپ با توان ۲۵ وات)

مطالعات دیگری با استفاده از نانوذرات روی اکسید تثبیت شده بر بستر بتنی به بررسی تجزیه فتوکاتالیستی فنل انجام شد. pH بهینه برای حذف فنل با غلظت اولیه آلاینده ۵۰ میلی‌گرم در لیتر، همانند تحقیق حاضر، ۱۱ به دست آمد. حذف آلاینده به میزان ۹۰ درصد به وسیله نانوذرات روی اکسید با غلظت ۸۰ گرم بر مترمربع که بیش از غلظت نانوذره استفاده شده در این پژوهش (۵۰ گرم بر متر مربع) بود، در مدت زمان بیشتری (۵ ساعت) نسبت به این پژوهش (۳ ساعت) صورت گرفت (زمان‌خان و همکاران، ۱۳۹۱).

در پژوهشی که توسط رحمانی و عنایتی (۱۳۸۵)، با استفاده از فتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم به صورت دوغابی انجام شد به حذف فنل با غلظت اولیه مشابه با پژوهش حاضر برابر با ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و در pH بهینه برابر با ۱۱ به میزان ۸۳ درصد در مدت زمان ۹ ساعت دست یافتند.

در تمامی شکل‌ها میزان حذف فنل در pH=۱۱ به طور محسوسی از سایر pHها بالاتر بوده و به این علت

جدول ۱- تحلیل واریانس نتایج حاصل از حذف فنل

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار P
مدل اصلاح شده	۱۶۴۴۲/۳۴۸۸	۲۹	۵۶۶/۹۷۸	۳۹۲/۱۰۲	۰/۰۰۶
PH	۲۶۶۲/۵۰۹	۲	۱۳۳۱/۲۵۴	۹۲۰/۶۴۹	۰/۰۰۴
UV	۲۲۲۹/۹۵۶	۳	۷۴۳/۳۱۹	۵۱۴/۰۵۳	۰/۰۰۹
Time	۱۰۸۰۴/۷۷۹	۳	۳۶۰/۱/۵۹۳	۲۴۹۱	۰/۰۰۰
UV*PH	۱۴۸/۶۱۰	۶	۲۴/۷۶۸	۱۷/۱۲۹	۰/۰۰۱
Time*PH	۴۲۶/۱۱۶	۶	۷۱/۰۱۹	۴۹/۱۱۵	۰/۰۰۴
Time*UV	۱۷۰/۳۷۸	۹	۱۸/۹۳۱	۱۳/۰۹۲	۰/۰۲۵
خطا	۱۶۴/۸۴۴	۱۱۴	۱/۴۴۶		
مجموع	۶۹۲۰۵/۱۷۴	۱۴۴			
مجموع اصلاح شده	۱۶۶۰۷/۱۹۲	۱۴۳			

Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi L, "Technologies for the removal of phenol from fluid streams: a short review of recent developments", *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160, 288-265.

Ehrampoosh M, Moussavi G, Ghaneian M, Rahimi S, Ahmadian M, "Removal of methylene blue dye from textile simulated sample using tubular reactor and TiO₂/UV-C photocatalytic process", *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2011, 8, 34-40.

Gaya UI, "Abdullah AH, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2008, 9, 1-12.

Ipek U, "Phenol removal capacity of RO with and without pre-treatment. Filtration & separation", 2004, 41, 39-40.

Jeni J, Kanmani S, "Solar nanophotocatalytic decolorisation of reactive dyes using titanium dioxide", *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2011, 8, 15.

Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D, "Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes", *Environment international*, 2009, 35, 402-417.

Konstantinou IK, Albanis TA, "TiO₂- assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 49, 10-14.

Mahmoodi NM, Arami M, Limaee NY, Gharanjig K, Ardejani FD, "Decolorization and mineralization of textile dyes at solution bulk by heterogeneous nanophotocatalysis using immobilized nanoparticles of titanium dioxide", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 29, 125-131.

Martínez-Huitle CA, Brillas E, "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 87, 105-145.

Nitoi I, Oancea P, Raileanu M, Crisan M, Constantin L, Cristea I, "UV-VIS photocatalytic degradation of nitrobenzene from water using heavy metal doped titania", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21, 677-682.

Rappoport Z, "The Chemistry of Phenols", 2004, 2 Volume Set, John Wiley & Sons

Sadik, WA-A, Nashed AW, "UV-induced decolorization of acid alizarine violet N by homogeneous advanced oxidation", 2008. *Processes Chemical Engineering Journal*, 137, 525-528.

Salah NH, Bouhelassaa M, Bekkouche S, Boultii A, "Study of photocatalytic degradation of phenol", *Desalination*, 2004, 166, 347-354.

۳-۳- تحلیل واریانس نتایج حاصل از حذف فنل

در جدول (۱) تحلیل واریانس نتایج به دست آمده از حذف فنل با استفاده از نرم افزار SPSS، نشان داده است. مقدار P کمتر از ۰/۰۵ نشان از معنادار بودن مدل می باشد. همچنین با توجه به مقدار P تمامی جملات نیز معنی دار بوده اند. همچنین مقدار ضریب همبستگی (R²) برابر با ۰/۹۸۸ به دست آمد که نشان از میزان تأثیر متغیرهای مستقل بر متغیرهای وابسته می باشد.

۳- نتیجه گیری

با افزایش توان لامپ فرابنفش درصد حذف فنل افزایش می یابد، همچنین pH در حالت اسیدی موجب کاهش راندمان حذف فنل نسبت به حالت های بازی و خنثی می گردد؛ بنابراین بیشترین حذف فنل با غلظت اولیه ۵۰ میلی گرم در لیتر در سیستم پیوسته، در حالتی که فتوکاتالیست با غلظت ۵۰ گرم بر مترمربع تثبیت شده و اشعه فرابنفش با توان ۱۰۰ وات استفاده شده باشد، در pH=۱۱ و در مدت زمان ۲۴۰ دقیقه، برابر با ۹۱/۵ درصد و کمترین حذف آن در pH=۳ با توان لامپ برابر با ۲۵ برابر با ۴۴/۳ درصد بوده است.

۴- مراجع

رحمانی ع، عنایتی موفق ع، "بررسی امکان تجزیه فتوکاتالیستی فنل با استفاده از فرآیند UV/ TiO₂"، نشریه آب و فاضلاب، ۱۳۸۵، دوره ۱۷، (۲)، ۳۲-۳۷.

زمان خان؛ ح. آیتی؛ ب. و گنجی دوست؛ ح، "تجزیه فتوکاتالیستی فنل به وسیله نانوذرات روی اکسید تثبیت شده بر بستر بتنی"، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۱۳۹۱، دوره ۳۱، (۳) و (۴)، ۹-۱۹.

موریسون و بوید، مترجمان، بکاولی م، هروری م، رحیم زاده م، شیمی آلی، ۱۳۷۶، ویرایش ششم، جلد دوم، ۱۰۲۹-۱۰۳۹.

مؤسسه استاندارد و تحقیقات صنعتی ایران، آب آشامیدنی- ویژگی های فیزیکی و شیمیایی، استاندارد ۱۰۵۳، تجدید نظر پنجم.

نوشادی م، قنبری زاده پ، "بررسی کارایی اثر نانو ذرات نقره در گندزدایی آب آشامیدنی"، نشریه مهندسی عمران و محیط زیست، ۱۳۹۵، ۴۶ (۱)، شماره ۸۲، ۸۳-۹۳.

Phenolics (Spectrophotometric, Manual 4-AAP with Distillation)- Method, 9065, Environmental Protection Agency.

- Samarghandi M, Nouri J, Mesdaghinia A, Mahvi A, Nasser S Vaezi F, "Efficiency removal of phenol, lead and cadmium by means of UV/TiO₂/H₂O₂ processes", International Journal of Environmental Science & Technology, 2007, 4, 19-25.
- Shahrezaei F, Akhbari A, Rostami A, "Photodegradation and removal of phenol and phenolic derivatives from petroleum refinery wastewater using nanoparticles of TiO₂", IJEE, 2012, 3, 267-274.
- Wang KH, Hsieh YH, Chou MY, Chang CY, "Photocatalytic degradation of 2-chloro and 2-nitrophenol by titanium dioxide suspensions in aqueous solution", Applied Catalysis B: Environmental, 1999, 21, 1-8.
- World Health Organization, Phenol; health and safety guide, 1994.
- Xie B, Zhang H, Cai P, Qiu R, Xiong Y, "Simultaneous photocatalytic reduction of Cr (VI) and oxidation of phenol over monoclinic BiVO₄ under visible light irradiation", Chemosphere, 2006, 63, 956-963.
- Zhang Q, Cheng X, Zheng C, Feng X, Qiu G, Tan W, Liu F, "Roles of manganese oxides in degradation of phenol under UV-Vis irradiation: Adsorption, oxidation, and photocatalysis", Journal of Environmental Sciences, 2011, 23, 1904-1910.
- Zou SW, How, CW, Chen JP, "Photocatalytic treatment of wastewater contaminated with organic waste and copper ions from the semiconductor industry", Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46, 6566-6571.

EXTENDED ABSTRACT

The Degradation of Phenol in Water Solution by Immobilized TiO_2 Photocatalysis

Elaheh Faghih Nasiri, Daryoush Yousefi Kebria ^{a,*}, Farhad Qaderi

Faculty of Civil Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Babol 4714871167, Iran

Received: 13 November 2017; Accepted: 15 July 2018

Keywords:

Phenol, Titanium Dioxide, Nanophotocatalyst, ultraviolet radiation.

1. Introduction

The use of unconventional water is very effective in solving dehydration problems. The studies on these sources have shown that concentrations of some pollutants are higher than standard, but by employing different methods the researchers would eliminate the pollutants. The use of photocatalyst is a novel method for removing pollutants from aqueous solutions (Ehrampoosh et al., 2011, Konstantinou and Albanis, 2004). In this research, the photocatalytic process of titanium dioxide stabilized on the surface of plexiglass in the removal of phenol in different pH levels (3, 7 and 11) and different powers of ultraviolet radiation (25, 50, 75 and 100 watts) was comprehensively investigated.

2. Methodology

For removal, a plexiglass with a volume of 600 ml was used and the water which has phenol with a concentration of 50 mg/L was circulated by the peristaltic pump (Fig. 1). The nanoparticle was stabilized with Water Sealer Method (WSM) and then was performed on the plexiglass surfaces. The accuracy of the stabilized nanoparticles and determination of their size was determined using the Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM) technique. Note that the nanoparticles were coated by thin gold for SEM technique. The concentration of Phenol was determined using a direct colorimetric method with reagent 4-aminopyridine at a wavelength of 500 nm according to the EPA 9065 method in a spectrophotometer. At the end of the analysis process, the data was analyzed using SPSS software (version #20). The statistical design of the factorial was based on a completely randomized design. The averaged numbers were compared with Duncan's test at 95% confidence level.

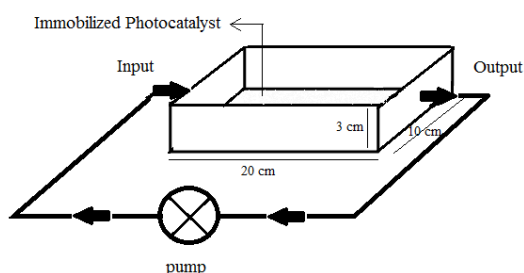


Fig. 1. Reactors with immobilized photocatalyst

* Corresponding Author

E-mail addresses: faghihnasiri@stu.nit.ac.ir (Elaheh Faghih Nasiri), dy.kebria@nit.ac.ir (Daryoush Yousefi Kebria), f.qaderi@nit.ac.ir (Farhad Qaderi).

3. Results and discussion

3.1. The stabilized nanoparticle on the surface of a plexiglass

In Fig. 2. the coating accuracy and the stabilization of photocatalyst TiO₂ are indicated on the plexiglass surface.

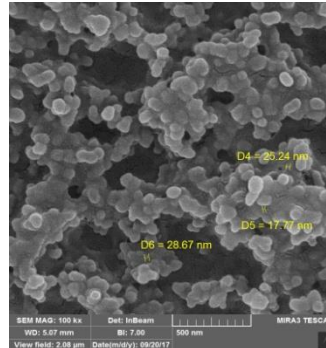


Fig. 2. The accuracy of nanoparticle coating on the surface

3.2. Phenol removal rate

At all times and powers, it was observed that the amount of removal in the acidic state was at the lowest level and in the alkaline state was at the highest level. The maximum removal was occurred after 240 minutes at pH=11 for power of 100, 75, 50 and 25watts at 91.5, 84.4, 77.9, and 70.1 percentage, respectively.

3.2. Analysis of the variance of phenol removal results

In Table 1. analysis of variance showed the results of phenol removal using SPSS software. The value of P < 0.05 indicates the significance of the model.

Table 1. Analysis of the variance of phenol removal results

Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	16442.348 ^a	29	566.978	392.102	0.006
ph	2662.509	2	1331.254	920.649	0.004
uv	2229.956	3	743.319	514.053	0.009
time	10804.779	3	3601.593	2941	0.000
ph * uv	148.610	6	24.768	17.129	0.001
ph * time	426.116	6	71.019	49.115	0.04
uv * time	170.378	9	18.931	13.092	0.035
Error	164.844	114	1.446		
Total	69205.174	144			
Corrected Total	16607.192	143			

a. R² = 0.988

4. Conclusions

By increasing the power of the ultraviolet lamp, removal rate of phenol increased, and pH in acidic state reduced the efficiency of phenol removal compared to the alkaline modes and neutralizes. Therefore, the highest removal of phenol with an initial concentration of 50 mg/L in the continuous system was occurred when the photocatalyst was at the concentration of 50 g/m² and the power was at the 100 watts. The maximum

phenol removal was 91.5% at pH=11 and the lowest removal was 44.3% at pH=3 when the time was at 240 minutes and the power lamps of 25 watts.

5. References

phenolics (Spectrophotometric, Manual 4-Aap with Distillation)-Method 9065, Environmental Protection Agency.

Ehrampoosh M, Moussavi G, Ghaneian M, Rahimi S, Ahmadian M, Removal of methylene blue dye from textile simulated sample using tubular reactor and TiO₂/UV-C photocatalytic process", *Journal of Environmental Health Science & Engineering*, 2011, 8, 34-40.

Konstantinou IK, Albanis TA, "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2004, 49, 1-14.