

بررسی حذف فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل با استفاده از نانوذرات اکسید روی در حضور اشعه UV از محلول آبی

* صلاح عزیزی: کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران (* نویسنده مسئول). salah.azizi9@yahoo.com
محمد رضا سمرقندی: دانشیار، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

تاریخ پذیرش: ۹۴/۳/۲۶

تاریخ دریافت: ۹۳/۱۲/۱۲

چکیده

زمینه و هدف: پنتاکلروفنل (Pentachlorophenol) یک ترکیب آلی و جزو آلاینده‌های متقدم و سرطان‌زا است. استفاده گسترده PCP در جهان، آلودگی‌های زیادی را در آب و خاک ایجاد کرده است. هدف این مطالعه بررسی کارایی حذف پنتاکلروفنل با استفاده از فرایند UV/ZnO و ارزیابی تأثیر پارامترهای مؤثر در حذف آن می‌باشد.

روش کار: این مطالعه از نوع بنیادی-کاربردی می‌باشد که در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. فاکتورهای مختلف شامل pH، غلظت پنتاکلروفنل و دوز نانوذرات در زمان تماس مختلف در حذف پنتاکلروفنل بررسی شدند. سنجش مقدار پنتاکلروفنل در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه HPLC و بررسی گروه‌های عملکردی بر روی جاذب با FTIR انجام شد. آنالیز داده‌ها با استفاده از نرم‌افزار SPSS.16 انجام گرفت.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با کاهش pH، کاهش غلظت پنتاکلروفنل و افزایش مقدار نانوذره راندمان حذف پنتاکلروفنل افزایش می‌یابد (۸۹ درصد برای pH=۳ در مقابل ۶۰ درصد برای pH=۹). از نتایج XRD و SEM مشخص شد که قطر نانوذرات اکسیدروی ۲۰ نانومتر است. اشعه UV به‌تنهایی تأثیر کمی در حذف پنتاکلروفنل داشته و تابش آن بر روی نانوذرات راندمان حذف پنتاکلروفنل را تا حدود ۹۰ درصد افزایش داد. سینتیک واکنش از مدل FTIR - Langmuir - Hinshelwood و جذب پنتاکلروفنل (در ۳۰ دقیقه اول فرایند بدون حضور UV) از مدل ایزوترم فروندلیخ تبعیت می‌کند. آنالیز FTIR نشان داد که گروه‌های عاملی OH و کربوکسیل نقش مهمی در جذب پنتاکلروفنل دارند.

نتیجه‌گیری: با توجه به نتایج حاصل می‌توان از فرایند UV/ZnO در شرایط اسیدی به‌عنوان روشی مؤثر در حذف پنتاکلروفنل از منابع آبی استفاده نمود.

کلیدواژه‌ها: تجزیه فتوکاتالیستی، پنتاکلروفنل، اکسید روی، اشعه فرا بنفش

مقدمه

یکی از آلودگی‌هایی که در حال حاضر محیط زیست با آن روبرو می‌باشد وجود ترکیبات آلی مقاوم در فاضلاب صنایع مختلف از جمله صنایع شیمیایی و پتروشیمی می‌باشد. حضور چنین ترکیباتی در محیط‌های آبی کیفیت شیمیایی و فیزیکی آب را تغییر می‌دهد (۱). پنتاکلروفنل (PCP: Pentachlorophenol) یک ترکیب آلی و از مشتقات فنلی است که دارای تعداد زیاد کلر بر روی حلقه بنزنی می‌باشد و در دسته آلاینده‌های متقدم می‌باشد که حتی در غلظت‌های پایین هم دارای اثرات زیان آور بر روی انسان، حیوانات و گیاهان می‌باشد (۲). PCP به مقدار زیاد در ساخت ترکیبات علف کش، بیو ساید، کارخانه‌های چوب بری و برای حفظ فرمولاسیون چوب استفاده

می‌شود (۳). با توجه به استفاده گسترده آن در جهان، PCP آلودگی‌های بسیار زیادی را در آب و خاک ایجاد کرده است، همچنین خاک‌های آلوده شده با PCP می‌توانند PCP را به آبهای سطحی و زیرزمینی رها کنند (۴). قرار گرفتن کوتاه مدت در معرض PCP می‌تواند به مسمومیت منجر شود که دارای کشندگی بالایی است. قرار گرفتن در معرض PCP می‌تواند به کبد، کلیه، پوست، خون، ریه‌ها، سیستم عصبی، معده، روده و دستگاه گوارش صدمه بزند و در نهایت می‌تواند منجر به مرگ شود (۲). سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا مقدار (MCL (Maximum Contaminant Levels برای PCP در آب آشامیدنی را ۰/۰۰۱ میلی گرم در لیتر و مقدار (MCLG (Maximum Contaminant Level Goal برای آن را صفر در

نظر گرفته است (۵).

با توجه به موارد فوق لزوم حذف PCP از آب و فاضلاب بیشتر اهمیت پیدا می‌کند. از جمله روشهای حذف پنتاکلروفنل می‌توان به فرایند جذب، فرایندهای اکسیداسیون متداول و اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) و غیره اشاره کرد (۶، ۷). از بین روش‌ها حذف فتوکاتالیستی با استفاده از فرایند اکسید روی و اشعه UV می‌تواند به طور هم زمان ترکیبات آلی و ترکیبات غیر قابل تجزیه بیولوژیکی را به ترکیبات قابل تجزیه بیولوژیکی تبدیل کند (۸). در مطالعه یانگ (۹) و همکاران تجزیه پنتاکلروفنل را با استفاده از اشعه ماکرو یو و در حضور نانوذرات دی اکسید تیتانیوم انجام دادند همچنین کوبین (۱۰) و همکاران تجزیه نوری الکتروکاتالیکی پنتاکلروفنل را با استفاده از الکتروکاتالیست نانولوله های دی اکسید تیتانیوم انجام دادند که راندمان تجزیه ۷۱ درصد پنتاکلروفنل را گزارش کردند. هدف از این پژوهش بررسی کارایی حذف پنتاکلروفنل با استفاده از فرایند UV/ZnO می‌باشد. همچنین بررسی مطالعات سننتیک و ایزوترم های جذب این آلاینده روی نانو ذرات اکسید روی و مطالعه اثر متغیرهای pH، زمان تماس و غلظت آلاینده و مقدار دوز نانوذرات بر روی فرایند حذف فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل می‌باشد.

روش کار

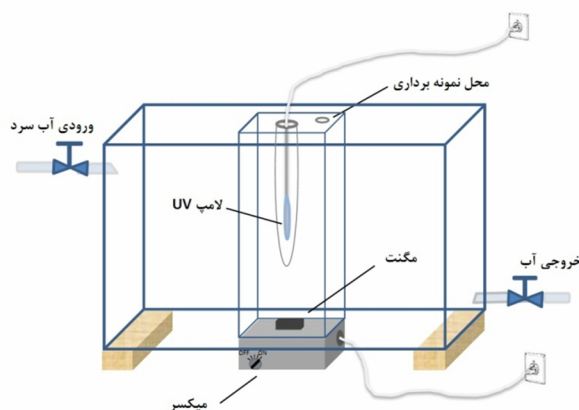
این مطالعه از نوع بنیادی- کاربردی است که در شرایط آزمایشگاهی و بر روی محلولهای سننتیک پنتاکلروفنل اجرا شد. در این تحقیق از نانوذرات اکسید روی تجاری برای حذف پنتاکلروفنل استفاده گردید.

نانو ذرات اکسید روی از محصولات کمپانی Nano Amor، ایالات متحده تهیه شد. اندازه ذرات، مرفولوژی و ترکیبات ساختاری نانو ذره با استفاده از میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) و پراش اشعه ایکس (XRD) تعیین شد. آزمایشها در یک راکتور دو قسمتی انجام شد. قسمت درونی راکتور حاوی محلولی به حجم یک لیتر بود و قسمت بیرونی راکتور به حجم ۵ لیتر آب برای

نگهداری محلول در دمای 25°C پوشانده شد. در طول آزمایشات محلول مورد آزمایش به طور مداوم هم زده می‌شد (۱۱). همچنین از لامپ UV فشار متوسط ۱۲۵ وات برای منبع پرتودهی فرابنفش استفاده گردید. محلول مادر پنتاکلروفنل 0.5 mg/l با استفاده از حل کردن پنتاکلروفنل در 0.5 NaOH نرمال تهیه شد. برای تنظیم pH از اسید نیتریک و سود یک نرمال استفاده شد. مقدار پنتاکلروفنل موجود در نمونه های مورد مطالعه، با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا HPLC: High performance liquid chromatography) با مشخصات زیر اندازه‌گیری گردید (۱۲). مشخصات کروماتوگراف مورد استفاده عبارت از: مدل ۶۶۰، ستون استیل C18، فاز متحرک ۶۰٪ استونیتریل و ۴۰٪ آب مقطر، زمان ماند ۳/۸۱ دقیقه، pH برابر ۶، میزان جریان فاز متحرک 0.7 ml/min ، دتکتور UV-2600 با طول موج $254\text{ }\mu\text{m}$ و میزان تزریق پنتاکلروفنل $40\text{ }\mu\text{g/l}$ بود. غلظت نمونه‌ها با استفاده از منحنی کالیبراسیون با ضریب همبستگی ۰/۹۹۸ تعیین مقدار شدند. اثر پارامترهای pH در مقادیر ۳، ۵، ۷، ۸ و ۹ غلظت پنتاکلروفنل در غلظت اولیه ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر و دوز نانوذرات اکسید روی در محدوده ۰/۲، ۰/۴، ۰/۶، ۰/۸ و ۱ گرم بر لیتر مورد مطالعه قرار گرفتند.

در نهایت پس از انجام آزمایشات نمونه‌ها سانتریفیوژ شدند و با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا مقدار پنتاکلروفنل تعیین شد. برای جداسازی ذرات کاتالیست از نمونه‌های برداشتی جهت آنالیز مقدار باقیمانده پنتاکلروفنل، نمونه‌های برداشتی در دور 6000 rpm و به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفیوژ شدند (۱۳). برای ایجاد اختلاط و توزیع هر چه بهتر رادیکال های آزاد تولیدی در حین واکنش، یک مگنت کوچک با استفاده از جریان مغناطیسی به منظور اختلاط دائم نمونه ها به کار گرفته شد. شکل ۱ اجزای مورد استفاده در این مطالعه را نشان می‌دهد.

مطالعات سینتیک و ایزوترم جذب: تعیین ایزوترم‌های جذب: ایزوترم‌های جذب، معادلاتی



شکل ۱- نمای راکتور مورد استفاده در این تحقیق

۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰ و ۵۰ میلی گرم از پنتاکلروفنل انجام شد. سپس با استفاده از داده‌های بدست آمده و معادلات سینتیکی شبه درجه یک و مدل سینتیک Langmuir- Hinshelwood، سینتیک فرآیند تعیین گردید.

در نهایت اطلاعات بدست آمده از بررسی تاثیر عوامل مختلف بر کارایی روش های حذف با استفاده از نرم افزار SPSS.16 و آزمون آماری آنالیز واریانس یک طرفه مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند.

یافته‌ها

مشخصات نانو ذره اکسید روی: برای بررسی ساختار بلوری و فازی نانو ذره اکسید روی از پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شده است. شکل ۲الف تصویر SEM نانو ذرات اکسید روی مورد استفاده در این تحقیق را نشان می‌دهد. شکل ۲ب تصویر XRD نانوذره اکسید روی را نشان می‌دهد. نتایج نشان داد که ذرات اکسید روی دارای قطر ۲۰ نانومتر هستند.

نتایج بررسی شکل، میزان سطح مخصوص، اندازه، رنگ و میزان خلوص نانو ذرات اکسیدروی (ارائه شده توسط شرکت سازنده) در جدول ۱ آورده شده است.

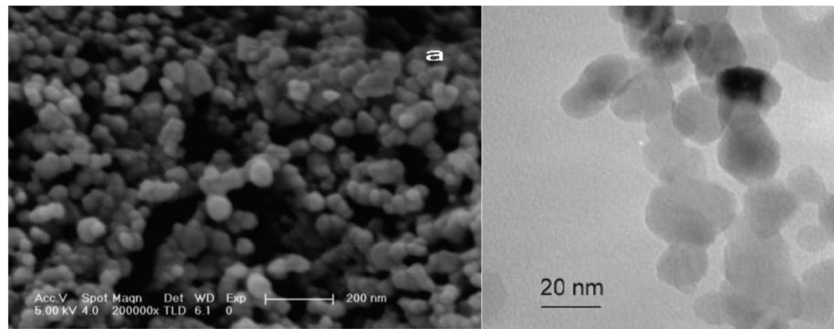
نتایج طیف (Fourier transform) FTIR (infrared spectroscopy) اسپکتروسکوپی در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ برای تشخیص

برای تشریح حالت تعادل جزء جذب شونده بین فاز جامد و سیال می‌باشد. داده‌های تجربی تعادل جذب با مدل‌های ایزوترم جذب لانگمویر، فروندلیچ و دوبنین- رادشکوویچ مورد بررسی قرار گرفتند. مطالعات تعادلی در یک ارن مایر به حجم ۱۰۰ سی سی حاوی ۵۰ میلیلیتر غلظت اولیه پنتاکلروفنل بررسی شد و بعد از به تعادل رسیدن، از داده‌های بدست آمده برای تطابق مدل‌های مذکور استفاده شد. ظرفیت جذب با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شد:

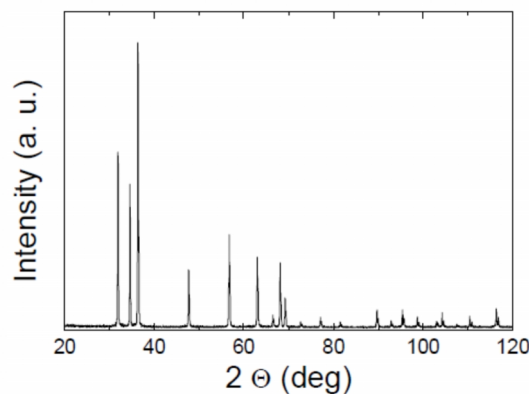
$$q_e = (C_0 - C_e)V/M$$

در این رابطه q_e مقدار جز جذب شده در واحد جرم ZnO بر حسب میلیگرم بر گرم، C_0 غلظت اولیه در محلول قبل از جذب بر حسب میلیگرم بر لیتر محلول، C_e غلظت تعادلی ماده جذب شدنی در محلول بعد از جذب سطحی بر حسب میلیگرم بر لیتر، V حجم محلول بر حسب لیتر و M جرم جاذب بر حسب گرم می‌باشد.

تعیین سینتیک فرآیند فتوکاتالیستی: به منظور بررسی سینتیک واکنش در این حالت زمان تماس به عنوان یک عامل متغیر و در محدوده صفر، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰، ۱۰۰، ۱۱۰ و ۱۲۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت. زمان تماس به عنوان عامل متغیر و pH، دوز جاذب و غلظت پنتاکلروفنل ثابت نگهداشته شد. آزمایش‌های سینتیک واکنش برای غلظت‌های



شکل ۲- الف: تصویر نانو ذرات اکسید روی مورد استفاده در این تحقیق: SEM (a) و TEM (b)



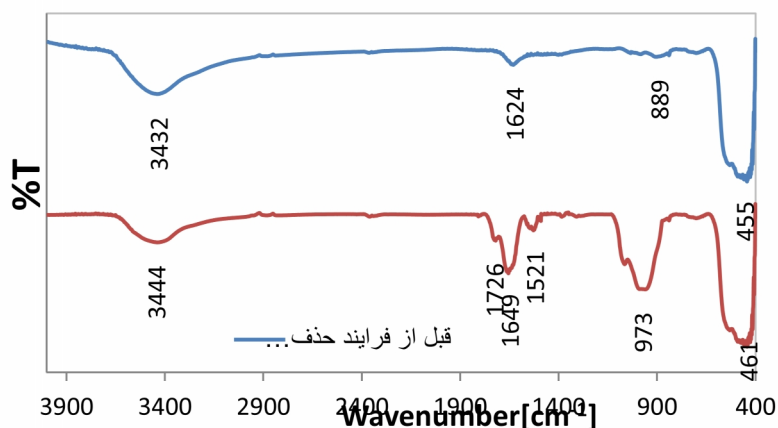
شکل ۳: تصویر XRD نانو ذره اکسید روی مورد استفاده

۹) و غلظت پنتاکلروفنل ۳۰ میلیگرم در لیتر، دوز نانو ذره ۰/۶ گرم و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه بررسی شد. به دلیل اینکه خود نانو ذرات اکسید روی می‌توانند به عنوان جاذب عمل کنند لذا با شرایط ثابت و بدون اعمال تابش اشعه فرابنفش، حذف پنتاکلروفنل از محلول آبی بررسی شد. نتایج بدست آمده نشان دادند که جذب پنتاکلروفنل از محلول در مدت زمان تماس ۳۰ دقیقه ابتدایی کامل می‌شود بنابراین بعد از زمان تماس ۳۰ دقیقه، کارایی تابش لامپ فرابنفش بر درصد حذف پنتاکلروفنل بررسی شد (شکل ۴). همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود با کاهش pH از ۹ به ۳ کارایی حذف پنتاکلروفنل از محلول افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش زمان تماس (از ۳۰ به ۱۲۰ دقیقه) درصد حذف پنتاکلروفنل افزایش می‌یابد. بیشترین راندمان حذف پنتاکلروفنل در pH=۳ و در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه (۸۸/۸ درصد) بدست آمده است. نتایج حذف پنتاکلروفنل با استفاده از اشعه فرابنفش به تنهایی در حذف

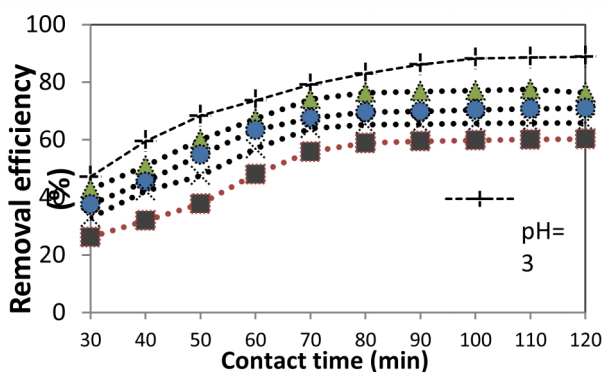
گروههای فعال سطحی بر روی نانوذرات اکسید روی قبل و بعد از فرایند حذف فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل استفاده شد. نتایج طیف FTIR قبل از فرایند حذف پنتاکلروفنل در شکل ۳ پیک‌هایی را در ناحیه طول موج ۴۵۵، ۸۸۹، ۱۶۲۴ و ۳۴۳۲ cm^{-1} نشان می‌دهد. تغییراتی در طیف FTIR بعد از فرایند حذف فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل در ناحیه طول موج ۸۰۰ تا ۱۹۰۰ cm^{-1} ایجاد شده است که تغییرات ایجاد شده بیانگر جذب پنتاکلروفنل و واکنش آن با نانوذرات اکسید روی می‌باشد.

بررسی تاثیر pH: کارایی حذف فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل در pH های مختلف (۳، ۵، ۷، ۸ و

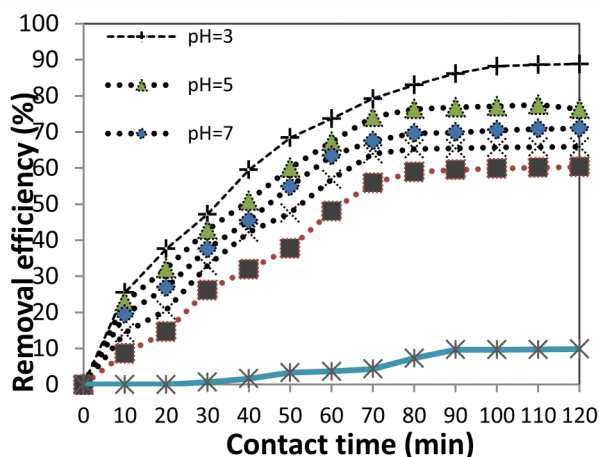
| پارامترها | مقادیر |
|------------------------------------|--------|
| قطر ذرات (nm) | ۲۰ |
| سطح ویژه (m^2/g) | ۹۰ |
| شکل ذرات | کروی |
| رنگ | سفید |
| درصد خلوص (%) | > ۹۹ |



شکل ۳- آزمون FTIR نانو ذرات اکسید روی مورد استفاده قبل (الف) و بعد (ب) از فرایند حذف پنتاکلروفنل



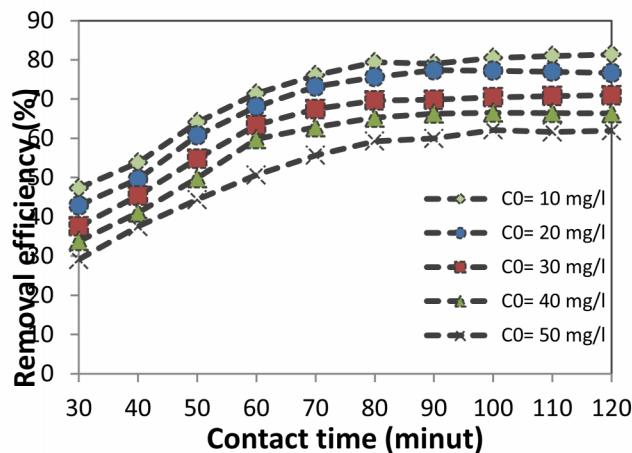
شکل ۴ الف- کارایی حذف فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل از محلول در زمان تماس ۹۰ دقیقه (بدون احتساب جذب اولیه) و pH متغیر (دوز نانو ذره=۰/۶ گرم، غلظت پنتاکلروفنل=۳۰ میلیگرم بر لیتر)



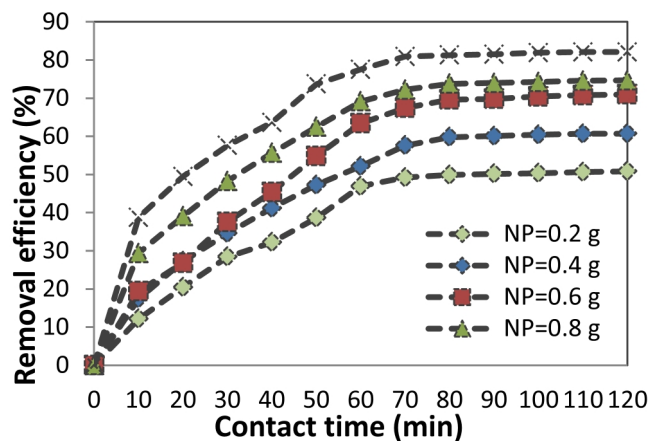
شکل ۴ ب- کارایی حذف فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل در pH متغیر و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه (با احتساب جذب اولیه و دوز نانو ذره=۰/۶ گرم) و کارایی اشعه UV به تنهایی در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه (غلظت پنتاکلروفنل=۳۰ میلیگرم بر لیتر)

فتوکاتالیستی آن، همانند مرحله قبلی ابتدا بدون اعمال تابش نور فرایندش اثر خاصیت جذب نانو ذره اکسید روی بررسی گردید. نتایج بررسی تاثیر غلظت های مختلف پنتاکلروفنل در شکل ۵ نشان

پنتاکلروفنل نشان داد که راندمان حذف آن بعد از ۱۲۰ دقیقه کمتر از ۱۰ درصد است (شکل ۴ ب). بررسی غلظتهای مختلف پنتاکلروفنل: بررسی اثر غلظت اولیه متفاوت پنتاکلروفنل بر حذف



شکل ۵- کارایی حذف فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل از محلول در زمان تماس ۹۰ دقیقه (بدون احتساب جذب اولیه) و غلظت های مختلف پنتاکلروفنل در محلول (دوز نانو ذره = ۰/۶ گرم، pH=۷)



شکل ۶- کارایی حذف فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل از محلول در زمان تماس ۱۲۰ دقیقه (با احتساب جذب اولیه) و مقدار متغیر کاتالیست در محلول (غلظت اولیه پنتاکلروفنل = ۳۰ میلیگرم بر لیتر، pH=۷)

یابد بیشترین راندمان حذف در مقدار ۱ گرم دوز نانوذرات به میزان ۸۲ درصد حاصل شد. نتایج بررسی ایزوترم جذب: بررسی ایزوترم جذب (در ۳۰ دقیقه ابتدای فرایند) در این مطالعه در ۵ دوز متفاوت نانوذرات اکسید روی و با شرایط ثابت در تماس با یک غلظت ثابت از پنتاکلروفنل آزمایش ها انجام شد. نتایج بررسی ایزوترم های جذب در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به نتایج به دست آمده مشخص گردید که جذب پنتاکلروفنل (قبل از فرایند تجزیه فتوکاتالیستی) از هر دو مدل فروندلیخ و لانگمیر پیروی می کند هر چند تطابق بیشتری با مدل فروندلیخ نشان داد (۰/۹۱۳ = ضریب تعیین برای خط رگرسیون R^2).

داده شده است همچنانکه مشاهده می شود با افزایش غلظت اولیه پنتاکلروفنل درصد حذف آن کاهش می یابد و با افزایش زمان تماس از ۳۰ به ۱۲۰ دقیقه درصد حذف پنتاکلروفنل افزایش یافته است.

بررسی تاثیر مقادیر مختلف نانوذرات اکسید روی: ابتدا فرایند جذب پنتاکلروفنل بدون تابش اشعه فرابنفش در دوز های مختلف نانوذره اکسید روی بررسی گردید و پس از به تعادل رسیدن جذب کارایی فرایند فتوکاتالیستی با اعمال اثر تابش اشعه فرابنفش بررسی شد. نتایج بررسی اثر مقادیر مختلف کاتالیست در شکل ۶ نشان داده شده است. با توجه به نتایج با افزایش نانوذرات اکسید روی درصد حذف پنتاکلروفنل افزایش می

جدول ۲- معادلات استفاده شده؛ پارامترهای مدل‌های ایزوترم جذب

| مدل‌های ایزوترم | فرمول | پارامترها | R ² |
|--------------------------------|--|--|----------------|
| لانگموئر (Langmuir) (۱۴) | $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m b} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{q_m}$ | k _L = ۰/۰۰۶ q _m (mg/g) = ۷۱۴ | ۰/۹۰۷ |
| فروندلیخ (Freundlich) (۱۵) | $\log q_e = \log k + \frac{1}{n} \log C_e$ | k _F = ۱۷/۱ n = ۰/۹۲ | ۰/۹۱۳ |
| دوینین-رادشکوویچ (۱۶) (D-R) | $\ln q_e = \ln x_m - K_{DR} E^2$ $MFE = \frac{1}{\sqrt{-2K_{DR}}}$ | X _m (mg/g) = ۷۴/۹۵ MFE(kJ/mol) = ۲/۶۷ K _{DR} = -۷ × ۱۰ ^{-۸} | ۰/۸۳۴ |

جدول ۳- نتایج سینتیک واکنش شبه درجه اول

| Line Equ. | K _{obs} (min ⁻¹) | R ² | r ₀ (mg/L min ⁻¹) | C ₀ (mg/L) |
|----------------------|---------------------------------------|----------------|--|-----------------------|
| y = 0.0145x + 0.2035 | ۰/۰۱۴۵ | ۰/۹۳۷۸ | ۰/۱۴۵ | ۱۰ |
| y = 0.0134x + 0.1731 | ۰/۰۱۳۴ | ۰/۹۳۱۱ | ۰/۲۶۸ | ۲۰ |
| y = 0.0109x + 0.1627 | ۰/۰۱۰۹ | ۰/۹۰۸۷ | ۰/۳۲۷ | ۳۰ |
| y = 0.0099x + 0.1321 | ۰/۰۰۹۹ | ۰/۹۱۰۷ | ۰/۳۹۶ | ۴۰ |
| y = 0.0085x + 0.1094 | ۰/۰۰۸۵ | ۰/۹۳۸۴ | ۰/۴۲۵ | ۵۰ |

C₀: غلظت اولیه پنتاکلروفنل r₀: سرعت احیای فتوکاتالیستی K_{obs}: ثابت سرعت جذب درجه اول

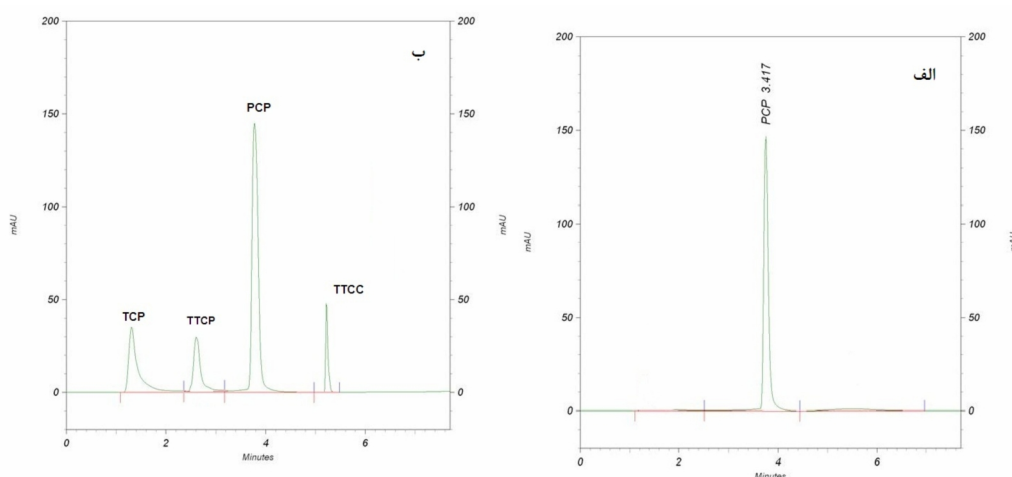
فتوکاتالیستی آنها از اکسیدهای فلزی به عنوان کاتالیست استفاده می‌شود از مدل‌های سینتیکی Langmuir- Hinshelwood (L-H) و یا سینتیک شبه درجه اول تبعیت می‌کند (۹). بنابراین برای بررسی سینتیک حذف پنتاکلروفنل مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول و Langmuir- (L-H) Hinshelwood استفاده شد. نتایج حاصل از بررسی مدل‌های سینتیکی در شکل ۸ و جدول ۳ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که سینتیک حذف فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل از مدل Langmuir- Hinshelwood تبعیت می‌کند (R² = ۰/۹۷۹).

بحث و نتیجه‌گیری

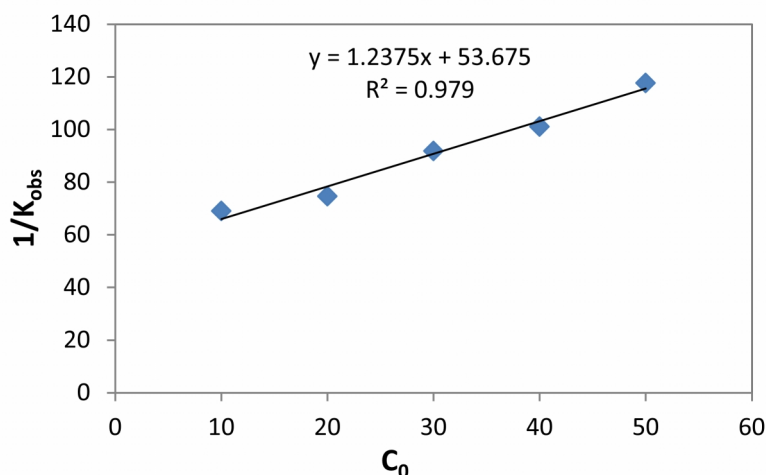
مطالعات سطح: الگوی XRD نانوذرات اکسید روی در شکل ۲ ب نشان داده شده است. الگوی پراش تابش x نانوذرات چند پیک تیز با شدت بالا در زوایای کم (۳۵° - ۳۰° = θ) را نشان داد. به جز این چند پیک ضعیف دیگر با شدت کمتر در زوایای بالاتری (۶۵° - ۵۰° = θ) وجود دارد. در بررسی مشخصات نانو ذرات مورد استفاده در این مطالعه پیک‌های حاصل از پراش اشعه ایکس در

بررسی تاثیر UV بر تجزیه پنتاکلروفنل و ترکیبات واسط تولیدی: تاثیر اشعه فرا بنفش با نانوذرات اکسید روی و بدون نانوذرات اکسید روی نیز در حذف فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل بررسی شد حذف پنتاکلروفنل در زمان بعد از ۳۰ دقیقه مربوط به فرایند تجزیه با استفاده از UV/ZnO می‌باشد که در شکل‌های ۴ تا ۶ (بعد از ۳۰ دقیقه جذب اولیه) نشان داده شده است. شکل ۷ الف کروماتوگراف HPLC مربوط به پنتاکلروفنل بدون تابش UV را نشان می‌دهد. زمان ماند (retention time) آلاینده مورد نظر ۳/۵ دقیقه تعیین شد. شکل ۷ ب نیز کروماتوگراف مربوط به PCP و ترکیبات واسط تولیدی را بعد از فرایند UV/ZnO در زمان خاص نشان می‌دهد. حذف پنتاکلروفنل با استفاده از اشعه فرا بنفش به تنهایی در شکل ۴ ب نشان می‌دهد که بعد از ۸۰ دقیقه تابش اشعه تجزیه پنتاکلروفنل اتفاق می‌افتد و حذف پنتاکلروفنل بعد از ۱۲۰ دقیقه کمتر از ۱۰ درصد است.

بررسی سینتیک حذف پنتاکلروفنل: مطالعات بسیاری از محققین نشان داده است که سرعت تجزیه فتوکاتالیستی بیشتر ترکیبات که در فرایند



شکل ۷ الف- کروماتوگراف مربوط پنتاکلروفنل بدون تابش UV. ب- کروماتوگراف مربوط به پنتاکلروفنل و ترکیبات واسط تولیدی بعد از فرایند (trichlorophenol)TCP,(tetrachlorocatechol)TTCC,(tetrachlorophenol)TTCP.UV/ZnO



شکل ۸- سینتیک واکنش Langmuir- Hinshelwood در غلظت های مختلف پنتاکلروفنل

تغییراتی در پیک های مربوط به گروه های عاملی بر روی نانوذرات مورد استفاده قبل و بعد از فرایند حذف پنتاکلروفنل ایجاد شده است. یک پیک پهن در محدوده $3300-3600 \text{ cm}^{-1}$ که نشان دهنده تشکیل باند H-O و آمینی (N-H) می باشد بعد از جذب پنتاکلروفنل تغییراتی در آن ایجاد شده است. همچنان که از شکل ۷ مشخص است تغییراتی در طیف FTIR بعد از فرایند حذف فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل در ناحیه طول موج ۸۰۰ تا ۱۹۰۰ ایجاد شده است پیک در ۱۶۲۴ بعد از فرایند حذف به ۱۶۴۹ تغییر پیدا کرده است و همچنین در عمق پیک تغییراتی ایجاد شده و طول آن بیشتر شده که می تواند ناشی از پیوند

آزمون XRD بیانگر ساختار شش وجهی نانو ذرات بوده است. میلانو و همکاران (۲۳) در مطالعه خود علاوه بر سرب، کادمیوم و منیزیم مقادیر اندکی ناخالصی آهن در کریستال های نانو ذرات ZnO تهیه شده با روش شیمیایی گزارش کرده اند (۱۷). در مطالعه حاضر آنالیز عنصری با استفاده از طیف سنجی تفرقه انرژی اشعه ایکس به منظور بررسی ناخالصی های موجود بر روی بلورهای نانو ذرات اکسید روی، انجام شد. نتایج حاصل از این آنالیز نشان داد ناخالصی هایی چون سرب (۹ppm)، کادمیوم (۹ppm)، منیزیم (۵ppm) و مس (۳ppm) در مقادیر بسیار اندک وجود دارد. نتایج حاصل از آزمون FTIR نشان داد که

های پنتاکلروفنل نیز دارای بار منفی بنا بر این نیروی بین آنها دافعه و تمایلی به واکنش ندارند و در نتیجه راندمان حذف پنتاکلروفنل در pH ۷/۵ کمیابی کاهش می یابد. در pH های کمتر از ۷/۵ سطح ZnO دارای بار مثبت و بنابراین نیروی الکترواستاتیکی بین نانوذرات و پنتاکلروفنل نیروی جذب است که منجر به راندمان حذف بیشتر پنتاکلروفنل می شود. مطالعات انجام شده توسط گوا و همکاران نیز نشان داد که یونهای H^+ نقش مهمی را در تشکیل رادیکالهای H^0 و OH^0 دارا هستند (۲۲).

به طور کلی تأثیر pH بر روی حذف فتوکاتالیستی آلاینده ها به برقراری تعادل اسید-قلیای حاکم بر شیمی سطح اکسیدهای فلزی در آب مربوط می شود که در مورد اکسید روی تعادل های اسید-قلیا به صورت زیر می باشند (۲۳).



اگر چه بیشترین درصد حذف پنتاکلروفنل در pH اسیدی بدست آمده است. اما با توجه به جنبه اقتصادی و سهولت بهره برداری فرایند های تصفیه در pH خنثی که بیشتر فرایند ها در این pH بهره برداری می شوند و همچنین امکان انحلال کاتالیست های فلزی در pH های خیلی اسیدی بررسی پارامتر های دیگر در حذف فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل در pH=۷ انجام شد.

اثر غلظت اولیه پنتاکلروفنل بر فرایند: نتایج اثر غلظت اولیه پنتاکلروفنل نشان داد که با افزایش میزان غلظت پنتاکلروفنل در محلول میزان تجزیه آن کاهش پیدا می کند. میزان تجزیه پنتاکلروفنل می تواند توسط محدودیت تعداد مکانهای جذب از فتوکاتالیست کنترل شود. در تحقیقی که جانگ و همکاران با استفاده از فرایند UV/TiO₂ جهت تجزیه فنل از محلول آبی انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش میزان فنل مقدار تجزیه کاهش پیدا می کند که دلیل آن را محدودیت مکانهای جذب در مواقعی که غلظت افزایش می یابد بیان کرده اند (۲۴). نتایج این

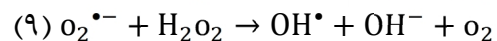
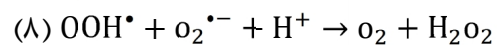
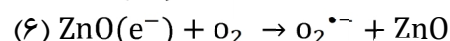
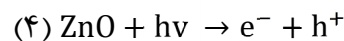
بین پنتاکلروفنل و گروه های عاملی بر سطح نانوذرات اکسید روی باشد. در این محدوده چند پیک دیگر در ۱۵۲۱ و ۱۷۲۶ ایجاد شده است که می تواند مربوط به باند C-O-H (کربوکسیلیک اسید) باشد و تغییرات ایجاد شده بیانگر جذب پنتاکلروفنل و واکنش آن با نانوذرات اکسید روی می باشد. پیک در محدوده 889 cm^{-1} وجود دارد که بعد از فرایند حذف پنتاکلروفنل به پیکی عمیق و پهن در 973 cm^{-1} تغییر یافته است که می تواند مربوط به تغییر شکل پیوند C-CH₃ و شکل گیری پیوند کششی یگانه C-O ناشی از اتصال پنتاکلروفنل و همچنین مشخصه خود ترکیب پنتاکلروفنل باشد. در مطالعاتی که در این زمینه انجام شده طیف FTIR مشابهی را گزارش کردند (۱۸، ۱۹). نتایج آنالیز طیف FTIR نشان داد که گروههای عاملی OH و کربوکسیل نقش مهمی در جذب پنتاکلروفنل دارند.

اثر pH بر فرایند حذف فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل: pH محلول یکی از پارامترهای مهم تأثیر گذار بر واکنش های شیمیایی در کاربرد فرایندهای تصفیه ای آب و فاضلاب محسوب می شود. نتایج تأثیر pH در شکل ۳ نشان می دهد که بکار گیری فرایند UV/ZnO در pH=۳ بیشترین میزان تجزیه پنتاکلروفنل (حدود ۸۹ درصد) و در pH=۹ (۶۰ درصد) کمترین مقدار می باشد و نتایج نشان می دهد که pH نقش قابل توجهی در تجزیه پنتاکلروفنل دارد. علت تجزیه پنتاکلروفنل در pH پایین می تواند حضور بیشتر یونهای H^+ در محیط اسیدی باشد که منجر به تشکیل رادیکالهای H^+ می شود و نیز از طریق اکسیژن های موجود در محلول، رادیکال های HO₂ را تشکیل می دهد که در نهایت تبدیل به رادیکالهای OH می شوند (۹). همچنین با توجه به اینکه pH_{ZPC} اکسید روی برابر ۷/۵ می باشد (۲۰) و pK_a پنتاکلروفنل برابر ۴/۷ است (۲۱) در نتیجه می توان نحوه اثر pH بر روی فرایند حذف فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل با وجود نیروهای الکترواستاتیکی بین سطح نانوذرات اکسید روی و پنتاکلروفنل بیان کرد. به صورتی که در pH های بالاتر از ۷/۵ سطح ZnO دارای بار منفی و مولکول

افزایش یابد میزان تجزیه پنتاکلروفنل چندان تغییر نمی کند. در واقع افزایش کاتالیست می تواند نفوذ نور را در محلول کاهش دهد. در نتیجه باعث کاهش تجزیه پنتاکلروفنل شود (۲۵). در مطالعه جانگ و همکاران جهت حذف فنل از محیط های آبی با استفاده از نانوذرات اکسید روی انجام دادند، نشان داد که دوز بهینه تجزیه در حدود ۱ گرم در لیتر می باشد و همچنین در این تحقیق گزارش کردند که با وجود افزایش میزان نانوذره به ۱/۲ میلی گرم در لیتر میزان تجزیه افزایش نیافته است (۲۴). بنابراین افزایش مقدار ZnO در یک حد بهینه می تواند باعث افزایش میزان تجزیه گردد. در مورد بیان تاثیر بارگذاری مقدار ZnO در تجزیه فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل می توان گفت که با افزایش غلظت کاتالیست از ۰/۲ به ۱ گرم در لیتر، تعداد فوتون های جذب شده افزایش می یابد که موجب افزایش تعداد سایت های فعال شده در دسترس در سطح فتوکاتالیست می شود و تعداد مولکولهای پنتاکلروفنل جذب شده نیز افزایش می یابد. در مطالعه یانگ و همکاران (۲۷) و محوی و همکاران (۲۸) نشان دادند که افزایش مقدار فتوکاتالیست در یک حد بهینه می تواند موجب افزایش تجزیه فتوکاتالیستی شود.

بررسی ایزوترم های جذب: ایزوترم های جذب، خواص جذبی و داده های تعادلی هستند که به توصیف چگونگی واکنش آلاینده ها با مواد جاذب می پردازند و برای بهینه کردن طراحی یک سیستم جذب سطحی برای حذف آلاینده ها امری مهم می باشد. حداکثر ظرفیت جذب با توجه به مدل لانگموئر ۷۱۴ mg/g حاصل شد و مقدار ثابت لانگموئر مربوط به انرژی آزاد جذب (K_L) برابر ۰/۰۰۶ بود. مقدار انرژی آزاد نسبتا پایین K_L (کمتر از ۰/۱) نشان دهنده انرژی سطحی پایین و احتمالا پیوند قوی بین پنتاکلروفنل و جاذب می باشد (۲۹). ایزوترم فروندلیخ برای درک احتمال جذب چند لایه ای و توضیح انرژی غیر خطی برای مکان های جذب از جاذب استفاده شد (۱۵). ثابت های K_F (ظرفیت جذب) و n (شدت جذب) به ترتیب برابر ۱۷/۱ و ۰/۹۲ بودند. بزرگی مقدار K_F

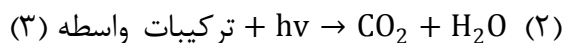
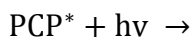
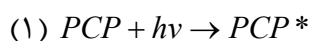
مطالعه نشان داد که فرایند تجزیه فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل در غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر بیشتر از غلظت های بالاتر پنتاکلروفنل می باشد. چگونگی این عمل را می توان به این صورت توضیح داد که با توجه به اعمال شرایط یکسان برای تمام نمونه ها، مقدار رادیکالهای هیدروکسیل تولید شده در هر غلظت اولیه پنتاکلروفنل نیز برابر خواهد بود؛ بنابراین درصد حذف پنتاکلروفنل در نمونه هایی با غلظت کمتر بیشتر خواهد بود. همچنین با افزایش غلظت پنتاکلروفنل در محیط، فوتون های فرابنفش قبل از رسیدن به سطح نانوذرات توسط مولکولهای پنتاکلروفنل متوقف شده و در نتیجه جذب فوتون توسط کاتالیزور کاهش می یابد و راندمان حذف پنتاکلروفنل کاهش می یابد (۲۵). هنگامی که ذرات ZnO تحت تابش اشعه UV قرار می گیرند الکترونهای لایه مداری برانگیخته می شوند و منافذ با بار مثبت بر روی ZnO تولید می شوند. منافذ مثبت (h^+) با OH واکنش می دهند و الکترونهای برانگیخته شده با O_2 جذب شده بر روی سطح ZnO واکنش می دهند، همچنان که در معادلات ۴ تا ۹ نشان داده شده است (۲۶).



بررسی مقدار نانوذرات اکسید روی در کارایی حذف فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل: میزان تجزیه فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل با افزایش میزان اکسید روی افزایش می یابد به صورتی که با افزایش میزان اکسید روی از ۰/۲ به ۱ گرم در لیتر راندمان تجزیه از ۴۹ درصد به حدود ۸۲ درصد افزایش می یابد همچنین آزمایش ها نشان داد که با افزایش بیش از حد ZnO (بیش از ۱ گرم در لیتر) راندمان تجزیه نسبت به مقدار پایین تر آن افزایش کمتری دارد به صورتی که اگر مقدار ZnO

رادیکال آنیونی سوپراکسید $\text{O}_2^{\bullet-}$ می‌کند که می‌تواند با پروتون‌ها (H^+) ترکیب و رادیکالهای OOH^{\bullet} تولید کند. اکسیداسیون نوری پنتاکلروفنل با برخورد رادیکالهای $\text{h}^+_{\text{VB}}/\text{OH}^{\bullet}$ با مکانهای با بیشترین غلظت الکترون در مولکولهای پنتاکلروفنل اتفاق می‌افتد که تولید ترکیبات واسط TTCP (tetrachlorophenol), TTCC (trichlorophenol TCP), می‌کند که در شکل ۷ نشان داده شده است. پنتاکلروفنل ابتدا به تتراکلروفنل تبدیل و سپس تغییر بیشتری پیدا می‌کند و به TTCP , TCC تجزیه و در نهایت به طور کامل به آب و دی اکسید کربن معدنی سازی می‌شود. اکسیداسیون پنتاکلروفنل توسط رادیکالهای OOH^{\bullet} نسبت به رادیکالهای OH^{\bullet} کمتر می‌باشد (۳۱).

تاثیر اشعه فرا بنفش به تنهایی و بدون نانوذرات اکسید روی نیز در حذف فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل بررسی شد نتایج حذف پنتاکلروفنل با استفاده از اشعه فرا بنفش به تنهایی نشان داد که بعد از ۸۰ دقیقه تابش اشعه تجزیه پنتاکلروفنل اتفاق می‌افتد و حذف پنتاکلروفنل بعد از ۱۲۰ دقیقه کمتر از ۱۰ درصد است. نحوه مکانیسم اثر اشعه فرا بنفش به این صورت می‌باشد که ابتدا در اثر تابش UV مولکولهای پنتاکلروفنل برانگیخته می‌شوند (واکنش ۱) سپس مولکولهای برانگیخته با تابش اشعه فرا بنفش به ترکیبات واسطه و اتم های کلر تبدیل می‌شوند (واکنش ۲) در نهایت ترکیبات واسطه با تابش UV به دی اکسید کربن و مولکولهای آب تبدیل می‌شوند (واکنش ۳). تاثیر اشعه فرا بنفش به تنهایی بر تجزیه پنتاکلروفنل به صورت واکنش های زیر می‌باشد (۹).



بررسی سینتیکی واکنش: برای بررسی سینتیکی فرآیند احیای فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل از مدل

نشان دهنده جذب آسان پنتاکلروفنل از محلول‌های آبی و مقدار n نشان دهنده حالت هتروژنی سطوح جاذب می‌باشد. مدل دوبینین-رادشکوویچ اغلب برای بیان خصوصیات تخریل و انرژی آزاد جذب استفاده می‌شود. میانگین انرژی آزاد جذب MFE برای مدل دوبینین-رادشکوویچ نشان دهنده اطلاعاتی در مورد خصوصیات فیزیکی و شیمیایی جذب می‌باشد (۱۶). مطابق با گزارشات رنج مقدار MFE ۱ تا ۸ kJ/mol مربوط به جذب فیزیکی است هرچند جذب شیمیایی هم ممکن است در این محدوده و با افزایش مقدار MFE رخ دهد. محدوده مقدار ۹ تا ۱۶ kJ/mol مربوط به جذب شیمیایی و تبادل یون می‌باشد (۳۰). در این مطالعه مقدار MFE برابر ۲/۶۷ kJ/mol تعیین شد. بنابراین در این تحقیق جاذب به مکانیسم جذب فیزیکی تمایل نشان داد هرچند جذب شیمیایی هم اتفاق افتاده است. نتایج ایزوترم جذب پنتاکلروفنل نشان داد که جذب پنتاکلروفنل تبعیت بیشتری از مدل ایزوترم فروندلیخ ($R^2 = ۰/۹۱$) دارد.

بررسی تجزیه پنتاکلروفنل و ترکیبات واسط تولیدی: زمانی که محلول پنتاکلروفنل در معرض نانوذرات اکسید روی و در تاریکی قرار داده شد جذب پنتاکلروفنل از محلول در مدت زمان تماس ۳۰ دقیقه ابتدایی کامل گردید لذا بعد از زمان تماس ۳۰ دقیقه، کارایی تابش لامپ فرا بنفش بر درصد حذف پنتاکلروفنل بررسی شد. بیشترین درصد حذف پنتاکلروفنل از محیط در حالت تاریکی ۴۷/۲ درصد بوده و زمانی که محلول حاوی آلاینده به همراه نانوذرات اکسید روی در معرض تابش نور UV قرار گرفت، درصد حذف در مدت ۹۰ دقیقه، به میزان ۸۸/۸ درصد افزایش یافت. تجزیه فتوکاتالیستی ابتدا با جذب نور UV توسط نانوذرات اکسید روی اتفاق می‌افتد و با افزایش انرژی باند (بیشتر از ۳/۲ الکترون ولت) جفت الکترون/ منفذ تولید می‌شود. بعد از جداسازی، منافذ باند ظرفیت (h^+_{VB}) با انتقال و بدام انداختن یونهای HO^- (یا توسط H_2O) تولید رادیکالهای OH^{\bullet} می‌کند. همزمان، سطح مولکولهای اکسیژن با جذب و متراکم شدن الکترونهای باند تولید

می باشد. با رسم $1/K_{obs}$ در مقابل $[PCP]_0$ یک خط مستقیم به دست می آید که می توان از طریق آن ثابت تعادلی مدل L-H و سرعت واکنش سطحی را تعیین کرد. نتایج نشان می دهد که $1/K_{obs}$ در مقابل $[PCP]_0$ دارای رابطه خوبی است. مقدار ضریب تعیین برای خط رگرسیون 0.979 می باشد، بنابراین سینتیک واکنش حذف پنتاکلروفنل از مدل L-H پیروی می کند. بر اساس محاسبات انجام شده مقدار k_c و k_{LH} به ترتیب 0.808 mg/L min و 0.15 L/mg بدست آمد. یافته های مطالعه حاضر با مطالعات مشابه انجام شده توسط سیلویو و همکاران (۳۳)، ساین و همکاران (۳۴) و خضریانجو و همکاران (۳۲) همخوانی دارد. نتایج نشان داد که بیشترین میزان حذف پنتاکلروفنل در $\text{pH} = 3$ ، 89% درصد کارایی تجزیه پنتاکلروفنل در $\text{pH} = 9$ ، 60% درصد بود. نتایج مشخص کرد که نانوذرات اکسید روی بدون تابش UV تا حدود 40% درصد پنتاکلروفنل را جذب می کند. با توجه به نتایج، اشعه فرا بنفش به تنهایی تاثیر کمی در حذف پنتاکلروفنل دارد و تابش اشعه بر روی نانوذرات باعث افزایش حذف پنتاکلروفنل تا حدود 90% درصد می شود. سینتیک واکنش حذف پنتاکلروفنل از مدل Langmuir- Hinshelwood پیروی می کند. نتایج آنالیز طیف FTIR نشان داد که گروه های عاملی OH و کربوکسیل نقش مهمی در جذب پنتاکلروفنل دارند. با توجه به نتایج حاصل می توان از فرایند فتوکاتالیستی با نانوذرات اکسید روی و در حضور اشعه فرابنفش به عنوان روشی موثر در حذف پنتاکلروفنل از منابع آبی استفاده نمود.

تقدیر و تشکر

این مقاله حاصل بخشی از نتایج طرح تحقیقاتی مصوب در معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان با شماره ثبت طرح 9112154683 است. نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند که از حمایت های مادی و معنوی دانشگاه در انجام این طرح تشکر نمایند.

سینتیک Langmuir- Hinshelwood (L-H) و مدل سینتیک واکنش شبه درجه یک استفاده شد. نتایج نشان داد که داده های آزمایش به خوبی از مدل سینتیک L-H تبعیت می کنند. معادله سینتیک درجه اول به صورت رابطه زیر می باشد.

$$(10) \quad r = -\frac{dC}{dt} = k_{obs}C$$

در این رابطه r (mg.L⁻¹ min) سرعت احیای فتوکاتالیستی پنتاکلروفنل در زمانهای ابتدایی واکنش، $C = C_0$ (mg.L⁻¹) غلظت اولیه پنتاکلروفنل و k_{obs} (L.mg⁻¹) ثابت سرعت جذب درجه اول می باشد که تحت تاثیر غلظت پنتاکلروفنل است. در مواردی که غلظت شیمیایی کم است ($C = C_0$ در $t = 0$) رابطه ساده تر شده و بصورت یک معادله درجه یک می باشد به صورت زیر:

$$(11) \quad \ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{obs}C$$

با رسم $\ln(C/C_t)$ در مقابل زمان در غلظت های مختلف پنتاکلروفنل می توان مقدار k_{obs} و ضریب همبستگی را برای غلظت های مختلف تعیین کرد. وقتی که $\ln(C/C_t)$ در مقابل زمان ترسیم گردد مطابق با شکل ۶ یک خط مستقیم به دست می آید که ثابت سرعت ظاهری سینتیک شبه درجه یک (k_{obs}) شیب خط می باشد (۳۲).

سینتیک حذف بسیاری از ترکیبات آلی با استفاده از مدل سینتیک Langmuir- Hinshelwood آنالیز می شود و این مدل برای بیان ارتباط سرعت تجزیه اولیه و مقدار غلظت اولیه ترکیب آلی در واکنش های تجزیه فتوکاتالیستی استفاده می شود. معادله مورد استفاده مدل L-H به صورت رابطه ذیل می باشد (۳۲).

$$(12) \quad \frac{1}{K_{obs}} = \frac{1}{k_c k_{LH}} + \frac{[PCP]_0}{k_c}$$

در این رابطه $[PCP]_0$ غلظت اولیه پنتاکلروفنل (mg.L⁻¹)، k_{LH} ثابت تعادلی جذب مدل L-H و k_c ثابت سرعت واکنش سطحی (mg.L⁻¹ min)

reduced graphene oxide composites with enhanced photocatalytic activity in reduction of Cr (VI). *Chemical Engineering Journal*. 2012;183:238-43.

14. Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American Chemical Society*. 1916; 38(11):2221-95.

15. Freundlich H. Over the adsorption in solution. *J Phys Chem*. 1906;57:385-470.

16. Horsfall M, Spiff AI. Equilibrium sorption study of Al³⁺, Co²⁺ and Ag⁺ in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK f) waste biomass. *Acta chimica slovenica*. 2005; 52(2):174-81.

17. Milao TM, de Mendonca VR, Araujo VD, Avansi W, Ribeiro C, Longo E, et al. Microwave hydrothermal synthesis and photocatalytic performance of ZnO and M: ZnO nanostructures (M= V, Fe, Co). *Science of Advanced Materials*. 2012;4(1):54-60.

18. Hong R, Pan T, Qian J, Li H. Synthesis and surface modification of ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. 2006;119(2-3):71-81.

19. Georgekutty R, Seery MK, Pillai SC. A highly efficient Ag-ZnO photocatalyst: synthesis, properties, and mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008;112(35):13563-70.

20. Khataee A, Darvishi Cheshmeh Soltani R, Hanifehpour Y, Safarpour M, Gholipour Ranjbar H, Joo SW. Synthesis and characterization of dysprosium doped ZnO nanoparticles for photocatalysis of a textile dye under visible light irradiation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2014.

21. Yin L, Niu J, Shen Z, Chen J. Mechanism of Reductive Decomposition of Pentachlorophenol by Ti-Doped β -Bi₂O₃ under Visible Light Irradiation. *Environmental science & technology*. 2010; 44(14):5581-6.

22. Guo Z M, Li G. Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater.

Chemical Engineering Journal. 2006;119(1):55-9.

23. Wu RJ, Chen CC, Chen MH, Lu CS. Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: Parameter study and reaction pathways. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;162(2-3):945-53.

24. Chiou CH, Wu CY, Juang RS. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. *Chemical Engineering Journal*. 2008;139(2):322-9.

25. Gao Z, Yang S, Sun C, Hong J. Microwave assisted photocatalytic degradation of pentachlorophenol in aqueous sub 2 nanotubes suspension. *Separation and purification technology*. 2007;58(1):24-31.

26. Bensaadi Z, Yeddou-Mezenner N, Trari M,

منابع

1. Nayak PS, Singh BK. Removal of phenol from aqueous solutions by sorption on low cost clay. *Desalination*. 2007;207(1-3):71-9.

2. 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(2-3):265-88.

3. Azizi S, Shookohi R, Fredmal J. Biosorption of Pentachlorophenol from Aqueous Solutions Using *Phanerochaete Chrysosporium* Biomass. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2014;24(113):105-17.

4. McGrath R, Singleton I. Pentachlorophenol transformation in soil: a toxicological assessment. *Soil Biology and Biochemistry*. 2000;32(8-9):1311-4.

5. Aksu Z, Yener J. A comparative adsorption/biosorption study of mono-chlorinated phenols onto various sorbents. *Waste Management*. 2001;21(8):695-702.

6. Girods P, Dufour A, Fierro V, Rogaume Y, Rogaume C, Zoulalian A, et al. Activated carbons prepared from wood particleboard wastes: Characterisation and phenol adsorption capacities. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;166(1):491-501.

7. Gondal MA, Sayeed MN, Seddigi Z. Laser enhanced photo-catalytic removal of phenol from water using p-type NiO semiconductor catalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 2008;155(1-2):83-9.

8. León-Santestebán H, Meraz M, Wrobel K, Tomasini A. Pentachlorophenol sorption in nylon fiber and removal by immobilized *Rhizopus oryzae* ENHE. *Journal of Hazardous Materials*. 2011; 190(1-3):707-12.

9. Yang S, Fu H, Sun C, Gao Z. Rapid photocatalytic destruction of pentachlorophenol in F-Si-comodified TiO₂ suspensions under microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;161(2):1281-7.

10. Quan X, Yang S, Ruan X, Zhao H. Preparation of titania nanotubes and their environmental applications as electrode. *Environmental science & technology*. 2005;39(10):3770-5.

11. Rengaraj S, Venkataraj S, Yeon JW, Kim Y, Li X, Pang G. Preparation, characterization and application of Nd-TiO₂ photocatalyst for the reduction of Cr (VI) under UV light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007; 77(1):157-65.

12. Shen HB, Hu M, Yang ZN, Wang C, Zhu LZ. Polymerase chain reaction of Au nanoparticle-bound primers. *Chinese Sci Bull*. 2005 Sep;50(18):2016-20.

13. Liu X, Pan L, Zhao Q, Lv T, Zhu G, Chen T, et al. UV-assisted photocatalytic synthesis of ZnO-

Medjene F. Kinetic studies of β blocker photodegradation on TiO₂. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2014.

27. Yang L, Yu LE, Ray MB. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. Water Research. 2008;42(13):3480-8.

28. Mahvi AH GM, Nasser S, Khairi A. Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO₂ nanoparticles. Desalination. 2009;239(1-3):309-16.

29. Madhava Rao M, Ramesh A, Purna Chandra Rao G, Seshaiyah K. Removal of copper and cadmium from the aqueous solutions by activated carbon derived from Ceiba pentandra hulls. Journal of Hazardous Materials. 2006;129(1):123-9.

30. Sari A, Tuzen M, Soylak M. Adsorption of Pb (II) and Cr (III) from aqueous solution on Celtek clay. Journal of Hazardous Materials. 2007; 144(1):41-6.

31. Lee DW, Ihm SK, Lee KH. Mesostructure control using a titania-coated silica nanosphere framework with extremely high thermal stability. Chemistry of materials. 2005;17(17):4461-7.

32. Khezrianjoo S, Revanasiddappa H. Langmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Metanil Yellow aqueous solutions by ZnO catalyst. Chemical Sciences Journal. 2012;2012.

33. Taffarel SR, Lansarin MA, Moro CC. Styrene photocatalytic degradation reaction kinetics. Journal of the Brazilian Chemical Society. 2011; 22(10):1872-9.

34. Saïen J, Delavari H, Solymani AR. Sono-assisted photocatalytic degradation of styrene-acrylic acid copolymer in aqueous media with nano titania particles and kinetic studies. Journal of Hazardous Materials. 2010;177(1-3):1031-8.

Evaluation of the photocatalytic removal of pentachlorophenol by UV/ZnO from aqueous solutions

***Salah Azizi**, Msc of Environmental Health Engineering, Student Research Center, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran (*Corresponding author). Salah.Azizi9@Yahoo.Com
Mohammad Reza Samarghandi, Associate professor, Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Faculty of Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

Abstract

Background: Pentachlorophenol is an organic compound and one of the primary pollutants and is carcinogenic. Extensive use of pentachlorophenol in the world has created a lot of pollution in soil and water. The aim of this study was to evaluate the efficiency of pentachlorophenol removal process using UV/ZnO and investigate the influence of parameters is to remove pentachlorophenol.

Methods: This is a fundamental study, which was conducted in the laboratory scale. Factors affecting such as concentrations of pentachlorophenol, pH, time and ZnO dose in removal pentachlorophenol from aqueous solution selected and evaluated. The measurement of pentachlorophenol was done by high-performance liquid chromatography. Data analysis was performed using the SPSS v. 16 software.

Results: The results showed that by reducing the pentachlorophenol concentration and pH, increasing the amount of nanoparticles, pentachlorophenol removal efficiency has increased (89% for pH=3 VS 60% for pH=8). According to the results, UV radiation alone has little effect on the removal of pentachlorophenol. Ultraviolet radiation on zinc oxide nanoparticles, pentachlorophenol removal efficiency increases by about 90%. The kinetic analysis of the photoreduction showed that the removal of PCP is according to the Langmuir–Hinshelwood model ($R^2=0.979$). The adsorption isotherm data (in the first 30 min without UV) were fitted to Freundlich isotherm model. FTIR analysis revealed that O-H and C-O-H play an important role in the sorption of pentachlorophenol.

Conclusion: According to the results, the photocatalytic process UV/ZnO in acidic conditions can be used as an effective method for removal of pentachlorophenol from water sources.

Keywords: Photocatalysis, Pentachlorophenol, Zinc oxide, UV radiation