

## The Study of Photocatalytic Oxidation Process (UV-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Efficiency for Removal Hydroquinone from Aqueous Solution

Khanahmadi M<sup>1</sup>, Hajaghazadeh M<sup>2</sup>, Gholami-Borujeni F\*<sup>3</sup>

1. MSc in Environmental Health Engineering, School of Health, Urmia University of Medical Sciences, Urmia, Iran

2. Assistant Professor Department of Occupational Health, , School of Health, Urmia University of Medical Sciences, Urmia, Iran

3. Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Health Sciences Research Center, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

\* *Corresponding author.* Tel: +981133543616, Fax: +981133543616, E-mail: gholami\_b\_f@yahoo.com

Received: Sep 12, 2016 Accepted: Feb 19, 2017

### ABSTRACT

**Background & objectives:** Hydroquinone used widely in industry. That is toxic for organisms, fish, plants, and humans. Its removal from industrial wastewater and water is a serious problem. The aim of this study was the investigation of the efficiency of photocatalytic oxidation process (UV-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) in removal and on the biodegradability of hydroquinone from aqueous solutions.

**Methods:** Oxidation process of hydroquinone was studied by adding Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles in the form of suspension in a 2.5- liter volume glass batch reactor. The influence of variables such as the concentration of pollutants (10-50mg/l), ultraviolet light intensity (12-20w/m<sup>2</sup>), and dose of iron oxide nanoparticles (0.5-2gr/l), reaction time (5-90min), and pH (5-7-10) on the efficiency of photocatalytic oxidation process was studied.

**Results:** The results showed that the highest removal efficiency of 60% was yielded at pH of 7.5 the pollutant concentration of 40 g/L, contact time of 60 minutes, the nanoparticle dose of 1 g /L, and light intensity of 16 w/m<sup>2</sup>. The ratios of BOD<sub>5</sub>/COD for the absence and presence of photocatalytic oxidation in optimum condition were 0.09 and 0.56, respectively.

**Conclusion:** Totally the results showed that the UV/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> process could be used as an effective method for the removal of the hydroquinone from aqueous solutions and to increase its biodegradability.

**Keywords:** Iron Oxide Nanoparticles; Hydroquinone; Photocatalytic Oxidation; Biodegradability; Aqueous Solution.

# مطالعه کارایی فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی (UV-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) در حذف هیدروکینون از محلول‌های آبی

مریم خان احمدی<sup>۱</sup>، محمد حاج آقازاده<sup>۲</sup>، فتح اله غلامی بروجنی<sup>۳\*</sup>

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، رشته مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ارومیه، ارومیه، ایران

۲. استادیار، گروه بهداشت حرفه ای، دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ارومیه، ارومیه، ایران

۳. استادیار و عضو هیأت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط و مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی

مازندران، ساری، ایران

\* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۱۱۳۳۵۴۳۶۱۶ فکس: ۰۱۱۳۳۵۴۳۶۱۶ ایمیل: gholami\_b\_f@yahoo.com

## چکیده

**زمینه و هدف:** هیدروکینون در صنعت به طور وسیعی استفاده می شود که برای ارگانوسم‌ها، آبیان، گیاهان و انسان سمی بوده و حذف آن از فاضلاب صنعتی و آب یک مشکل جدی می‌باشد. هدف از این مطالعه بررسی کارایی استفاده از فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی (UV-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) در حذف هیدروکینون از محلول‌های آبی بود.

**روش کار:** این مطالعه از نوع مطالعات بنیادی- کاربردی بود. فرآیند اکسیداسیون هیدروکینون با اضافه کردن نانوذرات Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> به صورت سوسپانسیون در یک راکتور ناپیوسته شیشه ای به حجم ۲/۵ لیتر مطالعه شد. تاثیر متغیرهایی مانند غلظت آلاینده (۵۰-۱۰ میلی گرم در لیتر)، شدت تابش نور فرابنفش (۲۰-۱۲ وات در متر مربع)، غلظت نانوذرات اکسید آهن (۲-۰/۵ گرم در لیتر)، زمان واکنش (۹۰-۵ دقیقه) و pH (۵، ۷، ۱۰) بر راندمان فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی و اثر فرایند بر بهبود قابلیت تصفیه بیولوژیکی این آلاینده مطالعه شد. برای ارزیابی اثرات اصلی و اثرات متقابل دوتایی عوامل مذکور بر راندمان حذف از آنالیز رگرسیون و تعیین ضریب همبستگی استفاده شد.

**یافته ها:** نتایج نشان داد که حداکثر راندمان حذف (۶۰٪) در pH ۷/۵، غلظت ۴۰ میلی گرم در لیتر آلاینده، زمان تماس ۶۰ دقیقه، مقدار نانو ذره ۱ گرم در لیتر و شدت تابش ۱۶ وات بر مترمربع بدست آمد. نسبت BOD<sub>5</sub>/COD قبل از فرایند ۰/۰۹ بوده که به ۰/۵۶ بعد از فرآیند افزایش یافت.

**نتیجه گیری:** نتایج نشان داد که فرآیند UV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> می‌تواند به عنوان یک روش موثر در حذف هیدروکینون از محیط‌های آبی بکار گرفته شود و قابلیت تجزیه بیولوژیکی هیدروکینون را افزایش دهد.

**واژه های کلیدی:** نانوذره اکسید آهن، هیدروکینون، اکسیداسیون فتوکاتالیستی، قابلیت تجزیه بیولوژیکی، محلول‌های آبی

پذیرش: ۹۵/۱۲/۱

دریافت: ۹۵/۶/۲۲

## مقدمه

برای دستیابی به توسعه پایدار، توجه به مدیریت محیط زیست اجتناب ناپذیر است. از این رو تهیه و تدوین و اجرای برنامه‌های موثر در عین حال اقتصادی در راه رسیدن به اهداف بهداشت عمومی و حفاظت از محیط زیست امری لازم و ضروری است. یکی از مسائل مهمی که سلامت محیط‌های اکولوژیکی

آبی را تهدید کرده و سلامت انسان را به خطر می‌اندازد، ترکیبات مقاوم و سمی هستند که توسط فاضلاب‌های صنعتی وارد محیط زیست می‌گردند (۱). در میان ترکیبات مختلف آلاینده آب، ترکیبات فنلی و از جمله آنها هیدروکینون دارای اهمیت ویژه‌ای است. هیدروکینون با فرمول C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub> با یک حلقه بنزنی (با نام‌های دی هیدروکسی بنزن، او ۴

بنزودیول، ۱ و ۲ دی هیدروکسی بنزن، p- بنزودیول)، بسیار محلول در آب، با تجمع پذیری کم، با تولید سالانه ۳۵۰۰۰ تن است. در صنایع مختلف از قبیل عکاسی، آرایشی و بهداشتی، لاستیک سازی، تولید آنتی‌اکسیدان و ترکیبات شیمیایی و کشاورزی کاربرد دارد، هر گرم از این ترکیب در محیط‌های آبی منجر به ایجاد ۱ گرم  $BOD_5$  و  $1/83$  گرم COD می‌شود (۲-۴).

فنل و هیدروکینون به همراه بنزن در ایجاد سرطان خون به شدت دخیل هستند. تماس احتمالی با هیدروکینون از راه استنشاق، گوارش و تماس پوستی امکان‌پذیر است. در صورت بلعیده شدن روی کلیه و کبد و سیستم عصبی مرکزی اثر می‌گذارد و احتمالاً کشنده می‌باشد. در اثر تماس با چشم باعث تحریک و آسیب جدی به چشم و باعث واکنش‌های آلرژیک پوستی می‌شود (۵). برای آبریزان (ماهی، جلبک، بی‌مهرگان) و پرندگان بسیار سمی است. با توجه به حضور آن در فاضلاب صنایع ذکر شده و آثار سمیت استفاده از یک سیستم تصفیه کارآمد برای حفظ سلامت و محیط زیست در این خصوص امری اجتناب ناپذیر است. مطالعات مختلفی در زمینه حذف این ترکیب با روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی انجام شده (۱۶) است (۱، ۱۰-۱۶). از مهمترین روش‌های غیربیولوژیکی مطالعه شده در حذف ترکیبات حلقوی و هیدروکینون می‌توان فرایندهای فنتون، اکسیداسیون شیمیایی، الکتروشیمیایی، کاربرد جاذب‌ها و روش‌های تصفیه آنزیمی را نام برد (۶، ۷، ۹، ۱۰). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته یکی از مؤثرترین فرایندها در تجزیه ترکیبات مقاوم می‌باشند. امروزه فرایندهای اکسایش پیشرفته به دلیل راندمان بالابسیار مورد توجه می‌باشند و برای حذف آلاینده‌های پایدار آلی استفاده می‌شوند (۱۱).

روش‌های اکسیداسیون پیشرفته بر اساس تولید عوامل اکساینده نظیر رادیکال‌های هیدروکسیل استوار

بوده و به طور مؤثر و گزینشی می‌توانند تعداد زیادی از آلاینده‌ها را اکسید نمایند. در اکسیداسیون پیشرفته با فناوری فتوکاتالیستی برای برانگیختگی الکترون‌ها از یک نیمه‌هادی تحت تابش UV استفاده می‌شود. الکترون‌های برانگیخته شده طی واکنش‌های مختلف، رادیکال هیدروکسیل تولید می‌کنند. نیمه‌هادی مورد نظر به عنوان کاتالیزور عمل می‌نماید و وضعیت شیمیایی آن بعد از هر چرخه واکنش مشابه حالت اولیه خواهد بود. برای انجام فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی سه عامل کاتالیست، واکنش‌دهنده (آلاینده) و فتون نیاز می‌باشد. در راکتورهای فتوکاتالیستی این سه عامل در کنار یکدیگر قرار گرفته و یک واحد را تشکیل می‌دهند که آلاینده در داخل آن اکسید می‌شود. در میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فناوری فتوکاتالیستی با استفاده از اکسید آهن به عنوان یک روش تخریب کننده آلاینده‌ها شناخته شده است (۱۲-۱۰). نانوذرات آهن با داشتن نسبت سطح به وزن بالا و همچنین دانسیته بالای محل‌های واکنش، راندمان بالایی دارند و از طرفی دیگر به دلیل داشتن خاصیت آهنربایی، جداسازی آسان آنها از محلول‌ها امکان پذیر است و آنها همچنین ارزان، ایمن، غیرسمی و از نظر شیمیایی بسیار پایدار می‌باشند (۱۳).

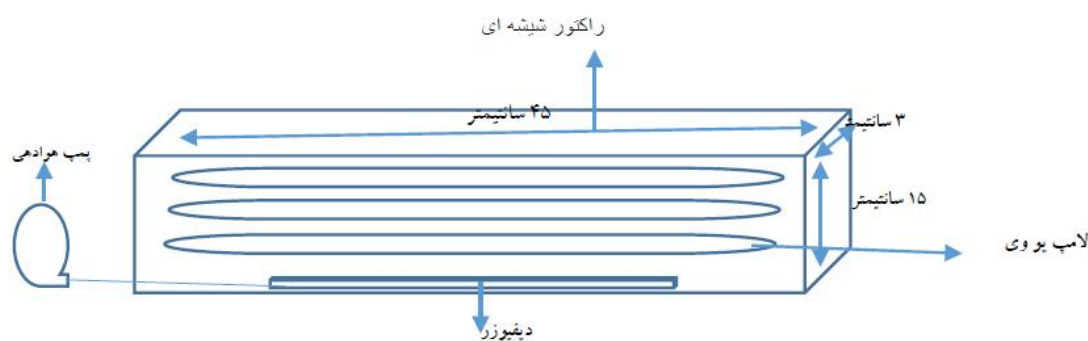
هدف از انجام این پژوهش، تعیین کارایی فرآیند فتوکاتالیستی ( $UV/Fe_2O_3$ ) در اکسیداسیون هیدروکینون از محیط‌های آبی بود.

مطالعه اثر پارامترهای مختلف مانند زمان واکنش، شدت تابش نور UV، غلظت نانوذره، غلظت آلاینده هیدروکینون، و pH بر کارایی فرایند  $UV-Fe_2O_3$  و نیز مطالعه سینتیک فرآیند فتوکاتالیستی در تصفیه فاضلاب سنتتیک محتوی هیدروکینون بررسی شد. علاوه بر این، در این مطالعه کارایی فرایند  $UV-Fe_2O_3$  در بهبود تجزیه پذیری زیستی فاضلاب حاوی هیدروکینون با استفاده از نسبت پارامترهای  $BOD_5$  و COD بررسی شد.

## روش کار

این مطالعه یک پژوهش کاربردی- بنیادی بود که به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. راکتور مورد استفاده در این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی از جنس شیشه به حجم ۲/۵ لیتر طراحی شد (شکل ۱). لامپ‌های تامین کننده نور فرابنفش (۴ لامپ کم فشار با شدت ۱۵ وات ساخت شرکت Siemens کشور آلمان به طول ۴۰ و قطر ۲/۵ سانتیمتر) در خارج و اطراف راکتور قرار گرفتند. اندازه گیری شدت با استفاده از پرتوسنج فرابنفش مدل Hanger-EC1-UVA در راکتور اندازه گیری و

در طول انجام آزمایشات پایش شد. برخلاف دیگر مطالعات فتوکاتالیستی (۱۴) در این مطالعه منبع تابش بیرون راکتور قرار گرفت و تغییرات دمایی راکتور پایش شد. طرح این راکتور به صورت ناپیوسته بود و به منظور اختلاط کامل و گردش پیوسته محتویات راکتور، یک پمپ هواده و دیفیوزر در راکتور قرار داده شد. به منظور محافظت در برابر تابش فرابنفش لامپ‌ها و استفاده از پرتوهای بازتابیده، راکتور در هنگام کارکرد در داخل یک فویل آلومینیومی قرار گرفت.



شکل ۱. شماتیک راکتور فتوکاتالیستی و تجهیزات بکار رفته در آن

فرآیند اکسیداسیون با استفاده از غلظت مورد نظر هیدروکینون (با مشخصات شیمیایی ذکر شده در جدول ۱) با اضافه کردن نانوذرات  $Fe_2O_3$  به صورت سوسپانسیون انجام گرفت. در این مطالعه از نمونه سنتتیک استفاده شد. برای ساختن نمونه با غلظت مورد نظر از یک محلول استوک از هیدروکینون با گرید آزمایشگاهی که از نمایندگی شرکت مرک (CAS Number: 123-31-9) خریداری شد با روش استاندارد تهیه شد. سپس محلول با غلظت مورد نظر از رقیق سازی محلول استوک با آب مقطر بدست

آمد. قبل از تابش UV راکتور تا زمانی معین در تاریکی قرار گرفت تا تعادل بین جذب و دفع برقرار شود (جذب آلاییده توسط نانوذره انجام شده و پس از برقراری تعادل لامپ‌های فرابنفش روشن شده و واکنش فتوکاتالیستی آغاز شد). برای بررسی میزان تجزیه هیدروکینون در فواصل زمانی معین (۵ تا ۹۰ دقیقه) نمونه از محیط واکنش گرفته شد و پس از صاف کردن با استفاده از فیلترهای غشائی با استفاده از روش فنل کل با دستگاه اسپکتروفوتومتر DR-5000 در طول موج ۵۰۰ نانومتر اندازه گیری شد.

جدول ۱. مشخصات شیمیایی هیدروکینون

نام ترکیب	ساختار	وزن مولکولی	حلالیت در آب (g/100 ml)
هیدروکینون	<chem>Oc1ccc(O)cc1</chem>	110/11 g/mol	۵/۹ g / ۱۰۰ ml

می‌شود) استفاده شد. در تمامی آزمایشات از نمونه‌های شاهد استفاده گردید.

### یافته‌ها

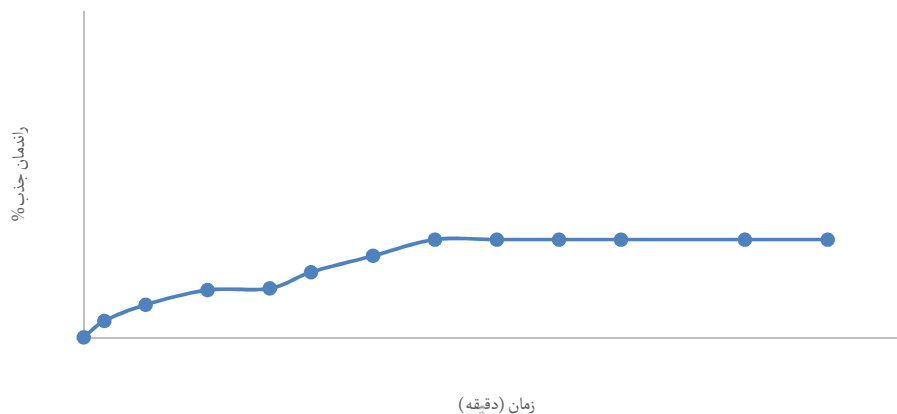
نتایج آزمایش‌های تجزیه هیدروکینون با استفاده از فرایند مورد مطالعه در شکل‌های ۲ تا ۱۳ ارایه شده است.

### بررسی اثر جذب هیدروکینون بر روی نانوذرات اکسید آهن

با توجه به اینکه نتایج برخی از مطالعات نشان داد نانوذرات آهن می‌توانند به عنوان جاذب، منجر به جذب برخی از آلاینده‌ها گردند به منظور جلوگیری از تداخل در نتایج آزمایشات به بررسی اثر نانوذرات آهن در جذب هیدروکینون پرداخته شده است. چنانچه از نمودار ۲ مشخص می‌شود کارایی جذب هیدروکینون بر روی  $Fe_2O_3$  بسیار ناچیز (کمتر از ۰.۶٪) می‌باشد که در محاسبات راندمان فرایند مد نظر قرار گرفت.

تأثیر متغیرهای مطالعه از قبیل غلظت آلاینده هیدروکینون، شدت تابش نور فرابنفش، غلظت نانوذرات اکسید آهن، زمان واکنش دقیقه) و pH و دمای راکتور بر کارایی فرایند UV- $Fe_2O_3$  بررسی شد. به منظور اطمینان از نتایج، کلیه آزمایشات سه بار تکرار و میانگین مقادیر اندازه‌گیری شده در تحقیق لحاظ گردید.

راندمان راکتور فتوکاتالیستی در تخریب آلاینده بر اساس اختلاف غلظت‌های ورودی و خروجی به راکتور در سطوح مختلف متغیرها تعیین گردید. جهت اطمینان از جذب آلاینده توسط نانوذرات اکسید آهن، آزمایشات جذب انجام و مقایسه میزان جذب انجام شد و با تکیه بر نتایج حاصله، حالت بهینه عملکرد راکتور مشخص گردید. غلظت باقیمانده هیدروکینون با روش اندازه‌گیری فنل کل با استفاده از روش ۴- آمینوآنتی پیرن (۱۵) استفاده شد. جهت بررسی بهبود تجزیه پذیری از نسبت  $BOD_5/COD$  (که با استفاده از روش استاندارد متد (۱۶) اندازه‌گیری

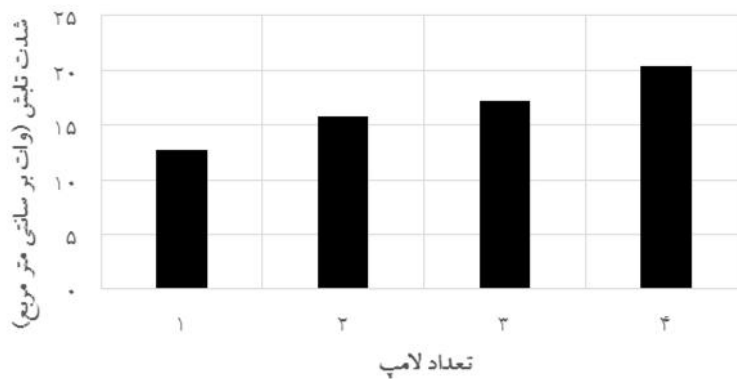


نمودار ۲. جذب هیدروکینون بر روی نانوذرات اکسید آهن در دمای آزمایشگاه (غلظت ۳۰ میلی گرم در لیتر هیدروکینون و ۰.۵ گرم در لیتر نانوذره)

شدت تابش با توجه به تعداد لامپ نشان داده شده است.

### رابطه شدت تابش با تعداد لامپ

به منظور بررسی اثر شدت تابش بر فرایند فتوکاتالیستی از روش تغییر تعداد لامپ‌ها و تغییر در فاصله لامپ‌ها از راکتور استفاده شد. در نمودار ۳

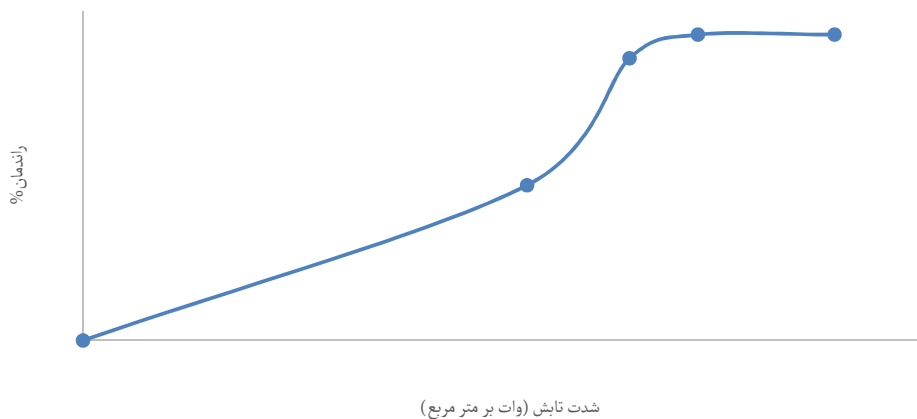


نمودار ۳. رابطه شدت تابش با تعداد لامپ‌های فرابنفش مورد استفاده

### اثر شدت تابش

کارایی اثر شدت تابش بر فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی هیدروکینون با استفاده از نانوذرات اکسید آهن مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار ۴ آورده شده است. نتایج این مطالعه نشان داد با افزایش شدت تابش کارایی حذف افزایش

می‌یابد. نتایج نشان داد بیشترین راندمان حذف در شدت تابش ۱۶ وات بر متر مربع بدست آمده است و پس از آن افزایش شدت تابش اثری بر کارایی فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی هیدروکینون نداشته است.

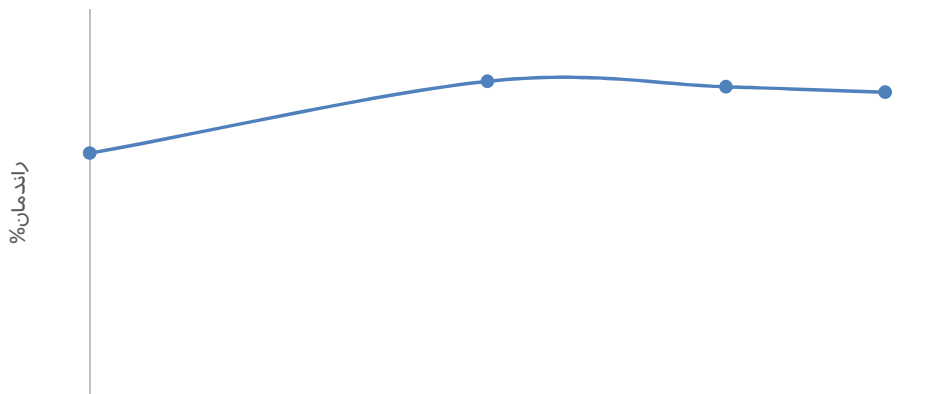


نمودار ۴. اثر شدت تابش بر فرایند فتوکاتالیستی هیدروکینون (زمان واکنش ۶۰ دقیقه، دوز کاتالیست ۱ گرم بر لیتر)

### اثر pH

نمودار ۵ اثر تغییرات pH محلول در فرآیند UV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> را نشان می‌دهد. نتایج آزمایشگاهی در این مطالعه نشان داد که حداکثر راندمان فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی در pH حدود ۷/۵ بدست

آمد. بنابراین این pH به عنوان pH بهینه فرایند انتخاب و سایر آزمایشات در این محدوده انجام شده است.

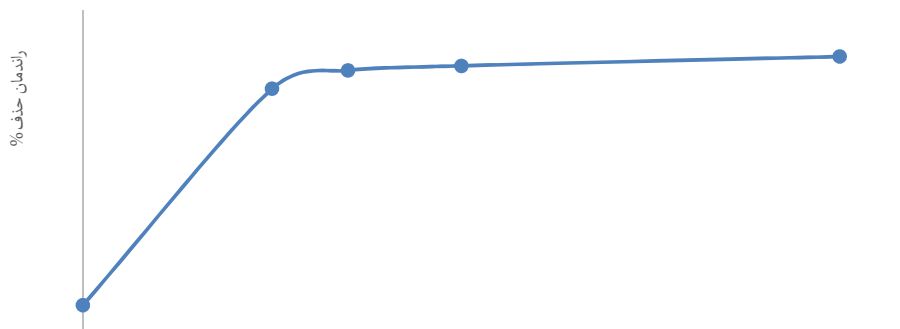


نمودار ۵. اثر pH بر فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی هیدروکینون (زمان واکنش ۶۰ دقیقه، دوز کاتالیست ۱ گرم بر لیتر)

### اثر غلظت نانوذرات آهن

نمودار ۶. اثر غلظت نانوذرات اکسید آهن بر اکسیداسیون هیدروکینون با استفاده از فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی را نشان می‌دهد. همان طور که از نتایج آزمایشگاهی استنتاج می‌گردد، با

افزایش غلظت نانوذره آهن راندمان حذف افزایش می‌یابد. اما با افزایش غلظت کاتالیست بیش از ۲ گرم در لیتر کارایی فرایند UV/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> تغییر چندانی نداشت.



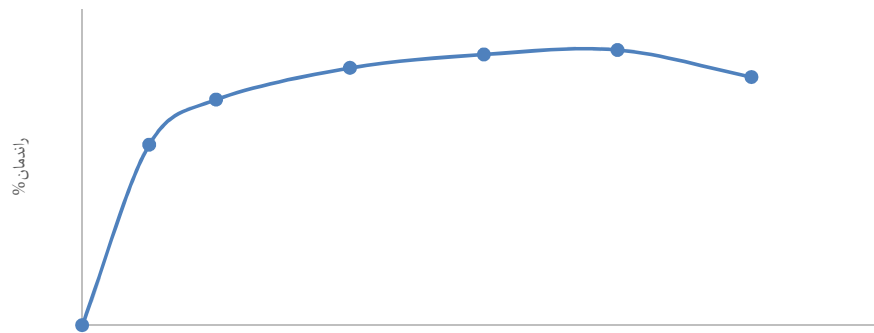
غلظت کاتالیست (گرم در لیتر)

نمودار ۶. اثر مقدار کاتالیست بر فرایند فتوکاتالیستی هیدروکینون (غلظت اولیه ۲۰ میلی گرم بر لیتر، شدت تابش ۱۶±۵ وات بر متر مربع در زمان ۶۰ دقیقه)

### اثر غلظت آلاینده

نمودار ۷ نتایج مربوط به اثر غلظت هیدروکینون و میزان حذف آنها توسط نانوذرات آهن را نشان می‌دهد. نتایج حاکی از آن است که کارایی حذف با افزایش غلظت آلاینده افزایش می‌یابد، به طوری که

وقتی غلظت آلاینده از ۱۰ میلی گرم در لیتر به ۴۰ میلی گرم در لیتر می‌رسد کارایی حذف از ۴۰ به ۶۱ درصد می‌رسد. اما از غلظت ۴۰ میلی گرم در لیتر به بعد کارایی حذف سیر نزولی داشت.



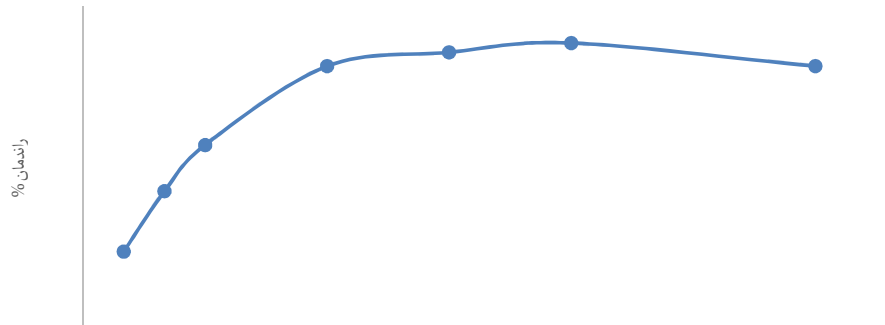
غلظت هیدروکینون (میلی گرم در لیتر)

نمودار ۷. اثر غلظت هیدروکینون بر فرایند فتوکاتالیستی (UV-A/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (زمان واکنش ۶۰ دقیقه، دوز کاتالیست ۱ گرم بر لیتر، شدت تابش ۱۶±۵ وات بر متر مربع)

می‌یابد. بیشترین سرعت واکنش در زمان ۶۰ دقیقه ایجاد شد و پس از آن کارایی فرایند تغییر چشمگیری نداشت.

### زمان واکنش

در نمودار ۸ نتایج مربوط به اثر زمان تماس در کارایی حذف هیدروکینون نشان داده شده است. همانگونه که از نتایج مربوطه پیدا است با افزایش زمان تماس تا ۶۰ دقیقه راندمان سیستم افزایش



زمان (دقیقه)

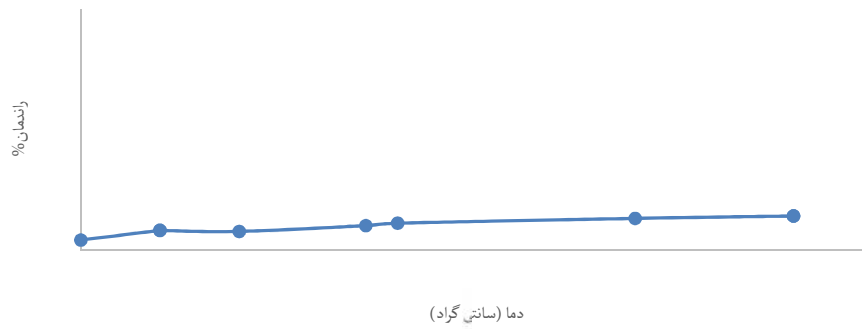
نمودار ۸. اثر زمان فرایند فتوکاتالیستی (UV-A/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) بر کارایی تجزیه هیدروکینون (شدت تابش ۱۶±۵ وات بر متر مربع، غلظت ۳۰ میلی گرم در لیتر، دوز ۱ گرم بر لیتر کاتالیست)

به بررسی اثر تغییرات دمایی در حذف هیدروکینون پرداخته شد (نمودار ۹). نتایج نشان داد تغییرات دمایی اثر قابل توجهی در کاهش غلظت هیدروکینون نداشته است و این تغییرات در محاسبه راندمان حذف اعمال شده است.

### تغییرات دمایی راکتور

به منظور اطمینان از اثر تغییرات دمایی در راکتور در کاهش غلظت هیدروکینون، به بررسی تغییرات دمایی راکتور مورد مطالعه پرداخته شد. نتایج نشان داد با توجه به اینکه لامپها در اطراف راکتور قرار گرفته‌اند در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه تنها ۲ درجه سانتیگراد دما افزایش داشته است، به همین منظور در این مطالعه

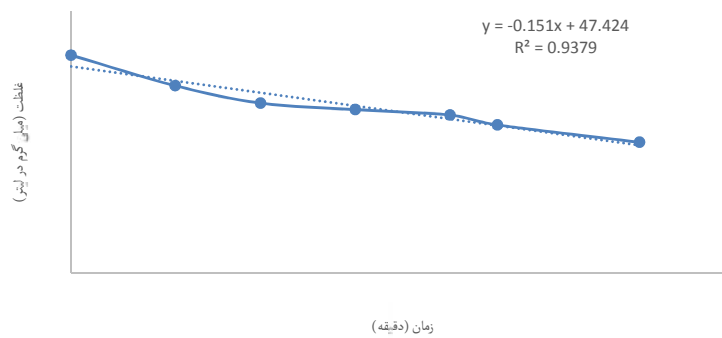




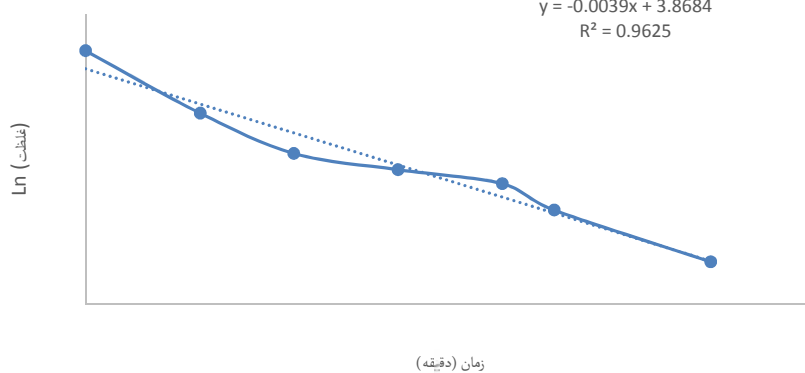
نمودار ۹. اثر دمای راکتور در کاهش غلظت هیدروکینون در راکتور مورد مطالعه

**الف. واکنش درجه صفر:** نمودار ۱۰ ارتباط غلظت واکنش با زمان (واکنش درجه صفر) را نشان می‌دهد. ضریب رگرسیون برابر با ۰/۹۳۷۹ بدست آمد.  
**ب. واکنش درجه یک:** نمودار ۱۱ ارتباط لگاریتم غلظت با زمان واکنش (واکنش درجه یک) نشان می‌دهد. ضریب رگرسیون ۰/۹۶۲۵ بدست آمد.

**مطالعه سینتیک واکنش‌ها**  
 نتایج بررسی درجه واکنش‌های فتوکاتالیستی در شرایط بهینه در نمودار ۱۰، ۱۱ و ۱۲ آورده شده است.



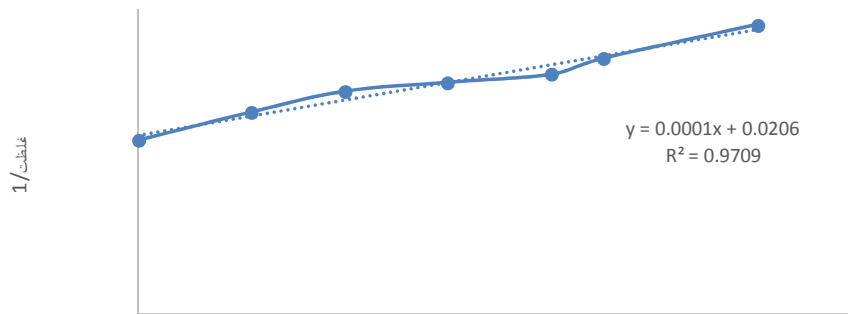
نمودار ۱۰. بررسی ارتباط غلظت واکنش با زمان (واکنش درجه صفر)



نمودار ۱۱. بررسی ارتباط لگاریتم غلظت با زمان واکنش (واکنش درجه یک)

ضریب رگرسیون ۰/۹۷۰۹ بدست آمد.

ج. واکنش درجه دو: نمودار ۱۲ ارتباط عکس غلظت با زمان واکنش (واکنش درجه دو) را نشان می‌دهد.



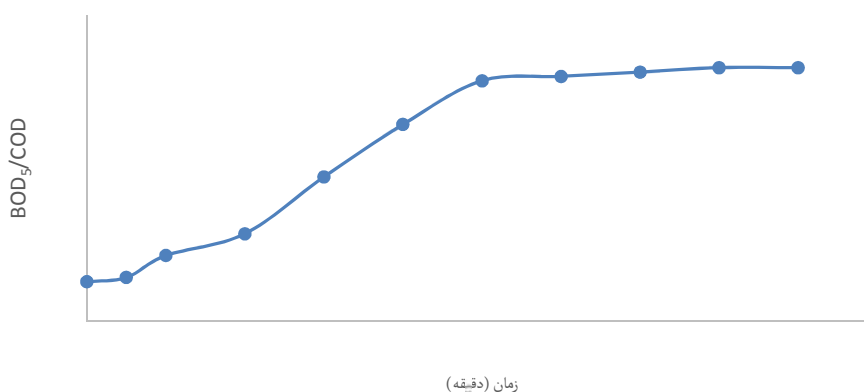
زمان (دقیقه)

نمودار ۱۲. بررسی ارتباط عکس غلظت با زمان واکنش (واکنش درجه دو)

#### قابلیت تجزیه بیولوژیکی

نمودار ۱۳ نتایج بررسی اثر فرایند فتوکاتالیستی  $UV/Fe_2O_3$  بر بهبود قابلیت تجزیه بیولوژیکی هیدروکینون در شرایط بهینه را نشان می‌دهد. بررسی نتایج بدست آمده نشان دهنده افزایش نسبت BOD/COD است که نشان دهنده بهبود قابلیت تجزیه بیولوژیکی هیدروکینون پس از فرایند فتوکاتالیستی است.

با توجه به آنالیز داده‌های مربوط به سینتیک واکنش‌ها مشخص می‌شود که درجه واکنش از واکنش‌های درجه دوم تبعیت بیشتری دارد و نشان می‌دهد سرعت واکنش با توان دوم واکنشگرها ارتباط مستقیم خطی دارد.



زمان (دقیقه)

نمودار ۱۳. اثر فرایند فتوکاتالیستی  $UV-A/Fe_2O_3$  بر قابلیت تجزیه بیولوژیکی هیدروکینون در شرایط بهینه (زمان واکنش ۶۰ دقیقه، دوز کاتالیست ۱ گرم بر لیتر، شدت تابش  $16 \pm 5$  وات بر متر مربع)

## بحث

امروزه استفاده از فرآیندهای فتوکاتالیستی به منظور تجزیه آلاینده‌هایی نظیر هیدروکینون، یک فناوری رو به رشد است. در این مطالعه تجزیه فتوکاتالیستی هیدروکینون با استفاده از فرآیند  $UV/Fe_2O_3$  و با تأکید بر زمان ماند، غلظت اولیه هیدروکینون، غلظت فتوکاتالیست، شدت تابش و pH مورد بررسی قرار گرفت. بررسی تأثیر pH (نمودار ۴) نشان داد که میزان تجزیه هیدروکینون با افزایش pH بیشتر می‌شود. pH بر اکسیداسیون ترکیبات آلی اثر می‌گذارد. در واقع pH، مقدار رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده و بنابراین کارایی اکسیداسیون را متاثر می‌سازد. نتایج آزمایشگاهی در این مطالعه نشان داد که حداکثر اکسیداسیون فتوکاتالیستی در فرآیند  $UV/Fe_2O_3$  در pH حدود ۷/۵ بدست آمد. هیدروکینون در pH بالا واکنش پذیری بیشتری دارد. با توجه به نتایج موجود دیده می‌شود که با افزایش pH علاوه بر بهبود راندمان، زمان عملیاتی را نیز کاهش می‌دهد. بیگلری و همکاران کارایی فرآیند الکترو شیمیایی در حذف فنل از محیط‌های آبی سنتتیک با استفاده از الکتروده آهنی و آلومینیومی را بررسی کردند. نتایج نشان داد بیشترین حذف فنل در غلظت ۵ میلی گرم در لیتر در pH ۷-۵ بوده است (۱۷). در بیان تأثیر غلظت کاتالیست می‌توان گفت در اثر افزایش غلظت کاتالیست از ۵/۰ به ۲ گرم در لیتر (نمودار ۵) تعداد فوتون و سایت‌های فعال شده در سطح فتوکاتالیست افزایش می‌یابد و تعداد مولکول‌های هیدروکینون جذب شده نیز افزایش می‌یابد. مطالعات انجام شده توسط یانگ و همکاران (۱۸) و محوی و همکاران (۱۹)، مطالعه احمد و همکاران (۲۰) نیز نشان داد که افزایش غلظت فتوکاتالیست در یک حد بهینه می‌تواند موجب افزایش تجزیه فتوکاتالیستی شود. در غلظت ۲ گرم در لیتر در مقایسه با غلظت ۱ گرم در لیتر افزایش قابل ملاحظه‌ای در کارایی تجزیه مشاهده

نشد، که دلیل این امر را می‌توان به کاهش سطح موثر کاتالیست نسبت داد. علت دیگر این کاهش می‌تواند ناشی از کاهش نفوذ نور UV به داخل محلول به دلیل غلظت بالای کاتالیست باشد. بنابراین مقدار ۱ گرم در لیتر از  $Fe_2O_3$  به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد.

در بیان تأثیر غلظت آلاینده در تجزیه فتوکاتالیستی هیدروکینون می‌توان گفت در اثر افزایش میزان تجزیه با افزایش غلظت آلاینده از ۱۰ به ۵۰ میلی گرم در لیتر (نمودار ۶) دیده شد که با افزایش غلظت آلاینده از ۱۰ به ۴۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف افزایش می‌یابد اما با افزایش غلظت از ۴۰ به ۵۰ میلی گرم در لیتر راندمان حذف سیر نزولی دارد. دلیل این امر آن است که با افزایش غلظت هیدروکینون، مولکول‌های یونیزه بیشتری روی سطح نانوذرات جذب می‌شوند. مقدار زیاد جذب این آلاینده بر روی سطح این فتوکاتالیست از واکنش مولکول‌های یونیزه شده با حفره‌های فتونی تولید شده و رادیکال هیدروکسیل جلوگیری می‌کند. بنابراین کارایی حذف کاهش می‌یابد. نتایج حاصل از این پژوهش با مطالعه دارایی و همکاران که سنتز نانوذرات آهن صفر و ارزیابی عملکرد این نانوذرات در حذف فنل و ۲- کلروفنل از محلول‌های آبی در غلظت ۴۵-۵ میلی گرم در لیتر را بررسی کرده اند و راندمان ۱۰۰ درصد در غلظت ۵ میلی گرم در لیتر بدست آمد، مطابقت داشت (۲۱).

زمان ماند، یکی از متغیرهای موثر در افزایش عملکرد سیستم‌های فتوکاتالیستی است. در این مطالعه غلظت آلاینده هیدروکینون، در مدت زمان ۵ تا ۹۰ دقیقه انجام گرفت. نمودار ۷ نشان داد که با افزایش زمان میزان تجزیه هیدروکینون افزایش می‌یابد. با این حال راندمان حذف آلاینده هیدروکینون در ابتدای فرآیند فتوکاتالیستی در حضور پرتو فرابنفش بیشترین افزایش را داشته و با گذشت زمان، روند افزایشی راندمان حذف آلاینده کاهش می‌یافت. این امر را

فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. همچنین نتایج این مطالعه نشان داد فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی منجر به افزایش تجزیه‌پذیری زیستی هیدروکینون شده است. از جمله مزایای این فرآیند، عملکرد نسبتاً بالا، هزینه تصفیه پساب کمتر نسبت به سایر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به دلیل قیمت پایین کاتالیست و عدم نیاز به بازیابی آن، عدم تولید لجن، قابلیت کاربرد در مقیاس صنعتی می‌باشد. از مشکلات ناشی از این فرآیند این است که با توجه به اینکه کاتالیست بکار رفته بصورت سوسپانسیون مورد استفاده قرار گرفت و جداسازی آن در مقیاس بزرگ و صرف هزینه و مشکلاتی همراه خواهد بود، لذا پیشنهاد می‌گردد از روش‌های تثبیت کاتالیست بستر مناسب مطالعات دنبال شود. خطرات کار با پرتو UV مسئله ای است که ممکن است برای سلامتی مضر باشد، بنابراین بایستی در این مورد احتیاط و دقت لازم را به کار برد.

### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از حمایت‌های مادی و معنوی معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی ارومیه در انجام این کار پژوهشی (کد طرح: ۱۶۶۸) تشکر و قدردانی نمایند.

می‌توان به دلیل تجزیه سریع آلاینده در ابتدای فرایندها توسط رادیکال‌های آزاد تولید شده ناشی از برانگیختگی الکترونی نانوذرات اکسید آهن دانست. ژانگ و همکاران با تجزیه فنل راندمان ۸۵ درصد در ۳ ساعت (۲۲)، هستی دارایی و همکاران در تجزیه فنل و کلروفنل راندمان ۱۰۰ درصد در زمان ۷۰-۵۰ دقیقه (۲۱) به نتایج مشابهی دست یافتند.

در بیان تأثیر شدت تابش در تجزیه هیدروکینون (نمودار ۳) می‌توان گفت با افزایش شدت تابش میزان تجزیه هیدروکینون افزایش می‌یابد زیرا با بالا رفتن شدت تابش پرتو فرابنفش، تعداد الکترون بیشتری تحریک می‌شود که این ازدیاد در تحریک الکترون‌ها به دلیل افزایش شدت تابش پرتو رسیده بر نانوذرات اکسید آهن است. نتایج حاصل از این پژوهش با مطالعه ززولی و همکاران در ارتباط با حذف نیترات از آب با نانوذرات آهن صفر ظرفیتی در حضور و عدم حضور اشعه فرابنفش مطابقت دارد. نتایج نشان داد که تابش اشعه فرابنفش سبب تسریع واکنش حذف نیترات توسط نانوذره آهن در آب شده است (۲۳).

### نتیجه گیری

نتایج این تحقیق نشان داد که سرعت تجزیه هیدروکینون به وسیله فرآیندهای اکسیداسیون

### References

- 1-Akbal F, Onar AN. Photocatalytic degradation of phenol. Environmental monitoring and assessment. 2003;83 (3):295-302.
- 2-Enguita FJ, Leitão ALc. Hydroquinone: environmental pollution, toxicity, and microbial answers. BioMed research international. 2013; 10:1-5.
- 3-Francisco J, Enguita A, Ana Lúcia L. Hydroquinone: Environmental Pollution, Toxicity, and Microbial Answers. 2013:14.
- 4-Li L, Fan L, Sun M, Qiu H, Li X, Duan H, et al. Adsorbent for hydroquinone removal based on graphene oxide functionalized with magnetic cyclodextrin-chitosan. International journal of biological macromolecules. 58:169-75.
- 5-Enguita FJ, Leitão AL. Hydroquinone: environmental pollution, toxicity, and microbial answers. BioMed research international. 2013; 10:1-5.
- 6-Asadgol Z, Forootanfar H, Rezaei S, Mahvi AH, Faramarzi MA. Removal of phenol and bisphenol-A catalyzed by laccase in aqueous solution. Journal of Environmental Health Science and Engineering. 2014;12 (93): 1-5.

- 7-Gholami Borujeni F, Mahvi AH, Nejat-zadeh-Barandoozi F. Removal of heavy metal ions from aqueous solution by application of low cost materials. *Fresen Environ Bull.* 2013;22 (3):655-8.
- 8-Gholami-Borujeni F, Mahvi AH, Naseri S, Faramarzi MA, Nabizadeh R, Alimohammadi M. Application of immobilized horseradish peroxidase for removal and detoxification of azo dye from aqueous solution. *Res J Chem Environ.* 2011;15 (2):217-22.
- 9-Gholami-Borujeni F, Mahvi AH, Naseri S, Faramarzi MA, Nabizadeh R, Alimohammadi M. Enzymatic treatment and detoxification of acid orange 7 from textile wastewater. *Applied biochemistry and biotechnology.* 2011;165 (5-6):1274-84.
- 10-Gholami-Borujeni F, Naddafi K, Nejat-zade-Barandozi F. Application of catalytic ozonation in treatment of dye from aquatic solutions. *Desalination and Water Treatment.* 2013;51 (34-36):6545-51.
- 11-Hajaghazadeh M, Vaiano V, Sannino D, Kakooei H, Sotudeh-Gharebagh R, Ciambelli P. Heterogeneous photocatalytic oxidation of methyl ethyl ketone under UV-A light in an LED-fluidized bed reactor. *Catalysis Today.* 2014;230:79-84.
- 12-Handbook E. *Advanced Photochemical Oxidation Processes.* Office of Research and Development Washington, DC. 1998:20460.
- 13-Wang C, Yin L, Zhang L, Kang L, Wang X, Gao R. Magnetic ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ SiO<sub>2</sub>) n@ TiO<sub>2</sub> functional hybrid nanoparticles with activated photocatalytic ability. *The Journal of Physical Chemistry C.* 2009;113 (10):4008-11.
- 14-Abdollahi Y, Abdullah AH, Gaya UI, Ahmadzadeh S, Zakaria A, Shameli K, et al. Photocatalytic degradation of 1, 4-benzoquinone in aqueous ZnO dispersions. *Journal of the Brazilian Chemical Society.* 2012; 23 (2):236-40.
- 15-Malakootian M, Asadi M. Efficiency of fenton oxidation process in removal of phenol in aqueous solutions. *Water And Wastewater,* 2011; 22(79):46 - 52.
- 16-APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater,* 21th Edition, Washington DC, 2005.
- 17-Bazrafshan E, Biglari H, Mahvi AH. Phenol removal by electrocoagulation process from aqueous solutions. *Fresenius Environmental Bulletin.* 2012; 21 (2):364-71.
- 18-Yang L, Liya EY, Ray MB. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Water research.* 2008;42 (13):3480-8.
- 19-Mahvi AH, Ghanbarian M, Naseri S, Khairi A. Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Desalination.* 2009;239 (1):309-16.
- 20-Ahmed S, Rasul MG, Martens WN, Brown R, Hashib MA. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: a review on current status and developments. *Desalination.* 2010; 261 (1):3-18.
- 21-Daraei HKH. Synthesis of iron nanoparticles and evaluation of their operation in phenol and 2-chlorophenol removal from aqueous solution. 2013; 1 (3): 31-40.
- 22-Zhang J, Zhuang J, Gao L, Zhang Y, Gu N, Feng J, Dongling Y, et al. Decomposing phenol by the hidden talent of ferromagnetic nanoparticles. *Chemosphere.* 2008;73 (9):1524-8.
- 23-Zazouli MA, Dianati Tilaki RA, Safarpour M. Nitrate Removal from Water by Nano zero Valent Iron in the Presence and Absence of Ultraviolet Light Mazandaran University of Medical Sciences. 2014; 24(113):151-61.