

# استفاده از فرایند اکسیداسیون پیشرفته $UV/TiO_2/H_2O_2$ در حذف نفتالین از آب

بهروز کریمی<sup>۱</sup>، محمدصادق رجایی<sup>۲</sup>، مهری عیسوند<sup>۳</sup>، مریم حبیبی<sup>۳</sup>

۱- عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی اراک، اراک (نویسنده مسئول) [karimibehroz@arak.mu.ac.ir](mailto:karimibehroz@arak.mu.ac.ir)  
۲- عضو هیئت علمی گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی اراک، اراک  
۳- کارشناس آزمایشگاه شیمی محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی اراک، اراک

پذیرش ۹۳/۶/۱۸

(دریافت ۹۳/۳/۴)

## چکیده

نفتالین در اثر سوختن مواد آلی از قبیل سوخت‌های فسیلی و چوب، صنایع و انتشار از آگزوز خودروها وارد محیط زیست می‌شود. نفتالین در ساخت پلاستیک، رزین، سوخت و رنگ‌ها استفاده می‌شود. این پژوهش با هدف ارزیابی عملکرد فرایند  $UV/TiO_2/H_2O_2$  در تجزیه نفتالین از محلول آبی انجام شد. تجزیه فوتوکاتالیستی نفتالین، توسط تابش نور  $UV$  در حضور  $TiO_2$  و  $H_2O_2$  تحت شرایط گوناگون بررسی شد. تجزیه نوری فرایندهای  $UV/H_2O_2$ ،  $UV/TiO_2$  و  $UV/H_2O_2/TiO_2$  در یک راکتور بسته با تابش لامپ کم‌فشار جیوه‌ای مقایسه شد. اثر پارامترهای بهره‌برداری نظیر زمان واکنش، pH محلول، نفتالین اولیه، غلظت  $TiO_2$  و  $H_2O_2$  در فرایند تجزیه فوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفتند. در غلظت ۱۵ میلی‌گرم در لیتر نفتالین و زمان‌های ماند ۵، ۱۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ دقیقه، راندمان حذف نفتالین به ترتیب برابر با ۶۳، ۷۵، ۸۰، ۸۸، ۹۲، ۹۵، ۹۶/۵ و ۹۸ درصد به ترتیب در سیستم  $UV/TiO_2/H_2O_2$  و ۸۰، ۸۵، ۸۹، ۹۱ و ۹۵ درصد در سیستم  $UV/TiO_2$  به دست آمد. در pH اولیه ۳، ۴، ۵، ۶، ۷، ۹، ۱۰ و ۱۲، به‌طور تقریبی راندمان حذف نفتالین به ترتیب ۹۶/۸، ۸۵/۵، ۸۶، ۷۵/۵، ۶۸/۸، ۵۷/۸ و ۵۲/۵ درصد، با سیستم  $UV/TiO_2/H_2O_2$  حاصل شد. نشان داده شد که تجزیه نوری با استفاده از فرایند  $UV/H_2O_2/TiO_2$  بسیار مؤثرتر از استفاده هر دو فرایند  $UV/H_2O_2$  یا فرایند  $UV/TiO_2$  است.

**واژه‌های کلیدی:** فرایند اکسیداسیون پیشرفته، محلول آبی،  $UV/H_2O_2/TiO_2$ ، نفتالین

## ۱- مقدمه

رودخانه‌ها و رسوبات گزارش شده است [۳]. اگرچه غلظت این ترکیبات در آب بسیار کم است، اما اثرات آن به شدت زیاد است [۴].

این ترکیب مانند سایر ترکیبات آروماتیک قابل تجمع زیستی در بدن حیوانات، ماهی‌ها و نهایتاً انسان است. سرطان‌زایی آن در برخی حیوانات به اثبات رسیده است و در انسان آنمی همولیتیک، تخریب کبد و بافت عصبی را در پی دارد، بنابراین وجود آن در منابع آب و رسوبات دریاچه‌ها خطرناک و حذف آن بسیار ضروری است [۵]. از روش‌های حذف ترکیبات هیدروکربن‌های چندحلقوی می‌توان به جذب در کربن فعال، هضم بیهوایی، کاتالیزورهای فلزی انحلال در حلال‌ها، زدایش فوق بحرانی و فرایندهای اکسیداسیون مرطوب و غیره اشاره کرد [۶-۹]. یکی از روش‌های بسیار کارآمد و مؤثر، استفاده از روش‌های مختلف اکسیداسیون پیشرفته است. نفتالین یکی از آلاینده‌های آلی حلقوی است، به همین دلیل روش‌های بیولوژیکی

بسیاری از هیدروکربن‌های چندحلقه در آب‌های سطحی و زیرزمینی یافت می‌شوند. منبع اصلی ورود این ترکیبات، دفن زائدات خطرناک خانگی یا صنعتی، مثل حلال‌های رنگ و حشره‌کش‌ها، همچنین دود اتومبیل‌ها، فرایندهای صنعتی، تصفیه نفت، رواناب‌های شهری، زباله‌سوزها، رسوبات اتمسفر، خاک‌های آلوده و تخلیه روغن‌های سوخته به منابع آبی و غیره است [۱]. استاندارد هیدروکربن‌های آروماتیک همانند نفتالین در آب حداکثر ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر است، اما گاهی تا ۸۰ میلی‌گرم در لیتر افزایش می‌یابد [۲]. نفتالین از ساده‌ترین و سمی‌ترین ترکیبات هیدروکربن پلی‌آروماتیک است که به آسانی تبخیر می‌شود، در سوخت‌هایی نظیر زغال سنگ، نفت و قطران وجود دارد، دارای بویی تند است و در تهیه پلاستیک، لاستیک، رزین‌ها و رنگ‌ها کاربرد دارد. از آن به‌عنوان ترکیبات دافع حشرات و همچنین بوگیر استفاده می‌شود. تجمع نفتالین در محیط زیست از جمله مصب

به میزان ۹۸/۸ درصد حذف شد [۱۸]. در مطالعه‌ای که توسط محمودی برای تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده Direct Red 80 صورت پذیرفت، اثر پارامترهای pH و غلظت پراکسید هیدروژن روی غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر آلاینده صورت پذیرفت، مشخص شد که تابش فتوکاتالیستی می‌تواند به تجزیه ساختار حلقوی رنگ بیانجامد [۱۹]. در مطالعه دیگری روی تجزیه بتا-نفتول<sup>۳</sup> از فرایند فتوکاتالیستی TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> که در حضور نور UV و پراکسید هیدروژن صورت پذیرفت، مشخص شد تجزیه این آلاینده به ظرفیت جذب نور UV توسط کاتالیزور بستگی دارد. همچنین استفاده از TiO<sub>2</sub> خالص نسبت به TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> راندمان کمتری همراه داشت [۲۰]. در مطالعه دیگری ژانگ و همکاران به تجزیه هیدروکربن‌های چندحلقوی در سطح خاک با کمک TiO<sub>2</sub> و UV پرداختند. آنها فنانتترین<sup>۴</sup>، پیرین<sup>۵</sup> و بنزآپیرین<sup>۶</sup> را شاخص در نظر گرفتند و اثر سینرژیستی کاتالیزور TiO<sub>2</sub> و اشعه UV را بررسی کردند؛ ولی در این مطالعه نیز به ساده‌ترین ترکیب این گروه یعنی نفتالین و روند تجزیه آن اشاره نشد [۲۱]. با توجه به وجود هیدروکربن‌های آروماتیک نظیر نفتالین در پساب صنایع، واحدهای پتروشیمی، معادن زغال سنگ و آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به آن منجر به تهدید سلامت انسان و سایر حیوانات شده است، به همین علت استفاده از روش‌های کاربردی برای حذف آن اهمیت می‌یابد. اگرچه مطالعات مختلفی در زمینه استفاده از فرایندهای فتوکاتالیستی در تصفیه فاضلاب‌های صنعتی و رنگ‌های مختلف انجام شده است، اما در این پژوهش تأثیر این فرایند و پارامترهای مؤثر در حذف نفتالین بررسی شد. بنابراین هدف از این پژوهش تجزیه نفتالین توسط کاربرد مخلوطی از دو اکسنده UV و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در حضور TiO<sub>2</sub> در طی فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV بود.

## ۲- مواد و روش‌ها

### ۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده

نفتالین، سولفات آهن هفت آبه، پراکسید هیدروژن ۳۰ درصد وزنی، اسید سولفوریک، سود، استیک اسید، دی‌کرومات پتاسیم، سولفات جیوه، سولفات نقره و پتاسیم هیدروژن فتالات محصول شرکت مرک<sup>۷</sup>، تهیه شد. اسید سولفوریک ۱/۰ مولار و هیدروکسید سدیم ۱/۰ مولار برای تنظیم pH مورد استفاده قرار گرفت. متوسط

هزینه بالا و تأثیر کمی در تجزیه آن دارد، بنابراین روش‌های شیمیایی بسیار مناسب‌تر است [۱۰].

از بین روش‌های مختلف شیمیایی به روش UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV برای تجزیه PAHs بسیار توجه شده است [۱۱]. روش‌های اکسیداسیون پیشرفته بر مبنای تولید رادیکال هیدروکسیل است که قوی‌ترین عدد اکسیداسیون از بین گندزداها را به خود اختصاص داده است [۱۲]. در فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>، رادیکال هیدروکسیل عمدتاً هنگامی تشکیل می‌شود که پراکسید هیدروژن توسط تابش UV در محدوده ۲۰۰ تا ۲۸۰ نانومتر تجزیه شود. این روش با موفقیت در تصفیه و تجزیه NOM استفاده شده است [۱۳]. استفاده از نور UV در مجاورت ذرات نیمه هادی در دو دهه اخیر مد نظر بسیاری از پژوهشگران بوده است [۱۴]. مطالعات قبلی بیانگر این مطلب است که استفاده از TiO<sub>2</sub> در حضور اکسیژن در معدنی شدن آلاینده‌ها نقش مؤثرتری دارد [۱۵]. به‌طور خلاصه مکانیسم واکنش‌های فتوکاتالیستی از راه تابش نوری با انرژی بزرگ‌تر یا مساوی با انرژی آزاد شدن الکترون لایه ظرفیت (h<sup>+</sup><sub>vb</sub>) در یک نیمه رسانا انجام می‌شود. با برانگیخته شدن الکترون در باند ظرفیت و انتقال آن به باندهای بالاتر (باند هدایت) (e<sup>-</sup><sub>cb</sub>) حفره الکترونی در سطح فتوکاتالیست ایجاد می‌شود [۱۶]. در مرحله آغاز، جذب پرتوهای نوری توسط فتوکاتالیست موجب ایجاد جفت الکترون و حفره می‌شود. سپس گروه‌های هیدروکسیل نظیر OH<sup>-</sup> یا H<sub>2</sub>O در حفره‌ها الکترونی به دام می‌افتد و منجر به تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. در صورتی که ترکیبات اکسیژن‌دار نظیر O<sub>2</sub> یا آب، الکترون‌های ناپایدار محیطی و یا الکترون برانگیخته را به دام اندازند، ترکیبات آنیون رادیکالی سوپراکسیداز (O<sub>2</sub><sup>-•</sup>) که از اکسیدکننده‌های اصلی این فرایند است به ترتیب واکنش‌های زیر تولید خواهد شد [۱۷]



در مطالعه سمرقندی و همکاران در سال ۲۰۰۷، روی حذف همزمان فنل، کادمیم و سرب توسط فرایند UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> در سه pH ۳/۵، ۷ و ۱۱، حداکثر راندمان حذف فنل و کادمیم به ترتیب ۷۶ و ۹۷/۷ درصد در pH برابر ۱۱ بود و سرب در تمام pH‌ها

<sup>1</sup> Valence Band

<sup>2</sup> Conduction Band

<sup>3</sup> β-naphthol

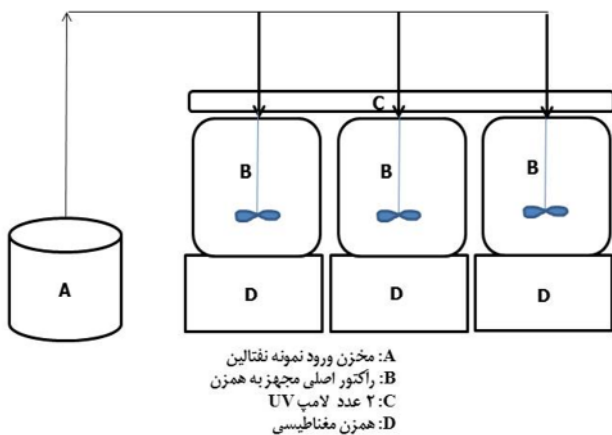
<sup>4</sup> PHE

<sup>5</sup> PYRE

<sup>6</sup> BaP

<sup>7</sup> Merck

پراکسید هیدروژن بین ۵ تا ۳۰ میلی‌گرم در لیتر در مجاورت  $TiO_2$  بین ۰/۵ تا ۲ گرم در لیتر، قرار گرفت. در طی تابش پرتو UV، محلول با سرعت ثابت ۸۰ rpm هم زده شد و نهایتاً پس از گذشت زمان ماندهای ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۱۰۰ و ۱۲۰ دقیقه، ۲ میلی‌لیتر از نمونه برای بررسی غلظت نفتالین و COD توسط دستگاه اسپکتروفتومتر DR5000 در طول موج پیک ۲۵۴ نانومتر بررسی شد. شکل ۱ شماتیکی از فرایند فرایند فتوکاتالیستی را نشان می‌دهد. همه آزمایش‌ها شامل تعیین مقادیر پهنه pH و نیز زمان واکنش در مراحل مجزا و در دمای محیط انجام گرفت. در هر مرحله با ثابت نگه داشتن تمامی متغیرها و تنها با تغییر یک متغیر، مقدار برای پارامتر مورد نظر تعیین شد.



شکل ۱- شماتیکی از فرایند اکسیداسیون پیشرفته  $H_2O_2/TiO_2/UV$

#### ۲-۴- دستگاه‌های استفاده شده

برای سنجش غلظت نفتالین از اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۹۵ نانومتر با توجه به مطالعه کیشور استفاده شد [۲۲]. گوئل و همکاران نیز برای سنجش غلظت نفتالین از دستگاه DR2000 در طول موج ۲۹۵ نانومتر استفاده کردند [۲۳]. شکل ۲ منحنی کالیبراسیون دستگاه برای سنجش نفتالین را نشان می‌دهد. پس از تزریق محلول‌های استاندارد و رسم منحنی کالیبراسیون، غلظت نفتالین سنجیده شد. برای اندازه‌گیری COD نمونه‌های ورودی و خروجی از

اندازه اولیه ذرات دی‌اکسید تیتانیوم ۲۱ نانومتر و سطح ویژه آن  $15 \pm 50$  بود.

#### ۲-۲- نمونه فاضلاب

ابتدا محلول استوک ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر نفتالین تهیه شد و در چهار درجه سلسیوس و بدون رسیدن نور نگهداری شد. سپس از محلول مادر با توجه به غلظت مورد نیاز در مطالعه، حجم مورد نظر برداشت و استفاده شد. برای تهیه محلول مادر، مقدار ۱ گرم از پودر خالص رنگ در حجم یک لیتر آب مقطر حل شد، به این ترتیب غلظت محلول مادر ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. مشخصات نفتالین در جدول ۱ آمده است. برای انحلال مناسب نفتالین، ابتدا از الکل متانول ۹۹/۸ درصد مرک به عنوان حلال استفاده شد و بعد به حجم مناسب رسید. غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ میلی‌گرم در لیتر نفتالین بررسی شد.

#### ۲-۳- مراحل آزمایش

مطالعه حاضر در مقیاس آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد. آزمایش‌های مربوط به فرایند اکسیداسیون پیشرفته در ظرف راکتور به حجم مفید ۱ لیتر، از جنس پیرکس و مجهز به همزن، محل تزریق و خروج نمونه و خروجی فاضلاب و غیره استفاده شد. منبع تابش دو عدد لامپ UV-C کم فشار جیوه‌ای با طول موج ۲۵۴ نانومتر UV-C ۳۰ W، محصول شرکت فیلیپس کشور هلند بود که در بالای فتوراکتور با جریان ناپیوسته برای انجام آزمایش  $UV/H_2O_2$  قرار داده شد. غلظت‌های مختلف پراکسید هیدروژن به مقدار ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، آزمایش شد. مبنای افزودن حجم‌های پراکسید هیدروژن بر اساس مطالعات پایلوت قبلی بود. میزان شار انرژی توسط دو لامپ  $2/8 W/cm^2$  تأمین شد. تغییر در فاصله بین لامپ UV و راکتور موجب تغییر در شدت تابش نور می‌شود. بنابراین تمام آزمایش‌ها در فاصله ۱۰ سانتی‌متر از راکتور انجام گرفت. در هر مرحله غلظت‌های ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ میلی‌گرم در لیتر از محلول نفتالین وارد راکتور شده تحت تأثیر تابش UV و غلظت‌های

جدول ۱- مشخصات هیدروکربن نفتالین

ساختار شیمیایی نفتالین	فرمول شیمیایی	وزن مولکولی (گرم بر مول)	نقطه جوش (درجه سلسیوس)	نقطه ذوب (درجه سلسیوس)	طول موج حداکثر جذب (نانومتر)	حلالیت در ۲۰ درجه سلسیوس (میلی‌گرم در لیتر)	ثابت هنری $(atmm^3 \text{ water}/m^3 \text{ air})$
	$C_{10}H_8$	۱۲۸/۱۹	۲۱۸	۸۰/۵	۲۹۴	۳۲	۲۰

یعنی ۳۲۰ میلی‌گرم در لیتر، افزایش دهد و در غلظت ۲۰ میلی‌مولار سورفاکتانت نفتالین تا ۱ میلی‌مولار در آب حل شد [۲۶]. در مطالعه دیگری حلالیت نفتالین در آب توسط بیوسورفاکتانت حاصل از باکتری سودوموناس و سورفاکتانت‌های آنیونی SDS و غیریونی تریتون X-100 مقایسه شد. در غلظت ۵ گرم در لیتر بیوسورفاکتانت میزان انحلال پذیری نفتالین در آب تا ۳۰ برابر افزایش یافت. همچنین سورفاکتانت SDS دارای حلالیتی برابر بیوسورفاکتانت در همین غلظت بود [۲۷]. ژو و همکاران نیز نتایج مشابهی به دست آوردند [۲۸].

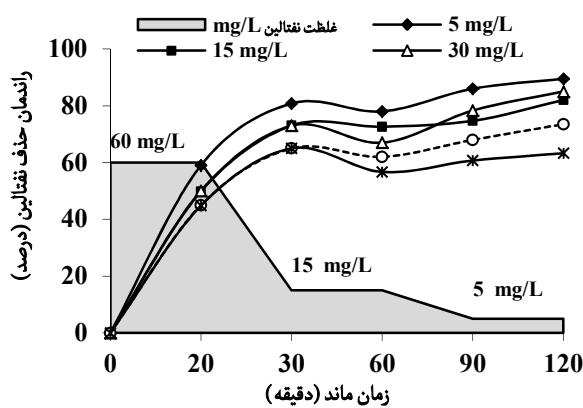
## ۲-۶- آنالیز آماری

پس از انجام آزمایش‌های مختلف، نتایج به دست آمده با استفاده از نرم‌افزار آماری SPSS ۱۴ و اکسل ۲۰۱۰، مقادیر میانگین برای هر پارامتر محاسبه و پس از مقایسه با استانداردها، نمودارهای مربوطه ترسیم شد. با توجه به سنجش مقادیر ورودی و خروجی نفتالین از راکتور نیاز به بررسی اختلاف بین دو متغیر کمی-کمی در ورودی و خروجی بود. ابتدا از آزمون KS برای بررسی نرمال بودن داده‌ها استفاده شد و در صورت نرمال بودن داده‌ها ( $p > 0.05$ ) از آزمون آماری آنووا استفاده شد.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- تأثیر $TiO_2/UV$

در شکل ۳ تأثیر غلظت اولیه نفتالین بر راندمان حذف در زمان‌های ۲۰ تا ۱۲۰ دقیقه و در غلظت ۱ گرم در لیتر دی‌اکسید تیتانیم و pH برابر با ۳ بررسی شده است. در غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر نفتالین و

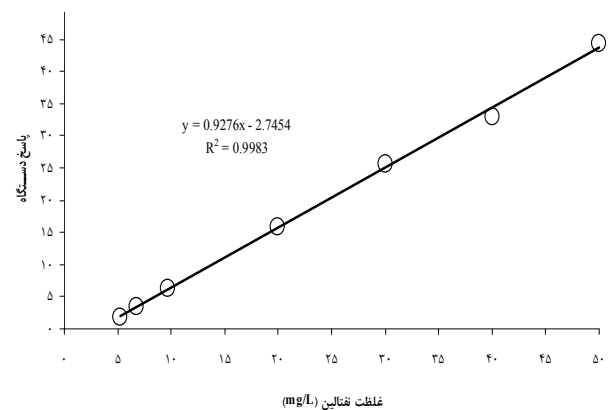


شکل ۳- تأثیر غلظت اولیه نفتالین و زمان ماند، بر راندمان حذف نفتالین (غلظت دی‌اکسید تیتانیم ۱ گرم در لیتر و pH برابر ۳)

راکتور COD مدل DR/5000 محصول شرکت هیچ<sup>۱</sup> و دستگاه اسپکتروفتومتر مدل Aquarius CECIL استفاده شد. دستگاه pH متر هیچ مدل HQ 40d برای تنظیم pH محیط واکنش استفاده شد. به منظور حذف اثر پراکسید هیدروژن روی COD، به محلول ۰/۱ گرم اکسید منگنز به مدت ۱۵ دقیقه قبل از اندازه‌گیری COD افزوده شد. COD با روش موجود در کتاب استاندارد بخش ۵۲۲۰ APHA سنجش شد [۲۴]. برای اندازه‌گیری غلظت پراکسید هیدروژن در محلول از روش تیتراسیون با پرمنگنات پتاسیم استفاده شد. ۲۵۰ میلی‌لیتر نمونه وارد دو بشر شد و به آن ۱۰۰ و ۱۰ میلی‌لیتر اسید سولفوریک ۲ مولار افزوده شد و سپس محلول‌ها با استاندارد پرمنگنات پتاسیم ۰/۰۲ مولار تیترا شد و تتراسیون تا ظهور رنگ صورتی ادامه یافت [۲۵].

## ۲-۵- انحلال نفتالین در آب

در این مطالعه برای افزایش انحلال‌پذیری نفتالین در آب از سورفاکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفونات<sup>۲</sup> در غلظت‌های ۰/۱، ۰/۲ و ۰/۵ گرم در لیتر استفاده شد. حداکثر انحلال‌پذیری نفتالین در غلظت ۵ گرم در لیتر SDS برابر ۴۷۶ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. چون در این مطالعه حداکثر تا غلظت ۹۰ میلی‌گرم در لیتر نفتالین در آب حل شد، از غلظت ۱ گرم در لیتر سورفاکتانت SDS استفاده شد.



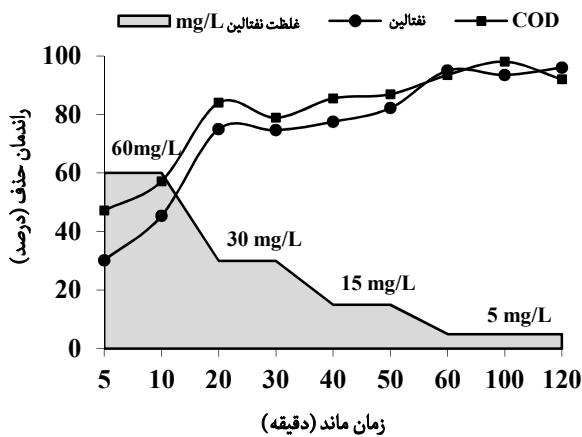
شکل ۲- منحنی کالیبراسیون برای نفتالین در دستگاه اسپکتروفتومتر

در مطالعه‌ای که توسط پاریا برای افزایش انحلال‌پذیری نفتالین در آب صورت پذیرفت، با کمک سورفاکتانت SDS در غلظت ۴۰ میلی‌مولار توانست نفتالین را تا ۲/۵ میلی‌مولار

<sup>1</sup> Hach

<sup>2</sup> Sodium Dodecyle Sulfate (SDS)

میلی‌گرم در لیتر پراکسید هیدروژن به ترتیب ۹۲ تا ۹۵ و ۹۰ تا ۹۴ درصد به دست آمد. در شکل ۴ تأثیر غلظت اولیه نفتالین بر راندمان حذف نفتالین و COD در زمان ماند ۵ تا ۱۲۰ دقیقه دیده می‌شود. بر اساس این شکل در غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر نفتالین راندمان حذف نفتالین به حداکثر ۹۷ درصد و حداقل ۳۰ درصد و COD به حداکثر ۹۸ درصد و حداقل ۴۷ درصد در زمان ماند ۵ تا ۱۲۰ دقیقه رسید. جدول ۳ تأثیر غلظت‌های مختلف  $TiO_2$  در سه زمان ماند ۲۰، ۶۰ و ۱۲۰ دقیقه بر راندمان حذف COD در pH برابر ۳ را نشان می‌دهد.



شکل ۴- تأثیر زمان ماند و غلظت‌های مختلف نفتالین در راندمان حذف نفتالین و COD در pH برابر ۳ و غلظت  $H_2O_2$  برابر ۲۰ میلی‌گرم در لیتر

در شکل ۵ روش‌های مختلف  $H_2O_2/TiO_2/UV$  در حذف نفتالین از محلول با هم مقایسه شده‌اند.

در زمان ماند ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه، راندمان حذف به ترتیب برابر با ۵۹، ۸۰/۵، ۷۸، ۸۶ و ۸۹/۵ درصد بود. در همین شرایط و در غلظت ۰/۵ گرم در لیتر دی‌اکسید تیتانیم راندمان حذف ۴۶/۵، ۵۵، ۶۱/۵، ۷۰ و ۷۵/۵ درصد بود و در غلظت ۲ گرم در لیتر دی‌اکسید تیتانیم راندمان حذف ۶۸/۶، ۷۲، ۷۶/۷ و ۸۰ درصد به دست آمد.

### ۳-۲- تأثیر $H_2O_2/TiO_2/UV$

در جدول ۲ راندمان حذف نفتالین بر حسب درصد و COD توسط روش  $H_2O_2/TiO_2/UV$  آمده است. این جدول به بررسی تأثیر زمان ماند، غلظت‌های مختلف  $H_2O_2$  و  $TiO_2$  در حذف نفتالین و COD می‌پردازد. راندمان حذف نفتالین و COD در زمان ماند ۶۰ دقیقه، pH برابر ۱۰، غلظت ۱ گرم در لیتر  $TiO_2$  و غلظت ۲۰

جدول ۲- تأثیر روش  $H_2O_2/TiO_2/UV$  بر راندمان حذف نفتالین و COD در pH برابر ۳ و در مجاورت دو لامپ UV ۱۵ وات

راندمان حذف (درصد)	AOP		زمان (دقیقه)
	COD	نفتالین	
۷۰-۸۰	۶۸-۵۰	۱۵۰	۲۰
۷۵-۸۵	۷۵-۸۰	۲۰۰	۲۰
۶۵-۷۰	۷۰-۶۰	۴۰۰	۲۰
۹۷/۵	۹۶	۴۰۰	۶۰
۹۳/۵	۹۳	۲۰۰	۶۰
۹۸	۹۷	۴۰۰	۱۲۰
۹۳	۸۱	۲۰۰	۱۲۰

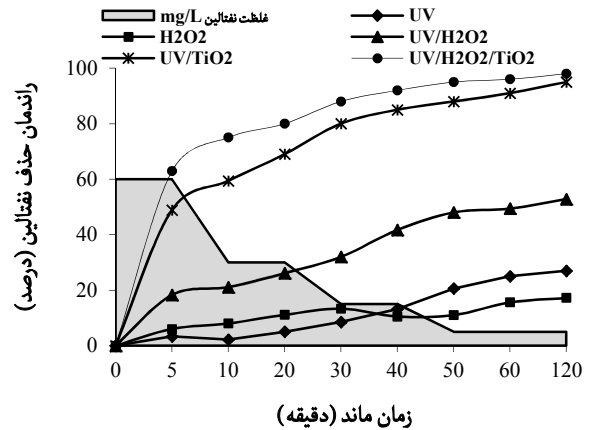
جدول ۳- تأثیر غلظت‌های مختلف  $TiO_2$  در زمان‌های ماند مختلف بر راندمان حذف COD (pH برابر ۳ و به همراه ۲ لامپ UV-C ۱۵ وات)

راندمان حذف COD (درصد)				غلظت $TiO_2$ (گرم در لیتر)	زمان (دقیقه)
غلظت نفتالین (میلی‌گرم در لیتر) ۶۰	غلظت نفتالین (میلی‌گرم در لیتر) ۳۰	غلظت نفتالین (میلی‌گرم در لیتر) ۱۵	غلظت نفتالین (میلی‌گرم در لیتر) ۵		
۴۲/۹	۴۲	۴۵/۴	۵۲	۰/۵	
۴۷/۵	۴۸	۴۹/۸	۶۱/۵	۱	۲۰
۴۴/۲	۴۵/۹	۴۶/۱	۵۸/۵	۲	
۵۱/۸	۵۳/۶	۶۴/۳	۶۶	۰/۵	
۶۲/۵	۵۸/۶	۶۹/۴	۷۵/۵	۱	۶۰
۵۴	۵۴/۶	۶۲/۷	۷۱	۲	
۵۵/۵	۵۹/۶	۷۵/۱	۸۰	۰/۵	
۶۸/۵	۶۹/۵	۸۰/۴	۸۸/۶	۱	۱۲۰
۵۸/۵	۶۵/۴	۷۲/۵	۸۴	۲	

جرم دی اکسید تیتانیم این است که با افزایش سطح کاتالیست در نمونه، میزان بیشتری حفره الکترونی ایجاد و الکترون های آزاد شده رادیکال های هیدروکسیل بیشتری تولید می کنند و افزایش رادیکال های فعال باعث افزایش تجزیه ساختار مولکول نفتالین در نمونه می شود؛ البته با افزایش بیشتر دی اکسید تیتانیم از مقدار ۱ به ۲ گرم در لیتر کاهش محسوسی در راندمان حذف به وجود آمد [۲۹]. در غلظت ۵ میلی گرم در لیتر نفتالین، حداکثر راندمان حذف نفتالین به ۸۰ درصد رسید. افت ۱۰ درصدی راندمان حذف می تواند به دلیل افزایش کدورت محلول و عدم تماس مؤثر بین تابش فرابنفش و سطح کالیست و در نتیجه کاهش تولید رادیکال های اکسند باشد. بنابراین می توان نتیجه گرفت که تحت شرایط آزمایش، بیشترین تأثیر غلظت دی اکسید تیتانیم در غلظت ۱ میلی گرم در لیتر حاصل شده است.

در پژوهشی که توسط آهنو و همکاران در سال ۲۰۰۳ انجام شد، فرایند فوتوکاتالیستی UV/TiO<sub>2</sub> با کاهش غلظت نفتالین بازدهی حذف را افزایش داد. در غلظت ۱۰۰ ppm مقدار حذف نفتالین بعد از ۳ ساعت برابر با ۹۲ درصد بود، در صورتی که در غلظت ۲۵ ppm تقریباً در دو ساعت بازدهی حذف کامل شد. در pH برابر با ۱۱ بیشترین بازدهی حذف نفتالین صورت گرفته و بعد از مدت ۱/۵ ساعت غلظت نفتالین از ۱۰۰ به ۱۰ ppm رسید. درصد حذف نفتالین با استفاده از این روش بالغ بر ۹۰ درصد به دست آمد [۳۰].

پژوهش دیگری توسط لین و همکاران در سال ۲۰۰۷، روی تجزیه اسید هیومیک با استفاده از روش فوتوکاتالیستی UV/TiO<sub>2</sub> انجام شد، که در آن رابطه بین شدت پرتو دهی و میزان اکسیداسیون فوتوکاتالیستی اسید هیومیک بررسی شده است. ولتاژ در تمام آزمایش ها یکسان اما شدت پرتو دهی ۰/۸۷، ۱/۵۸، ۲/۳۷، ۳/۰۱ و ۴/۳۸ میلی وات بر سانتی متر مربع متغیر بود. آزمایش ها در محیط تاریک و pH برابر ۳ انجام شد. نتایج پژوهش آنها نشان داد که افزایش شدت پرتو دهی باعث افزایش میزان تجزیه اسید هیومیک می شود و افزایش کدورت محیط ناشی از افزایش غلظت TiO<sub>2</sub> یا اسیدهای هیومیک از راندمان حذف می کاهد. در این مطالعه، شدت پرتو دهی و غلظت دی اکسید تیتانیم یک رابطه مستقیم و خطی با ثابت واکنش داشت [۳۱]. از سوی دیگر افزایش زمان ماند نیز بر روند تجزیه نفتالین و افزایش راندمان حذف COD تأثیر مثبتی داشت. همان طور که در جدول ۳ مشاهده می شود، در غلظت ۵ میلی گرم در لیتر نفتالین و زمان ماند ۱۲۰ دقیقه، بیشترین راندمان حذف COD، یعنی ۸۹/۵ درصد، در طی فرایند TiO<sub>2</sub>/UV به دست آمد.



شکل ۵- مقایسه روش های مختلف H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV در حذف نفتالین در pH برابر ۳ و غلظت پراکسید هیدروژن برابر ۲۰ میلی گرم در لیتر

### ۳-۳- تأثیر pH بر فرایند H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV در حذف نفتالین

pH محلول یکی از پارامترهای مهم در واکنش های فتوکاتالیزوری است. تأثیر pH اولیه بر تجزیه نفتالین در حضور TiO<sub>2</sub> و در مقادیر pH معادل ۳، ۴، ۵، ۷، ۹، ۱۰ و ۱۲ ارزیابی شد. در جدول ۴ تأثیر pH بر راندمان حذف نفتالین در فرایند H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV بررسی شده است. راندمان حذف H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV در pH های ۳، ۴، ۵، ۷، ۹، ۱۰ و ۱۲، در مدت زمان ۳۰ دقیقه و غلظت ۱۵ میلی گرم در لیتر نفتالین و ۲۰ میلی گرم در لیتر پراکسید هیدروژن، به طور متوسط ۷۴/۶ درصد و میزان تجزیه نفتالین به طور متوسط ۱۰<sup>-۳</sup> × ۱/۰۲ بر دقیقه بود.

### جدول ۴- تأثیر مقادیر pH اولیه محلول در حذف و میزان تجزیه نفتالین

از محیط آبی در فرایند H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV

pH اولیه	pH نهایی	درصد حذف	میزان تجزیه (min <sup>-1</sup> )
۳	۲/۸۸	۹۶/۸	۱۰ <sup>-۳</sup> × ۲/۲۳
۴	۳/۵۰	۸۵/۵	۱۰ <sup>-۳</sup> × ۱/۵۶
۵	۴/۴۴	۸۶/۲	۱۰ <sup>-۳</sup> × ۰/۸۷
۷	۶/۵۸	۷۵/۴	۱۰ <sup>-۳</sup> × ۰/۶۵
۹	۸/۹۵	۶۸/۸	۱۰ <sup>-۳</sup> × ۰/۵۲
۱۰	۹/۸۴	۵۷/۸	۱۰ <sup>-۳</sup> × ۰/۳۸
۱۲	۱۱/۷	۵۲/۵	۱۰ <sup>-۳</sup> × ۰/۱۸

### ۳-۴- تأثیر TiO<sub>2</sub>/UV

با افزایش میزان دی اکسید تیتانیم از ۰/۵ به ۱ گرم در لیتر، راندمان حذف نفتالین تا حداکثر ۸۹/۵ درصد در غلظت ۵ میلی گرم در لیتر نفتالین افزایش یافت. احتمالاً دلیل مهم افزایش راندمان با افزایش

می‌دهد و از طرفی جذب سطحی نفتالین روی سطوح  $TiO_2$  موجب اشغال مکان‌های فعال روی سطح نانوذرات می‌شود و نیز سبب جذب مقداری از انرژی UV توسط مولکول‌های نفتالین می‌شود. این عوامل با کاهش تولید رادیکال هیدروکسیل همراه هستند. بنابراین افزایش غلظت نفتالین، راندمان حذف فتوکاتالیزور  $TiO_2$  کاهش می‌یابد. همان‌گونه که در شکل ۵ دیده می‌شود در کمترین غلظت مورد استفاده، یعنی غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر نفتالین، بیشترین راندمان حذف به دست آمد. به طوری که در زمان ماند ۵ تا ۱۲۰ دقیقه و غلظت‌های نفتالین ۵، ۱۵، ۳۰، ۶۰ و ۹۰ میلی‌گرم در لیتر، به ترتیب راندمان‌های حذف ۹۶، ۹۲، ۸۸، ۸۰، ۷۵ و ۶۳ درصد در فرایند  $UV/H_2O_2/TiO_2$  حاصل شد. عموماً انتظار می‌رود که میزان تجزیه نفتالین با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن افزایش یابد. این امر به دلیل تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل است. با این حال نتایج مطالعه نشان داد که افزایش غلظت پراکسید هیدروژن از مقدار ۲۰ میلی‌گرم در لیتر به بالا نمی‌تواند موجب حذف بیشتر نفتالین شود. این به دلیل تجزیه همزمان پراکسید هیدروژن به اکسیژن و آب و ترکیب مجدد رادیکال‌های هیدروکسیل با یکدیگر در غلظت‌های بالاتر پراکسید هیدروژن است [۳۳]. به علاوه رادیکال‌های هیدروکسیل با پراکسید هیدروژن واکنش می‌دهند و منجر به حذف رادیکال هیدروکسیل از محیط می‌شوند. بنابراین غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر پراکسید هیدروژن در تمامی آزمایش‌ها ثابت در نظر گرفته شد.

در مطالعه‌ای که توسط چیاو و همکاران در سال ۲۰۰۸، روی تجزیه فنل با فرایند فتوکاتالیستی  $UV/TiO_2$  انجام گرفت، در غلظت ۱ گرم در لیتر از کاتالیزور  $TiO_2$  تحت تابش UV بیشترین راندمان حذف به دست آمد و ترکیب  $H_2O_2/TiO_2/UV$  توانست نفتالین را تا ۹۴ درصد کاهش دهد [۳۴]. سایر مطالعات مشابه نتایج کار را تأیید می‌نمایند [۳۵ و ۳۶].

### ۳-۶- تأثیر pH بر فرایند $H_2O_2/TiO_2/UV$ در حذف نفتالین

با توجه به اینکه مقادیر تجزیه پراکسید هیدروژن و COD از سینتیک درجه اول پیروی می‌کند، می‌توان میزان تجزیه نفتالین را طی زمان به دست آورد. در جدول ۴ علاوه بر راندمان حذف، میزان تجزیه نیز آمده است. سینتیک واکنش از درجه اول و به صورت زیر است

$$\ln(c_t/c_0) = kt + y$$

که در این رابطه

y ثابت است، t زمان واکنش بر حسب دقیقه، k ثابت سرعت

در مطالعه‌ای توسط مورای و همکاران در سال ۲۰۰۷، در تجزیه ترکیب آلی فرمالدهید توسط  $UV/TiO_2$  مشاهده شد که با افزایش زمان ماند، راندمان حذف فرایند  $UV/TiO_2$  افزایش می‌یابد، به طوری که در زمان ماند ۶۰ ثانیه، راندمان حذف ۳۳/۳ درصد و در زمان ماند ۳۰۰ ثانیه، ۹۶/۲ درصد رسید [۳۲]. هرچند آزاد شدن الکترون پر انرژی در طی فرایند فتوکاتالیستی  $TiO_2$  در کسری از ثانیه انجام می‌شود، اما تشکیل مؤثر رادیکال‌های هیدروکسیل و نیز تأثیر افزایش نور UV بر آن، نیاز به گذشت زمان دارد [۳۳]. همچنین تجزیه ملکول حلقوی نفتالین در زمان با تولید هرچه بیشتر رادیکال‌های هیدروکسیل بهبود می‌یابد، بنابراین افزایش زمان ماند بر راندمان حذف می‌افزاید [۳۲].

### ۳-۵- تأثیر $H_2O_2/TiO_2/UV$

راندمان حذف نفتالین و COD در زمان ماند ۶۰ دقیقه، pH برابر ۱۰ و غلظت ۱ گرم در لیتر  $TiO_2$  و غلظت ۲۰ میلی‌گرم در لیتر پراکسید هیدروژن به ترتیب ۹۲ تا ۹۵ درصد و ۹۰ تا ۹۴ درصد به دست آمد. در شکل ۴ تأثیر غلظت اولیه نفتالین بر راندمان حذف نفتالین و COD در زمان ماند ۵ تا ۱۲۰ دقیقه دیده می‌شود. بر اساس این شکل در غلظت ۵ میلی‌گرم در لیتر نفتالین، راندمان حذف به حداکثر ۹۷ و حداقل ۳۰ درصد و COD به حداکثر ۹۸ و حداقل ۴۷ درصد، در زمان ماند ۵ تا ۱۲۰ دقیقه رسیده است. همان‌طور که در شکل ۵ دیده می‌شود، با کاهش غلظت نفتالین، راندمان حذف در تمام روش‌ها افزوده می‌شود. وقتی غلظت نفتالین از ۵ به ۶۰ میلی‌گرم در لیتر افزوده شد، راندمان حذف نفتالین از ۹۸ به ۶۳ درصد در فرایند  $UV/H_2O_2/TiO_2$  و از ۹۵ به ۴۹ درصد در روش  $UV/TiO_2$  و از ۵۳ به ۱۸ درصد در طی فرایند  $UV/H_2O_2$  کاهش یافت. مقادیر حداقل و حداکثر راندمان حذف نفتالین در به‌کارگیری پراکسید هیدروژن به تنهایی به ترتیب برابر با ۶ و ۱۷ درصد و برای UV ۲۷ و ۲/۵ درصد به دست آمد.

شکل ۵ نشان می‌دهد که تجزیه نفتالین در فرایند  $UV/H_2O_2$  نسبت به دو فرایند  $UV/H_2O_2/TiO_2$  و  $UV/TiO_2$  کمتر است. بنابراین حضور  $TiO_2$  به عنوان کاتالیست می‌تواند راندمان تجزیه نفتالین را به شدت افزایش دهد. تجزیه بیشتر نفتالین در فرایند  $UV/H_2O_2/TiO_2$  حاکی از تأثیر هم‌افزایی پراکسید هیدروژن روی فرایند  $UV/TiO_2$  است [۳۴]. به طوری که این فرایند توانست راندمان حذف نفتالین را به ۹۸ درصد در زمان ماند ۱۲۰ دقیقه برساند. همچنین این شکل افزایش راندمان حذف تمامی فرایندها را با افزایش زمان ماند نشان می‌دهد. از سوی دیگر، افزایش غلظت نفتالین هم با افزایش کدورت محلول، میزان نفوذ نور UV را کاهش

<sup>1</sup> Self-Decomposition

تصفیه ترکیب سولفامتوکسازول<sup>۲</sup> توسط UV و بررسی تأثیر pH، نشان داد که افزایش pH از ۵ به ۷ می‌تواند سبب کاهش سرعت تجزیه سولفامتوکسازول شود [۳۹]. بر این اساس حذف نفتالین در محیط اسیدی بیشتر است. دلیل این امر تشکیل ساده تر و بهتر رادیکال هیدروکسیل در شرایط اسیدی است. در pH قلیایی به دلیل اختلاف بار سطحی مولکول‌های نفتالین و ذرات TiO<sub>2</sub>، امکان جذب سطحی افزایش می‌یابد و مقادیری از حذف نفتالین به جذب سطحی مرتبط می‌شود. بنابراین تغییرات غلظت نفتالین در pH اسیدی می‌تواند ناشی از این امر باشد. با گذشت زمان تأثیر رادیکال هیدروکسیل که در محیط اسیدی بهتر تشکیل می‌شود، راندمان حذف را به دلیل اثر اکسندگی ایجاد حفره الکترونی افزایش می‌دهد [۴۰، ۴۱ و ۴۲].

### ۷-۳- آنالیز آماری

خلاصه‌ای از نتایج آنالیز آماری در جدول ۵ آمده است. آنالیز آماری آنوا<sup>۳</sup> با مقادیر معنی‌داری کمتر از ۰/۰۵ نشان می‌دهد که تجزیه نفتالین و COD به طور معنی‌داری به غلظت نفتالین، زمان ماند و نوع فرایند بستگی دارد.

جدول ۵- آنالیز آنوا برای اکسیداسیون غلظت‌های مختلف نفتالین.

زمان‌های ماند، غلظت پراکسید هیدروژن و فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

پارامترها	تعداد گروه‌ها	F	P-value	F crit
غلظت نفتالین	۶	۰/۰۸۶	۰/۰۲۴	۳/۲۸۴
زمان ماند	۶	۳/۱۶۲	۰/۰۱۲	۲/۳۲۴
فرایند UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۹	۳/۸۷	۰/۰۲۸	۳/۹۶۰
فرایند TiO <sub>2</sub> /UV	۹	۲/۸۷۲	۰/۰۲۰	۲/۶۹۵
فرایند H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> /UV	۹	۳/۵۹	۰/۰۰۱	۴/۶۸۷

همان‌گونه که از نتایج آنالیز آماری پیداست، افزایش غلظت‌های نفتالین تأثیر مطلوبی در فرایند H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV دارد. به طوری که افزایش غلظت نفتالین به کاهش راندمان حذف منجر می‌شود. فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> با مقدار P-value برابر ۰/۰۲۸ و فرایند TiO<sub>2</sub>/UV با مقدار P-value برابر ۰/۰۲۰ نتایج معنی‌داری در حذف نفتالین از محیط آبی داشتند؛ اما فرایند H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV با مقدار P-value برابر ۰/۰۰۱ نسبت به سایر فرایندها نتایج بهتری داشت.

واکنش بر حسب یک بر دقیقه و c<sub>0</sub> و c<sub>t</sub> غلظت اولیه نفتالین و غلظت پس از انجام واکنش بر حسب میلی‌گرم در زمان t = 0 و t = t است [۳۷]. مقدار K حاصل از تجزیه نفتالین برابر ۲/۲۳ × ۱۰<sup>-۳</sup> تا ۰/۱۸ × ۱۰<sup>-۳</sup> min<sup>-۱</sup> در مقدار pH برابر ۳ و ۱۲ و در زمان ماند ۳۰ دقیقه است؛ یعنی در pHهای کمتر، سرعت واکنش‌ها بیشتر است. همان‌طور که در جدول ۲ دیده می‌شود، با کاهش pH محلول و افزایش زمان تجزیه نفتالین، شرایط اسیدی در محیط حاکم می‌شود که بیانگر تجمع ترکیبات اسیدی حد واسط در طی فرایند UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> است. به طوری که کمترین میزان حذف (با مقدار ثابت پراکسید هیدروژن اضافه شده) در pH قلیایی یعنی pH برابر ۱۰ تا ۱۲ رخ داده که نشان دهنده بیشترین میزان غلظت نفتالین خروجی در این pH است. در pH اسیدی راندمان حذف نفتالین به ۹۶/۸ درصد رسید. بنابراین به این pH به عنوان معیاری در حذف مواد آلی توسط پراکسید هیدروژن توجه شد. میزان تجزیه نفتالین با کاهش pH افزایش یافت و بیشترین راندمان حذف نفتالین در pH ۳ به دست آمد. نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که میزان تجزیه نفتالین به شدت به مقدار pH محلول بستگی دارد. این امر ممکن است به دلیل تغییر ساختاری ملکول در شرایط مختلف و تأثیر ترکیبات اکسندگی باشد. تفسیر اثر pH در فرایند فتوکاتالیستی بسیار دشوار است؛ زیرا pH دارای اثرات چندگانه است: از یک طرف روی سطوح نیمه هادی TiO<sub>2</sub> اثر می‌گذارد و از سوی دیگر بر حلالیت ملکول‌ها، سوبسترا و تشکیل رادیکال باردار مؤثر است. در حالت یونیزاسیون، سطح فتوکاتالیست تحت شرایط اسیدی و قلیایی می‌تواند بر طبق روابط زیر پروتون بگیرد یا از دست دهد



نقطه صفر بار سطحی<sup>۱</sup> ملکول TiO<sub>2</sub> در pH برابر ۶/۲۵ گزارش شده است. بنابراین سطح TiO<sub>2</sub> در حالت اسیدی متوسط دارای بار مثبت خواهد بود و در شرایط قلیایی متوسط یعنی pH بزرگ‌تر از ۶/۲۵، بار سطحی ذرات TiO<sub>2</sub> منفی خواهد بود [۳۸]. میزان جذب نفتالین توسط فتوکاتالیست TiO<sub>2</sub> در شرایط تاریکی به مدت ۲۴ ساعت در pHهای مختلف بررسی شد. آنالیز نمونه‌ها پس از سانتریفیوژ نشان داد که هیچ تغییر غلظتی در مقادیر نفتالین وجود نداشت و TiO<sub>2</sub> قدرت جذب نفتالین را ندارد. مطالعه انجام شده توسط آویسار و همکاران در سال ۲۰۱۰، در رابطه با

<sup>2</sup> Sulfamethoxazole

<sup>3</sup> ANOVA

<sup>1</sup> Point of Zero Charge (PZC)



## ۴- نتیجه گیری

آهن در آب موجب جذب تابش پرتو UV و نهایتاً موجب عدم تأثیر بسزای پراکسید هیدروژن موجود در طی فرایند فتوکاتالیزوری می شود.

روش  $H_2O_2/TiO_2/UV$  از لحاظ محیط زیستی مطلوب است و سهولت در کاربرد از مزیت های آن است. این روش همچنین در تخریب مواد شیمیایی مضر به خوبی عمل می کند و رنگ موجود در فاضلاب را نیز کاهش می دهد؛ اما هزینه های بالای آن می تواند به عنوان یک عامل بازدارنده تلقی شود. پیچیدگی راه اندازی و هزینه های جانبی تصفیه از عیوب این روش به شمار می رود. در این روش شدت نور ماوراء بنفش، مقدار پراکسید هیدروژن، pH و ساختار ماده رنگی، عوامل مؤثر در حذف نفتالین به حساب می آیند. پرتو فرابنفش نقش مهمی در فرایند اکسیداسیون فتوشیمیایی دارد. افزایش شدت نور ماوراء بنفش موجب افزایش غلظت رادیکال هیدروکسیل می شود و در نتیجه سرعت حذف را افزایش می دهد.

در پایان با توجه به نتایج حاصل از پژوهش که نشان دهنده کارایی مؤثر فرایند  $H_2O_2/TiO_2/UV$  در کاهش نفتالین است، پیشنهاد می شود برای حذف و یا افزایش تجزیه پذیری ترکیبات آلی چندحلقوی و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی و در مقیاس واقعی، همچنین شناسایی ترکیبات قطبی احتمالی ناشی از انجام واکنش، کارایی فرایند تلفیقی این روش همراه با فرایند تصفیه بیولوژیکی بررسی شود.

## ۵- قدردانی

این مقاله حاصل طرح پژوهشی مصوب دانشگاه علوم پزشکی اراک با کد ۸۲۹ است. به این وسیله نویسندگان از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه برای حمایت مالی پروژه و تمامی کسانی که بدون همکاری ایشان انجام این پژوهش میسر نبود، به ویژه تمامی اساتید محترم دانشکده بهداشت، مدیر گروه مهندسی بهداشت محیط، مسئول آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب و آزمایشگاه بهداشت حرفه ای، تشکر و قدردانی می کنند.

استفاده از فرایند فتوکاتالیزوری  $H_2O_2/TiO_2/UV$  می تواند به طور مؤثری موجب تجزیه نفتالین شود. علاوه بر این ترکیبات گیرنده الکترون نظیر پراکسید هیدروژن می توانند میزان تجزیه نفتالین را بهبود بخشند. مشاهدات حاصل از این پژوهش ها به وضوح نشان می دهد که انتخاب پارامترهای بهینه برای دستیابی به بیشترین میزان تجزیه بسیار اهمیت دارد. بنابراین قبل از کاربرد عملی این روش، به دست آوردن پارامترهای بهینه مقیاس آزمایشگاهی ضروری است.

اشعه UV در ایجاد رادیکال های هیدروکسیل از پراکسید هیدروژن نیز نقش دارد و این رادیکال ها به علت دارا بودن پتانسیل اکسندگی بیشتر نسبت به پراکسید هیدروژن، مواد موجود در فاضلاب را به آسانی اکسید می کنند. فرایند  $H_2O_2/TiO_2/UV$  می تواند نفتالین را بیشتر از فرایندهای  $UV/H_2O_2$  و  $UV/TiO_2$  در شرایط آزمایشگاهی تجزیه نماید. راندمان حذف فرایند  $H_2O_2/TiO_2/UV$  تحت تأثیر غلظت اولیه نفتالین، زمان ماند و pH محیط است. در غلظت بین ۵ تا ۶۰ میلی گرم در لیتر نفتالین، راندمان حذف نفتالین در فرایند  $H_2O_2/TiO_2/UV$  بین ۶۳ تا ۹۸ درصد در pH برابر ۳ به دست آمد. همچنین با افزایش زمان ماند، بر راندمان حذف نفتالین افزوده شد. به علاوه تأثیر pH های مختلف نشان داد که pH برابر ۳ دارای بیشترین راندمان، یعنی ۹۶/۸ درصد و بیشترین سرعت تجزیه، یعنی  $10^{-3} \times 2/23$  بر دقیقه نسبت به سایر pH ها است. همچنین به دلیل تولید متابولیت های اسیدی در فرایند، pH ثانویه محلول کمتر از pH اولیه خواهد بود.

وجود ترکیبات آهن در غلظت ۷/۷ میلی گرم در لیتر در آب های زیرزمینی، ممکن است منجر به بهبود راندمان حذف نفتالین در آب های آلوده توسط واکنش شبه فنتون شود. حتی در خاک های آلوده به نفتالین نیز واکنش  $UV/H_2O_2$  به دلیل همراهی کاتیون های آهن و مس طبیعی موجود در خاک، موجب افزایش راندمان حذف می شود؛ اما باید در کاربردهای عملی توجه داشت که وجود ترکیبات

## ۶- مراجع

- Pacheco, M., and Santos, M. (2002). "Naphthalene and beta-naphthoflavone effects on *Anguilla anguilla* L. hepatic metabolism and erythrocytic nuclear abnormalities." *J. of Environment International*, 28(4), 285-293.
- Cheng, K.Y., and Wong, J.W. (2006). "Combined effect of nonionic surfactant Tween 80 and DOM on the behaviors of PAHs in soil-water system." *J. of Chemosphere*, 62(11), 1907-1916.
- Mattorano, D.A., Kupper, L.L., and Nylander-French, L.A. (2004). "Estimating dermal exposure to jet fuel (naphthalene) using adhesive tape strip samples." *J. of Annals of Occupational Hygiene*, 48(2), 139-146.
- Sandrin, T.R., and Maier, R.M. (2002). "Effect of pH on cadmium toxicity, speciation, and accumulation during naphthalene biodegradation." *J. of Environmental Toxicology and Chemistry*, 21(10), 2075-2079.

5. El-Masri, H., Mumtaz, M., Todd, G.D., McClure, P., Marable, B., and Singh, M. (2005). "Toxicological Profile for Naphthalene, 1-methylnaphthalene, and 2-methylnaphthalene." Agency for Toxic Substances and Disease Registry, U.S. Department of Health and Human Services, USA.
6. Ania, C.O., Cabal, B., Pevida, C., Arenillas, A., Parra, J.B., Rubiera, F., and Pic, J.J. (2007). "Removal of naphthalene from aqueous solution on chemically modified activated carbons." *J. of Water Research*, 41(2), 333-340.
7. El-Hadj, T.B., Dosta, J., Marquez-Serrano, R., and Mata-Alvarez, J. (2007). "Effect of ultrasound pretreatment in mesophilic and thermophilic anaerobic digestion with emphasis on naphthalene and pyrene removal." *J. of Water Research (Oxford)*, 41(1), 87-94.
8. Rockne, K.J., and Strand, S.E. (2001). "Anaerobic biodegradation of naphthalene, phenanthrene, and biphenyl by a denitrifying enrichment culture." *J. of Water Research*, 35(1), 291-299.
9. Garcia, T., Solsona, B., and Taylor, S.H. (2006). "Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts." *J. of Applied Catalysis B: Environmental*, 66(1), 92-99.
10. Bampenrat, A., Meeyoo, V., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., and Rirksomboon, T. (2008). "Catalytic oxidation of naphthalene over CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts." *J. of Catalysis Communications*, 9(14), 2349-2352.
11. Psillakis, E., Goula, G., Kalogerakis, N., and Mantzavinos, D. (2004). "Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous solutions by ultrasonic irradiation." *J. of Hazardous Materials*, 108(1), 95-102.
12. Rivas, F.J. (2006). "Polycyclic aromatic hydrocarbons sorbed on soils: a short review of chemical oxidation based treatments." *J. of Hazardous Materials*, 138(2), 234-251.
13. An, Y-J., and Carraway, E.R. (2002). "PAH degradation by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in perfluorinated surfactant solutions." *J. of Water Research*, 36(1), 309-14.
14. Ghicov, A., and Schmuki, P. (2009). "Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO<sub>2</sub> nanotubes and other self-aligned MOx structures." *J. of Chemical Communications*, 20, 2791-2808.
15. Abu-Hassan, M.A., Mantzavinos, D., and Metcalfe, I.S. (2005). "Wet air oxidation and ultrasound for the removal of linear alkylbenzene sulfonates from wastewater: the beneficial role of catalysis." *J. of Topics in Catalysis*, 33(1), 141-8.
16. Thiruvengatchari, R., and Vigneswaran, S. (2008). "Moon IS. A review on UV/TiO<sub>2</sub> photocatalytic oxidation process (Journal Review)." *Korean J. of Chemical Engineering*, 25(1), 64-72.
17. Kumar, S.G., and Devi, L.G. (2011). "Review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics." *J. of Physical Chemistry A*, 115(46), 13211-13241.
18. Samarghandi, M., Nouri, J., Mesdaghinia, A., Mahvi, A., Nasserli, S., and Vaezi, F. (2007). "Efficiency removal of phenol, lead and cadmium by means of UV/TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes." *Int. J. of Environ Sci. Tech.*, 4(1), 19-25.
19. Mahmoodi, N.M., Arami, M., Limaee, N.Y., and Tabrizi, N.S. (2005). "Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst." *J. of Chemical Engineering*, 112(1), 191-196.
20. Qourzal, S., Barka, N., Tamimi, M., Assabbane, A., Nounah, A., Ihlal, A., and Ait-Ichou, Y. (2009). "Sol-gel synthesis of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> photocatalyst for β-naphthol photodegradation." *J. of Materials Science and Engineering*, 29(5), 1616-1620.
21. Zhang, L., Li, P., Gong, Z., and Li, X. (2008). "Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO<sub>2</sub> under UV light." *J. of Hazardous Materials*, 158(2), 478-484.
22. Cesur, H., and Bati, B. (2002). "Solid-phase extraction of copper with Lead 4-benzylpiperidinedithiocarbamate on microcrystalline naphthalene and its spectrophotometric determination." *Turkish J. of Chemistry*, 26(4), 599-606.
23. Goel, R.K., Flora, J.R., and Ferry, J. (2003). "Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration." *J. of Water Research*, 37(4), 891-901.

24. APHA, WEF., (2005). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation. USA.
25. Cornish, B.J., Lawton, L.A., and Robertson, P.K. (2000). "Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-LR using titanium dioxide." *J. of Applied Catalysis B: Environmental*, 25(1), 59-67.
26. Paria, S., and Yuet, P.K. (2006). "Solubilization of naphthalene by pure and mixed surfactants." *J. of Industrial and Engineering Chemistry Research*, 45(10), 3552-3558.
27. Vipulanandan, C., and Ren, X. (2000). "Enhanced solubility and biodegradation of naphthalene with biosurfactant." *J. of Environmental Engineering*, 126(7), 629-634.
28. Zhu, L., and Feng, S. (2003). "Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nonionic surfactants." *J. of Chemosphere*, 53(5), 459-467.
29. Sheoran, M., and Verma, A. (2008). "Advanced oxidation processes for the degradation of pesticides." <<<http://hdl.handle.net/10266/689>>> (May 2014)
30. Ohno, T., Tokieda, K., Higashida, S., and Matsumura, M. (2003). "Synergism between rutile and anatase TiO<sub>2</sub> particles in photocatalytic oxidation of naphthalene." *J. of Applied Catalysis A: General*, 244(2), 383-391.
31. Lin, C., and Lin, K.S. (2007). "Photocatalytic oxidation of toxic organohalides with TiO<sub>2</sub>/UV: The effects of humic substances and organic mixtures." *J. of Chemosphere*, 66(10), 1872-1877.
32. Murray, C.A., Goslan, E.H., and Parsons, S.A. (2007). "TiO<sub>2</sub>/UV: Single stage drinking water treatment for NOM removal." *J. of Environmental Engineering and Science*, 6(3), 311-317.
33. Qi, H., Sun, D.Z., and Chi, G.Q. (2007). "Formaldehyde degradation by UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> process using continuous flow mode." *J. of Environmental Sciences*, 19(9), 1136-40.
34. Chiou, C.H., Wu, C.Y., and Juang, R.S. (2008). "Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO<sub>2</sub> process." *Chemical Engineering Journal*, 139(2), 322-329.
35. Chu, W., and Wong, C. (2004). "The photocatalytic degradation of dicamba in TiO<sub>2</sub> suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations." *J. of Water Research*, 38(4), 1037-1043.
36. Bertelli, M., and Selli, E. (2006). "Reaction paths and efficiency of photocatalysis on TiO<sub>2</sub> and of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photolysis in the degradation of 2-chlorophenol." *J. of Hazardous Materials*, 138(2), 46-52.
37. Tong, S-p., Xie D-m, Wei, H., and Liu, W-p. (2005). "Degradation of sulfosalicylic acid by O<sub>3</sub>/UV, O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/UV, and O<sub>3</sub>/VO/TiO<sub>2</sub>: A comparative study." *J. of Ozone: Science and Engineering*, 27(3), 233-238.
38. Muruganandham, M., and Swaminathan, M. (2006). "Advanced oxidative decolourisation of reactive yellow 14azo dye by UV/TiO<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> processes: A comparative study." *J. of Separation and Purification Technology*, 48(3), 297-303.
39. Yang, H.G., Sun, C.H., Qiao, S.Z., Zou, J., Liu, G., Smith, S.C., Cheng, H.M., and Lu, G.Q. (2008). "Anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with a large percentage of reactive facets." *J. of Nature*, 453(7195), 638-641.
40. Avisar, D., Lester, Y., and Mamane, H. (2010). "pH induced polychromatic UV treatment for the removal of a mixture of SMX, OTC and CIP from water." *J. of Hazardous Materials*, 175(1), 1068-1074.
41. Rincon, A-G., and Pulgarin, C. (2004). "Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO<sub>2</sub>-implications in solar water disinfection." *J. of Applied Catalysis B-Environmental*, 51(4), 283-302.
42. Pettibone, J.M., Cwiertny, D.M., and Scherer, M., (2008). "GrassianVH. Adsorption of organic acids on TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Effects of pH, nanoparticle size, and nanoparticle aggregation." *J. of Langmuir*, 24(13), 6659-6667.