

## حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل از محیط‌های آبی با استفاده توام از فرایند فتوکاتالیستی UV-LED/TiO<sub>2</sub>

سوننا چاوشی<sup>۱</sup>، قربان عسگری<sup>۲</sup>، عبدالمطلب صیدمحمدی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران  
۲- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران  
۳- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران  
(نویسنده مسئول) sidmohammadi@umsha.ac.ir

(دریافت ۹۵/۲/۲۵ پذیرش ۹۵/۵/۳۱)

### چکیده

۲ و ۴ دی کلروفنل یکی از فراوان‌ترین و رایج‌ترین آلاینده‌هایی است که به‌طور گسترده در پساب صنایع مختلف یافت می‌شود. میزان تجزیه این آلاینده قبل از تخلیه فاضلاب به آب‌های پذیرنده اثرات متفاوتی بر سلامت و محیط زیست دارد. از این رو در این پژوهش حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل از محیط‌های آبی با استفاده از فرایند UV-LED/TiO<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه تجربی، حذف ۴ دی کلروفنل با استفاده از اشعه ماوراء بنفش LED در حضور TiO<sub>2</sub> در یک راکتور با مقیاس آزمایشگاهی بررسی شد. تأثیر پارامترهای بهره‌برداری از جمله pH محلول، در بازه ۳ تا ۱۱، غلظت اولیه ۲ دی کلروفنل ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر، غلظت TiO<sub>2</sub> ۰/۰۰۳ تا ۰/۰۲۵ مول بر لیتر و تأثیر شدت یونی بررسی شد. غلظت نهایی ماده آلی با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتری DR 5000 در طول موج ۵۰۰ نانومتر تعیین شد. نتایج این پژوهش نشان داد که حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل تحت تأثیر پارامترهای مختلف بهره‌برداری بوده و بیشترین کارایی حذف در pH برابر ۳ با اضافه کردن ۰/۰۱۲ مول در لیتر دی اکسید تیتانیوم و در غلظت اولیه ۵۰ میلی‌گرم در لیتر ماده آلی و به میزان ۹۵/۸۲ درصد به‌دست آمد. در استفاده مجزا از UV-LED و TiO<sub>2</sub> کارایی حذف به ترتیب ۳۲/۱۱ و ۳۶/۵۶ درصد بود. همچنین، حداکثر کارایی حذف COD در شرایط بهینه بهره‌برداری ۷۱/۵ درصد به‌دست آمد و نتایج بیانگر عدم تأثیر گذاری به تغییرات شدت یونی در حذف ماده آلی بود. نتایج این پژوهش نشان داد که فرایند ترکیبی UV-LED/TiO<sub>2</sub> در شرایط بهینه بهره‌برداری، امکان استفاده به‌عنوان یک فناوری نوظهور به‌منظور تصفیه فاضلاب‌های صنعتی حاوی ۲ و ۴ دی کلروفنل را دارد.

**واژه‌های کلیدی:** UV-LED، TiO<sub>2</sub>، ۲ و ۴ دی کلروفنل، محیط‌های آبی

### ۱- مقدمه

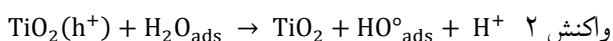
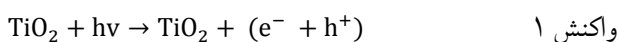
۲ و ۴ دی کلروفنل یک ترکیب آروماتیک کلرینه در میان طیف وسیعی از ترکیبات گروه کلروفنل است که به مقدار زیادی در ساخت آفت‌کش‌ها و علف‌کش‌ها، صنایع تولید رزین و پلاستیک، رنگ، داروسازی، پالایشگاه‌های نفت، صنایع پتروشیمی، معادن زغال سنگ، صنایع فولاد، آلومینیوم و سرب، منسوجات مصنوعی و چرم‌سازی مورد استفاده قرار می‌گیرد (Wang et al. 2007). فرمول شیمیایی این ترکیب C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCl<sub>2</sub> و یک هیدروکربن حلقوی است که در حالت خالص بی‌رنگ و به‌صورت کریستال‌های جامد است. وزن مولکولی آن ۱۶۳، نقطه ذوب و جوش ۴۵ و ۲۱۰ درجه سلسیوس و دانسیته ۱/۳ کیلوگرم بر مترمکعب می‌باشد (CR Company 1920). کلروفنل‌ها از جمله ۲ و ۴ دی کلروفنل عمدتاً از طریق پوست و

وجود ترکیبات آلی مقاوم به تجزیه بیولوژیکی موجود در صنایع مختلف شیمیایی، یکی از مهم‌ترین چالش‌های زیست محیطی قرن حاضر است. حضور چنین ترکیباتی در محیط و ورود آن به منابع آبی موجب تغییرات چشم‌گیر در کیفیت شیمیایی و فیزیکی این منابع پراهمیت آبی می‌شود و در برخی موارد امکان استفاده از آن را غیر ممکن می‌سازد. (Asgari et al. 2013; Sidmohammadi et al. 2010) به‌عنوان مثال فنل و مشتقات آن نظیر کلروفنل‌ها در فرمولاسیون‌های مختلف به‌عنوان مواد نگهدارنده، علف‌کش‌های خاص مانند ۲ و ۴ دی کلروفنل یا ۴ کلرو ۲ متیل فنوکسی اسیداستیک، باکتری‌کش‌ها و حلال‌ها استفاده می‌شود (Rahmani & Enayati 2006).

که در آن مواد آلی تحت تأثیر تابش اشعه UV و در حضور دی اکسیدهای فلزی تجزیه می‌شوند (Close et al. 2006). در اغلب فرایندهای فوتوکاتالیستی از لامپ‌های بخار جیوه به‌عنوان منبع تابش اشعه UV استفاده می‌شود. اندازه بزرگ، مقاومت کم به شوک و حساسیت بالا نسبت به تغییرات دمایی و آلاینده‌های این لامپ‌ها برای محیط زیست از معایب آنها به‌شمار می‌آید (Litter 2005; Taghipour 2014).

از این رو در مطالعات اخیر استفاده از لامپ‌های LED<sup>۱</sup> به‌عنوان جایگزین لامپ‌های بخار جیوه مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. لامپ‌های LED دیوهای نورافشان دستگاه‌های نیمه هادی هستند. نور از یک طول موج نزدیک به طول موج UVA&B منتشر می‌شود و می‌توان آنها را به‌منظور تولید اشعه UV یا به‌عنوان ضد باکتری در طول موج‌های اشعه فرابنفش مورد استفاده قرار داد (Close et al. 2006). لامپ‌های مذکور در مقایسه با لامپ‌های جیوه‌ای مولد اشعه فرابنفش نه تنها در تبدیل الکتروسیسته به نور مؤثرتر عمل می‌کنند، بلکه ابعاد کوچکتری دارند، در برابر شوک‌های فیزیکی مقاوم‌اند، نیمه عمر طولانی دارند و باعث صرفه‌جویی در مصرف برق نیز می‌شوند (Litter 2005; Chen et al. 2007; Dume 2006).

یکی از روش‌های مختلف فرایند اکسیداسیون پیشرفته استفاده از فتوکاتالیست‌های ناهمگون است که طی آن از مواد نیمه هادی نظیر دی اکسید تیتانیم و اکسید روی استفاده می‌شود. در حین استفاده از دی اکسید تیتانیم به‌عنوان رایج‌ترین ماده مورد استفاده در فرایندهای فتوکاتالیستی جذب فوتون‌ها با انرژی بالا منجر به انتقال یک الکترون و تولید همزمان حفره‌هایی در باند ظرفیت می‌شود که پتانسیل اکسیداسیون بسیار بالایی دارند. الکترون‌های تشکیل شده می‌توانند با مولکول اکسیژن جذب شده واکنش داده و آن را به رادیکال سوپراکسید احیا کنند که به نوبه خود برای تشکیل رادیکال‌های پراکسید، با پروتون واکنش می‌دهند (واکنش‌های ۱ تا ۵) (Homem & Santos 2011).



تنفس وارد بدن شده و اثرات بهداشتی نظیر تحریک مخاط و سوزش و سوختگی پوستی، تأثیر بر کبد، کلیه، ریه و سیستم عروقی، خستگی، بی‌قراری، ضعف عضلانی، تهوع، کما و نهایتاً مرگ را برجای می‌گذارد (Li et al. 2009; Eker & Kargi 2008).

این ترکیبات توسط آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا به‌عنوان آلاینده‌های اولویت‌دار شناخته شده‌اند (Safari et al. 2015).

مقدار حداکثر غلظت قابل قبول استاندارد آن در آب‌های آشامیدنی ۰/۹ میلی‌گرم در لیتر و مقدار آن در پساب کارخانجات صنعتی محتوی ۲ و ۴ دی کلروفنل متفاوت و از ۱۱/۴ تا ۸۹ میلی‌گرم در لیتر گزارش شده است. در غلظت ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر باعث ایجاد طعم ناخوشایند در آب آشامیدنی می‌شود، به‌همین دلیل حد استاندارد آن در آب آشامیدنی ۰/۱ میلی‌گرم در لیتر مقرر شده است (Wang & Song 2006).

روش‌های متنوعی برای حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل از پساب صنایع وجود دارد که شامل روش‌های بیولوژیکی، اکسیداسیون مرطوب، جذب با کربن فعال و اکسیداسیون شیمیایی است (Eker & Kargi 2008; Chen et al. 2013; Chauch & Tugan 2012; Abdelwahab et al. 2009).

محدودیت‌ها و نواقص موجود در این فرایندها و عملیات را می‌توان با کاربرد فناوری‌های جایگزین بهبود بخشید. با توجه به سمیت و تجزیه ناپذیری این دسته از آلاینده‌ها نظیر هیدروکربن‌های آلی، روش‌های متعارف بیولوژیکی قادر به حذف این ترکیبات نیستند. علاوه بر این، روش‌های جداسازی مانند لخته سازی - صاف کردن، جذب سطحی توسط کربن فعال و اسمز معکوس فقط آلاینده را از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌کنند. بنابراین فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، گزینه‌ای مناسب برای حذف آلاینده‌های آلی مقاوم در مقایسه با سایر روش‌های متداول تصفیه محسوب می‌شوند (Adewuyi 2001). در فرایند اکسیداسیون پیشرفته از واکنش‌پذیری بالای رادیکال‌های ناپایدار استفاده می‌شود. این رادیکال‌ها به‌صورت غیر انتخابی آلاینده‌ها را در سیستم‌های آبی و گازی تخریب می‌نمایند. گرچه تشکیل انواع مختلفی از رادیکال‌ها امکان‌پذیر است، ولی اغلب نتایج فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته به رادیکال هیدروکسیل که یک اکسیدکننده قوی است، نسبت داده می‌شود (Adewuyi 2001). فرایند فتوکاتالیستی یکی از روش‌های فرایند اکسیداسیون پیشرفته است

<sup>1</sup> Light Emitting Diodes

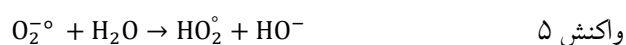
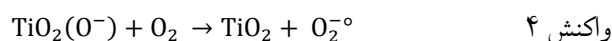
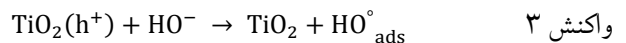
استفاده شد. منبع تابش اشعه ۱۸ عدد لامپ UV-LED، GaN ۷۵، نیمه هادی، ساخت کره بود. مشخصات لامپ‌ها در جدول ۱ بیان شده است. UV-LED ها بر روی یک صفحه آلومینیومی دایره‌ای نصب شد و از ورقه کوارتزی با قطر ۱ میلی‌متر برای پوشش UV-LED ها استفاده شد. فاصله UV-LED ها از سطح محلول داخل راکتور ۱ سانتی‌متر بود و به منظور جلوگیری از تبخیر نمونه به دلیل حرارت تولیدی لامپ‌ها از یک جریان مداوم آب در اطراف راکتور استفاده شد. بعد از قرار گرفتن نمونه داخل راکتور و اضافه شدن  $TiO_2$  به عنوان کاتالیزور، با تنظیم pH مورد نظر و روشن شدن لامپ‌ها فرایند آغاز شد (شکل ۱). در پایان هر آزمایش نمونه‌ها برای رسوب کاتالیزور در دستگاه سانتریفیوژ با دور ۴۰۰۰ rpm قرار گرفت. سپس غلظت ۲ و ۴ دی کلروفنل باقی‌مانده براساس روش ۵۵۳۰ رنگ سنجی موجود در کتاب استاندارد متد و توسط دستگاه Uv/Vis spectrometer-DR 5000 ساخت شرکت هچ آلمان در طول موج ۵۰۰ نانومتر اندازه‌گیری شد. همچنین به منظور اندازه‌گیری میزان کارایی فرایند در معدنی‌سازی بار آلی نمونه، مقدار کاهش COD در شرایط بهینه و بر اساس دستورالعمل کتاب استاندارد متد با روش ۵۲۲۰ اندازه‌گیری شد (APHA, AWWA, WEF 2005).

جدول ۱- مشخصات لامپ UV-LED مورد استفاده در این پژوهش

Table 1. Characteristics of UV-LED lamp used in this research

Parameter	Value
wavelength	390 nm
ampere	20mA
$\Phi$	1 mV
angle	°20
diameter	0.2±4.82
length	0.2±8.7

۲-۲- تأثیر تغییرات pH در کارایی فرایند UV-LED/ $TiO_2$  به منظور بررسی تأثیر pH بر فرایند در ناحیه اسیدی، خنثی و بازی، pH های ۳، ۷ و ۱۱ انتخاب شد. نمونه‌ها با غلظت ثابت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر ۲ و ۴ دی کلروفنل و دی اکسید تیتانیم برابر با ۰/۱۲ مول در لیتر آماده شد و طی زمان ۱۲۰ دقیقه داخل راکتور قرار گرفت. به منظور تنظیم pH نمونه‌ها از اسید سولفوریک و سدیم

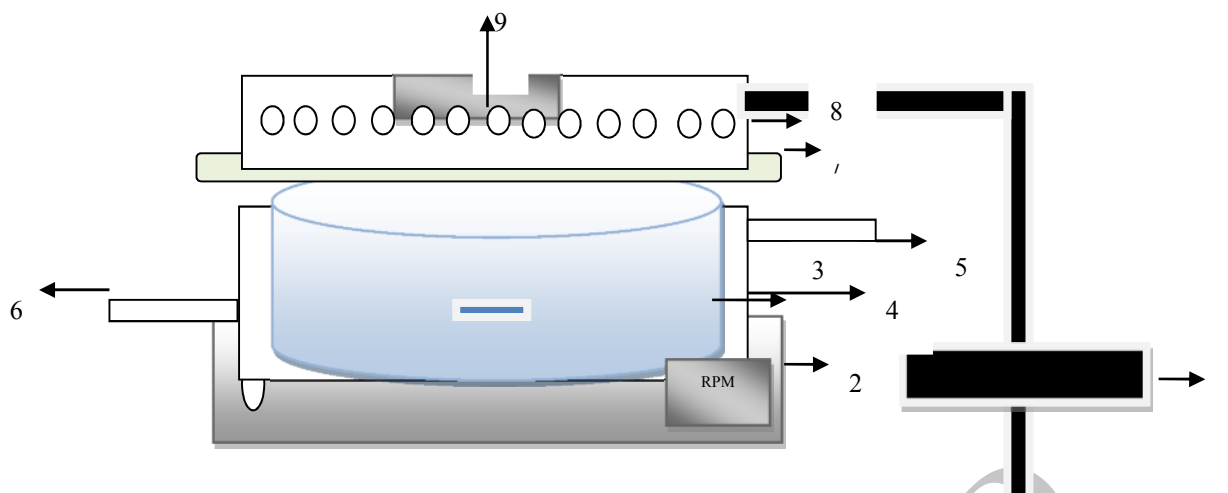


در حال حاضر مطالعات بسیار محدودی در زمینه استفاده از لامپ‌های LED در حذف آلاینده‌ها انجام شده است. در سال ۲۰۱۴ حسینیان و همکاران مطالعاتی را در مورد تجزیه و معدنی‌سازی دی‌ازینون با استفاده از فرایندهای فتوکاتالیستی به وسیله دی‌اکسید تیتانیم اصلاح شده با FeFNS و UV-LED انجام دادند و به این نتیجه رسیدند که بیشترین کارایی حذف دی‌ازینون در طول موج ۳۸۵ و pH برابر ۷ بود و با افزایش میزان اکسید تیتانیم از ۲۵ تا ۳۰۰ میلی‌گرم کارایی حذف دی‌ازینون از ۴۸ به ۹۶/۳ درصد در مدت زمان ۱۰۰ دقیقه رسید (Hossaini et al. 2014). در سال ۲۰۱۲ مطالعه‌ای با عنوان حذف استامینوفن با فرایند UV-A/LED/ $TiO_2$  انجام شد و نشان داده شد که با استفاده همزمان امواج UV-A با طول موج ۳۶۵ نانومتر و کاتالیزور  $TiO_2$  می‌توان استامینوفن را در مدت ۲۰ دقیقه حذف نمود (Xiong & Hu 2012). هدف از این پژوهش بررسی کارایی حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل با استفاده از فرایند UV-LED/ $TiO_2$  و تأثیر پارامترهای بهره‌برداري در انجام واکنش بود.

## ۲- مواد و روش‌ها

این مطالعه تجربی در سال ۱۳۹۴ در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. تمامی آزمایش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی در یک راکتور بسته از جنس پلکسی گلاس با قطر داخلی ۱۰ سانتی‌متر و به حجم ۲۰۰ میلی‌لیتر انجام شد. در هر آزمایش ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه از آب مقطر ۲ و ۴ دی کلروفنل آزمایشگاهی با غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و با درجه خلوص ۹۹/۵ درصد تهیه شد. از اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال به منظور تنظیم pH نمونه‌ها و دی اکسید تیتانیم با درجه خلوص ۹۹ درصد، سطح ۵۰ مترمربع بر گرم و متوسط قطر ذرات ۳۰ نانومتر محصول شرکت مرک آلمان به عنوان کاتالیزور مصرفی استفاده شد. اختلاط به صورت مداوم بود و از یک همزن مغناطیسی برای همزدن محلول به وسیله مگنت

<sup>1</sup> HACH



**Fig. 1.** Schematic diagram of UV-LED reactor used in this research (1. UV-LED Lamp, 2. Magnetic stirrer, 3. Plexiglas reactor, 4. Water circulation tank, 5. Water in, 6. Water out, 7. Quartz sheet, 8. UV-LED, 9. Power supply)

شکل ۱- شماتیک راکتور مورد استفاده در این پژوهش؛

(۱) پایه نگهدارنده لامپ (۲) همزن مغناطیسی (۳) راکتور پلکسی گلاس (۴) محفظه چرخش آب (۵) ورودی جریان آب (۶) خروجی جریان آب (۷) ورقه کوارتز (۸) لامپ UV-LED (۹) منبع تغذیه

کلروفنل، در شرایط بهینه بهره‌برداری و غلظت ۲ و ۴ دی کلروفنل برابر ۵۰ میلی گرم در لیتر، از کلرید کلسیم با غلظت‌های ۰/۵ و ۰/۲۵ گرم در لیتر استفاده شد و میزان حذف آلاینده طی زمان ۱۲۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت.

**۲-۶- تأثیر فرایند UV-LED/TiO<sub>2</sub> در فرایند معدنی‌سازی**  
به‌منظور تعیین کارایی فرایند UV-LED/TiO<sub>2</sub> در فرایند معدنی‌سازی بعد از به‌دست آمدن شرایط بهینه، نمونه‌ها با غلظت ثابت ۲ و ۴ دی کلروفنل برابر با ۵۰ میلی گرم در لیتر، طی مدت ۱۲۰ دقیقه در معرض امواج UV-LED و دی‌اکسید تیتانیم قرار داده شد و مقدار کاهش COD بررسی شد.

**۲-۷- تأثیر دی‌اکسید تیتانیم و UV-LED به تنهایی در حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل**

به‌منظور تعیین کارایی دی‌اکسید تیتانیم و UV-LED هر یک به‌صورت مجزا، بعد از به‌دست آمدن شرایط بهینه، نمونه‌ها با ۲ و ۴ دی کلروفنل با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر، طی مدت ۱۲۰ دقیقه یکبار به تنهایی در معرض امواج UV-LED قرار داده شد و یکبار نیز به تنهایی در معرض دی‌اکسید تیتانیم قرار گرفت.

هیدروکسید ۰/۱ نرمال استفاده شد (Hemmati Borji et al. 2011; Rahmani & Enayati 2006)

**۲-۳- تأثیر تغییرات غلظت TiO<sub>2</sub> در کارایی فرایند UV-LED/TiO<sub>2</sub>**

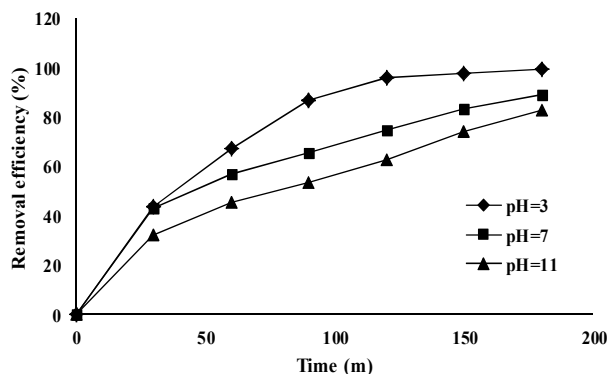
برای تعیین تأثیر غلظت‌های مختلف TiO<sub>2</sub> (۰/۰۰۹، ۰/۰۱۲، ۰/۰۱۵، ۰/۰۰۱۸/۰/۰۲۱/۰/۰۲۵) نمونه‌ها با غلظت ثابت ۰/۰۰۳ و ۰/۰۰۶ مول در لیتر، نمونه‌ها با غلظت ثابت ۲ و ۴ دی کلروفنل برابر با ۵۰ میلی گرم در لیتر و pH بهینه حاصل از مرحله قبل طی زمان ۱۲۰ دقیقه بررسی شد (Safari et al. 2014).

**۲-۴- تأثیر تغییرات غلظت اولیه ۲ و ۴ دی کلروفنل در کارایی فرایند UV-LED/TiO<sub>2</sub>**

به‌منظور بررسی تأثیر غلظت اولیه ۲ و ۴ دی کلروفنل، نمونه‌های حاوی غلظت‌های ۰/۲۵، ۰/۵، ۰/۷۵، ۱/۰، ۱/۵ و ۲/۰ میلی گرم در لیتر ۲ و ۴ دی کلروفنل در pH و غلظت TiO<sub>2</sub> بهینه به‌دست آمده در مراحل قبلی طی زمان ۱۲۰ دقیقه درون راکتور تحت تأثیر امواج فرابنفش قرار گرفت (Wang et al. 2007).

**۲-۵- تأثیر شدت یونی در کارایی فرایند UV-LED/TiO<sub>2</sub>**  
به‌منظور تعیین تأثیر شدت یونی بر کارایی حذف ۲ و ۴ دی

این پژوهش، در پژوهشی در سال ۲۰۱۱ نشان داده شد که در حذف فتوکاتالیستی ۲ و ۴ دی کلروفلنل با افزایش pH کارایی حذف کاهش می‌یابد (Thongkrua & Ratanatam skol 2001). همچنین در پژوهشی در سال ۲۰۰۷ در فرایندهای فتواکسیداسیون ترکیبات آلی بهترین کارایی حذف در pH های اسیدی اتفاق افتاده است (Portjanskaja & Preis 2007)



**Fig. 2.** Effect of pH on 2, 4-DCP removal in TiO<sub>2</sub>/UV-LED process (TiO<sub>2</sub>=0.012mol/L, 2,4 DCP= 50 mg/L)

شکل ۲- تأثیر pH بر کارایی حذف ۲ و ۴ دی کلروفلنل در فرایند UV-LED/TiO<sub>2</sub> (غلظت TiO<sub>2</sub> برابر ۰/۰۱۲ مول بر لیتر، غلظت ۲ و ۴ دی کلروفلنل برابر با ۵۰ میلی گرم در لیتر)

### ۳-۲- تأثیر غلظت TiO<sub>2</sub> در کارایی فرایند UV-LED/TiO<sub>2</sub>

بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۳ در فرایند UV-LED/TiO<sub>2</sub> در pH برابر ۳، طی زمان ۱۲۰ دقیقه با افزایش غلظت دی اکسید تیتانیم از ۰/۰۰۳ تا ۰/۰۱۲ مول در لیتر، راندمان حذف روندی افزایشی داشت و در غلظت ۰/۰۱۲ مول در لیتر به ۹۵/۸۲ درصد رسید. اما در غلظت‌های بیش از ۰/۰۱۲ مول در لیتر راندمان کاهش یافت، به طوری که با افزایش دز دی اکسید تیتانیم از ۰/۰۱۲ به ۰/۰۲۵ مول در لیتر راندمان حذف ۲ و ۴ دی کلروفلنل از ۹۵/۸۲ درصد به ۸۱/۸۹ درصد رسید. علت افزایش راندمان حذف با افزایش غلظت دی اکسید تیتانیم تا غلظت ۰/۰۱۲ مول در لیتر را می‌توان چنین بیان نمود که با افزایش دز کاتالیزور تعداد محل‌های فعال برای کاتالیست بیشتر شده و در نتیجه امکان برخورد TiO<sub>2</sub> و ۲ و ۴ دی کلروفلنل افزایش یافته است (Shao et al. 2009; Yang & Lee 2006)

### ۲-۸- تعیین سینتیک واکنش تجزیه ۲ و ۴ دی کلروفلنل در فرایندهای UV-LED, TiO<sub>2</sub> و UV-LED/TiO<sub>2</sub>

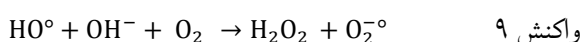
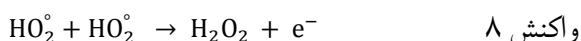
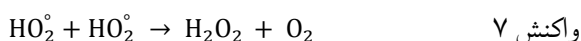
در این پژوهش سینتیک واکنش، به منظور تهیه اطلاعاتی در مورد عوامل مؤثر بر سرعت واکنش با استفاده از سه مدل درجه صفر، درجه اول و درجه دوم محاسبه شد (Asgari et al. 2013).

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تأثیر pH در کارایی فرایند UV-LED/TiO<sub>2</sub>

تأثیر تغییرات pH محلول در حذف ماده آلی در دامنه ۳ تا ۱۱ مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در شکل ۲ نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۲ افزایش pH سبب کاهش کارایی فرایند در حذف ۲ و ۴ دی کلروفلنل شد به ترتیب در pH ۱۱، ۷ و ۳ کارایی حذف ماده آلی به ترتیب ۶۲/۴۸، ۷۴/۵ و ۹۵/۸۲ درصد بود که نشان از تأثیر مستقیم pH بر سرعت واکنش از طریق تأثیر بر تولید رادیکال‌ها دارد (Kashif & Ouyang 2009; Wang et al. 2007)

دلیل افزایش راندمان فرایند در شرایط اسیدی را می‌توان این گونه بیان نمود که تحت شرایط اسیدی رادیکال سوپراکسید (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) که طی واکنش ۴ تولید می‌شود، با یون هیدروژن واکنش داده و تولید رادیکال پرهیدروکسیل (HO<sub>2</sub><sup>•</sup>) می‌کند. در نتیجه رادیکال پرهیدروکسیل می‌تواند پراکسید هیدروژن تشکیل دهد به OH<sup>•</sup> تبدیل می‌شود، اما این نکته قابل درک است که در شرایط قلیایی سرعت تجزیه ۲ و ۴ دی کلروفلنل کمتر از شرایط اسیدی و خنثی است و دلیل آن را می‌توان به تجزیه سریع رادیکال‌های هیدروکسیل در این شرایط نسبت داد.

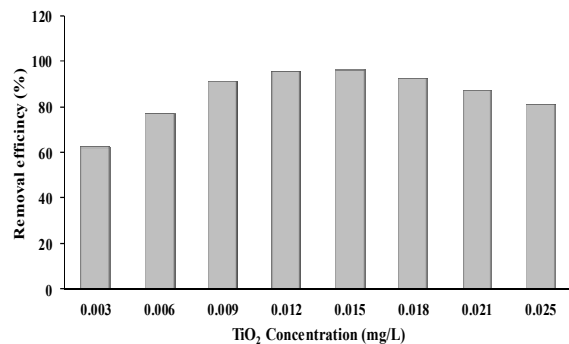


همچنین با افزایش pH و تراکم یون‌های هیدروکسیل میزان نفوذ نور UV کاهش می‌یابد (Kashif & Ouyang 2009). مشابه نتایج

بهره‌برداری در شکل ۴ نشان داده شده است. بر این اساس با افزایش غلظت ۲ و ۴ دی کلروفلنل راندمان حذف آن کاهش یافته است به طوری که بیشترین راندمان حذف در غلظت‌های ۲۵ و ۵۰ میلی‌گرم در لیتر (طی مدت ۱۲۰ دقیقه و pH بهینه ۳ و دز کاتالیزور ۰/۱۲ مول در لیتر) به ترتیب ۹۸/۸۷ درصد و ۹۵/۸۲ درصد بوده است که با افزایش غلظت ۲ و ۴ دی کلروفلنل تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر راندمان حذف به ۸۴/۸۸ درصد کاهش یافته است. در بررسی تأثیر غلظت آلاینده مشخص شده که با افزایش غلظت ۲ و ۴ دی کلروفلنل میزان جذب نور UV نسبت به  $\text{TiO}_2$  افزایش می‌یابد، در حالی که نور جذب شده توسط ۲ و ۴ دی کلروفلنل برای انجام تجزیه غیر مؤثر است. همچنین با افزایش غلظت ۲ و ۴ دی کلروفلنل میزان جذب آن بر سطح  $\text{TiO}_2$  افزایش می‌یابد، در حالی که طی جذب رقابتی میزان جذب  $\text{OH}^\ominus$  و  $\text{O}_2^\ominus$  تشکیل شده بر سطح نانو ذره کاهش می‌یابد. از سوی دیگر با افزایش غلظت ۲ و ۴ دی کلروفلنل تعداد ملکول‌های جذب شده آن بر سطح دی‌اکسید تیتانیم افزایش می‌یابد، در حالی که تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی ثابت است. به این ترتیب تعداد کمتری از ملکول‌های ۲ و ۴ دی کلروفلنل تحت تأثیر رادیکال  $\text{OH}^\ominus$  قرار می‌گیرند (Kashif & Ouyang 2009; Pardeshi & Patil 2008). همچنین تولید محصولات میانی که واکنش‌پذیرتر از خود ۲ و ۴ دی کلروفلنل هستند، می‌توانند با رادیکال‌های موجود وارد واکنش شوند و تعداد رادیکال‌های مورد استفاده برای اکسیداسیون آلاینده را کاهش دهند. پژوهشی در سال ۲۰۰۷ نشان داد که با افزایش غلظت فنل از ۰/۴۵ میلی‌مول در لیتر به ۰/۷۵ میلی‌مول در لیتر میزان تجزیه فنل از  $10^{-6} \times 0/75$  به  $10^{-6} \times 0/45$  میلی‌مول در لیتر در دقیقه کاهش یافته است (Kashif & Ouyang 2009).

### ۳-۴- تأثیر شدت یونی در کارایی فرایند UV-LED/ $\text{TiO}_2$

آب‌های طبیعی و تمامی فاضلاب‌ها محتوی ترکیبات و یون‌های متفاوتی هستند که در صورت ایجاد پل الکتریکی در این محیط‌های آبی، یون‌های موجود سبب انتقال جریان الکتریکی بین این پل می‌شوند. هر چقدر قدرت یونی این گونه‌ها بزرگ‌تر باشد، انتقال جریان افزایش می‌یابد. از این رو در این مطالعه اثر حضور یون‌ها بر میزان راندمان حذف ۲ و ۴ دی کلروفلنل بررسی شد که نتایج در



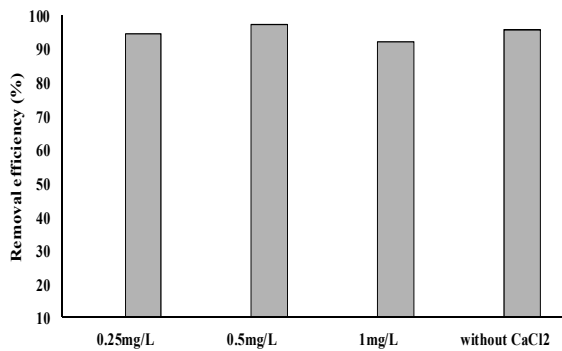
**Fig. 3.** The effect of  $\text{TiO}_2$  on 2, 4-DCP removal in  $\text{TiO}_2/\text{UV-LED}$  process (pH=3, 2,4 DCP= 50 mg/L, Contact time=180min)

شکل ۳- تأثیر غلظت  $\text{TiO}_2$  بر کارایی حذف ۲ و ۴ دی کلروفلنل در فرآیند UV-LED / $\text{TiO}_2$  (pH برابر ۳، غلظت ۲ و ۴ دی کلروفلنل برابر با ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و زمان تماس ۱۲۰ دقیقه)

افزایش دز کاتالیست سبب افزایش تعداد فوتون‌های جذبی می‌شود و سبب افزایش تعداد ملکول‌های ۲ و ۴ دی کلروفلنل جذب شده خواهد شد (Kashif & Ouyang 2009; Chiou & Juang 2007). در همین راستا علت کاهش راندمان در دزهای بیشتر از ۰/۱۲ مول در لیتر را می‌توان به افزایش کدورت محلول و لذا کاهش میزان نفوذ و پراکندگی نور UV از سطح کاتالیزور منتسب نمود. به این ترتیب حجم فعال شده نوری کم می‌شود و در نتیجه مقدار کمی از  $\text{TiO}_2$  فعال خواهد شد. دلیل دیگر را می‌توان به کلوخه شدن و ته‌نشینی در غلظت‌های بالای کاتالیزور نسبت داد (Kashif & Ouyang 2009; Suja & Suguna 2010). نتایج پژوهش برخی از پژوهشگران در سال ۲۰۰۷ مؤید این موضوع است که کارایی حذف فتوکاتالیستی فنل و ترکیبات فنلی با افزایش دز دی‌اکسید تیتانیم از ۰/۲ به ۱ گرم در لیتر افزایش و در دزهای بالاتر از ۱ گرم در لیتر کاهش یافته است (Chiau & Huang 2007). همچنین در سال ۲۰۱۰ در پژوهشی بر روی حذف فتوکاتالیستی فنل با استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم و روی مشخص شد که دز بهینه حذف فنل ۱ گرم در لیتر بوده است (Suja & Suguna 2010).

### ۳-۳- تأثیر غلظت اولیه ۲ و ۴ دی کلروفلنل در کارایی فرایند UV-LED/ $\text{TiO}_2$

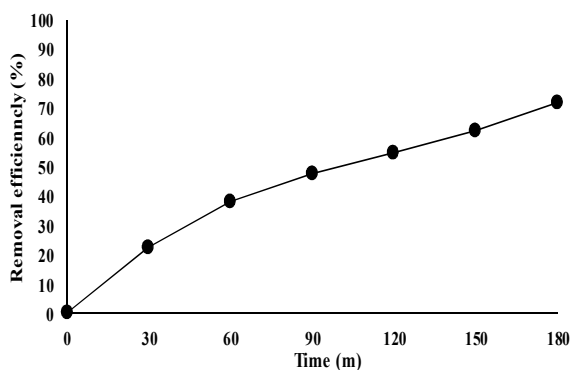
نتایج تأثیر غلظت‌های متفاوت ۲ و ۴ دی کلروفلنل در دامنه ۲۵ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر در حذف ماده آلی در شرایط بهینه



**Fig. 5.** The effect of ionic intensity on 2, 4-DCP removal in TiO<sub>2</sub>/UV-LED process (pH=3, TiO<sub>2</sub>=0.012mol/L, 2, 4-DCP= 50 mg/L, Contact time=180min)

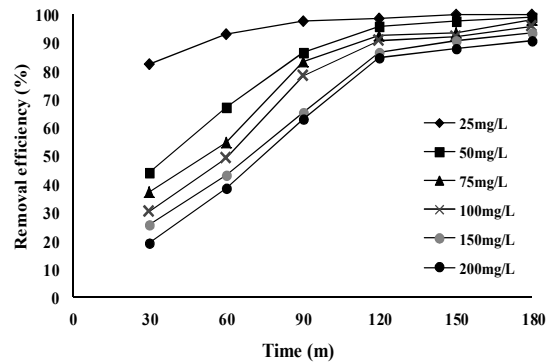
شکل ۵- تأثیر شدت یونی بر کارایی حذف ۲ و ۴ دی کلروفلنل در فرایند UV-LED/TiO<sub>2</sub> (pH برابر ۳، غلظت TiO<sub>2</sub> برابر ۰/۰۱۲ مول بر لیتر، غلظت ۲ و ۴ دی کلروفلنل برابر با ۵۰ میلی گرم در لیتر و زمان ۱۲۰ دقیقه)

واکنش بیشتری نیاز بود. در ادامه بعد از گذشت ۱۸۰ دقیقه راندمان کاهش COD به ۷۱/۵ درصد رسید. علت این که میزان کاهش COD با کارایی حذف ۲ و ۴ دی کلروفلنل برابر نیست، این است که طی فرایند اکسیداسیون فوتوشیمیایی، ۲ و ۴ دی کلروفلنل به طور کامل به آب و دی اکسیدکربن تبدیل نمی شود بلکه ابتدا به Catechol تبدیل شده و سپس به آب و دی اکسیدکربن تبدیل می شود. به این ترتیب ماده واسط Catechol مصرف کننده اکسیژن است و موجب افزایش COD محلول می شود (Chiou & Junang 2007).



**Fig. 6.** TiO<sub>2</sub>/UV-LED process efficiency on COD removal (pH=3, TiO<sub>2</sub>=0.012mol/L, 2,4-DCP= 50 mg/L, Contact time=180min)

شکل ۶- کارایی فرایند UV-LED/TiO<sub>2</sub> در کاهش COD (pH برابر ۳، غلظت TiO<sub>2</sub> برابر ۰/۰۱۲ مول در لیتر، غلظت ۲ و ۴ دی کلروفلنل برابر با ۵۰ میلی گرم بر لیتر)



**Fig. 4.** The effect of initial 2, 4-DCP concentration on 2, 4-DCP removal in TiO<sub>2</sub>/UV-LED process (pH=3, 2, 4-DCP= 50 mg/L)

شکل ۴- تأثیر غلظت اولیه ۲ و ۴ دی کلروفلنل بر کارایی حذف ۲ و ۴ دی کلروفلنل در فرایند UV-LED/TiO<sub>2</sub> (pH برابر ۳، غلظت TiO<sub>2</sub> برابر ۰/۰۱۲ مول در لیتر)

شکل ۵ نشان داده شده است. بر اساس نتایج ارائه شده در شکل ۵ طی مدت ۱۲۰ دقیقه و در شرایط بهینه بهره برداری، در غلظت های کلرید کلسیم برابر با ۰/۲۵، ۰/۵ و ۱ گرم در لیتر، راندمان حذف ۲ و ۴ دی کلروفلنل به ترتیب برابر با ۹۴/۵، ۹۷/۳ و ۹۲/۳۰ درصد شد. در صورتی که در همین شرایط بدون حضور کلرید کلسیم، کارایی حذف ۹۵/۸۲ درصد بود. بنابراین می توان نتیجه گرفت که تغییرات شدت یونی تأثیر چندانی در فرایند UV-LED/TiO<sub>2</sub> ندارد. در مطالعه ای که صیدمحمدی و همکاران در سال ۲۰۱۴ بر روی حذف ۲ و ۴ دی کلروفلنل با استفاده از امواج فراصوت انجام دادند، حضور یون کلرید کلسیم را در تجزیه ۲ و ۴ دی کلروفلنل بی تأثیر دانستند (Seid-mohammadi et al. 2014).

### ۳-۵- تأثیر فرایند UV-LED/TiO<sub>2</sub> در فرایند معدنی سازی

به منظور بررسی کارایی فرایند در مقیاس محیطی علاوه بر حذف آلاینده مدنظر، کاهش میزان بار آلودگی آلی نیز مطرح است. آزمایش های مختلفی در این راستا وجود دارد که تعیین کننده میزان معدنی سازی فرایند است. از آزمایش های سریع، ارزان و نسبتاً دقیق، تعیین میزان معدنی سازی و آزمایش کامل تر در این زمینه اندازه گیری COD است. همان طور که در شکل ۶ نشان داده شده است، فرایند UV-LED/TiO<sub>2</sub> طی مدت ۱۲۰ دقیقه، تنها ۵۴/۶۹ درصد از COD اولیه را کاهش داد و برای حذف بالاتر به زمان

۱۲۰ دقیقه) دارای راندمان حذف ۳۲/۱۱ درصد بود. در همین شرایط و نیز غلظت ۰/۰۱۲ مول در لیتر  $TiO_2$  راندمان حذف ۴ و ۲ دی کلروفنل توسط فرایند  $TiO_2$  به تنهایی ۳۲/۵۶ درصد و در فرایند UV-LED/ $TiO_2$  راندمان حذف ۹۵/۸۲ درصد به دست آمد. بنابراین نتایج به دست آمده از این پژوهش نشان دهنده نقش بسیار مهم امواج فرابنفش در فعال سازی کاتالیست  $TiO_2$  در تجزیه فتوکاتالیستی ۴ و ۲ دی کلروفنل بود. همچنین این نتایج نشان داد که استفاده از پرتو UV به تنهایی حتی برای تجزیه ترکیبات فنلی نظیر ۴ و ۲ دی کلروفنل که ضریب مولار UV بالایی دارند، چندان مؤثر نبوده و استفاده توأم از پرتو UV همراه با کاتالیستی مانند  $TiO_2$  ضروری است (Hemmati Borji et al. 2011).

### ۷-۳- سینتیک واکنش تجزیه ۴ و ۲ دی کلروفنل در فرایندهای

#### UV-LED/ $TiO_2$ و $TiO_2$ UV-LED

پیش بینی سرعت واکنش فرایند تجزیه یکی از پارامترهای مهم در طراحی سیستم ها است. همان طور که در شکل ۸ مشاهده می شود کاهش غلظت ۴ و ۲ دی کلروفنل با گذشت زمان، از یک الگوی خطی پیروی می کند. تعیین سینتیک بهینه براساس پارامتر ضریب تجزیه ( $R^2$ ) است به این صورت که  $R^2$  در فرایندهای UV-LED،  $TiO_2$  و UV-LED/ $TiO_2$  به ترتیب ۰/۹۵، ۰/۹۷ و ۰/۹۵ به دست آمد. بنابراین سینتیک تجزیه در هر سه فرایند از سینتیک درجه یک

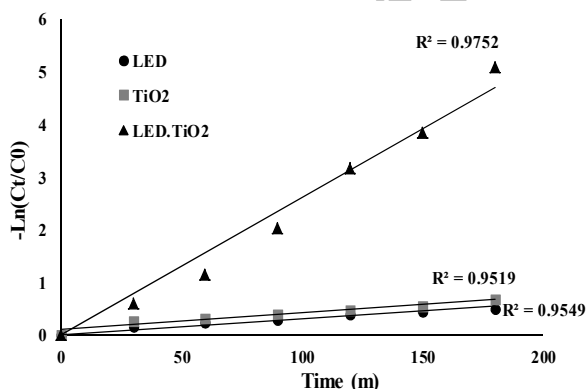
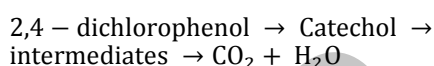


Fig. 8. 2, 4 DCP removal kinetic in UV-LED,  $TiO_2$  & UV-LED/ $TiO_2$  process

شکل ۸- سینتیک واکنش تجزیه ۴ و ۲ دی کلروفنل در فرایندهای UV-LED/ $TiO_2$  و  $TiO_2$ ، UV-LED

لازم به ذکر است که تبدیل کامل این ماده واسط به دی اکسید کربن و آب، نیازمند زمان بیشتری بود به طوری که بعد از گذشت ۱۸۰ دقیقه، راندمان حذف به ۷۱/۵ درصد رسید. براین اساس فرایند مذکور در معدنی سازی آلاینده های آلی دارای قابلیت مناسبی است، ولی برای انجام کامل معدنی سازی به مدت زمان بیشتری نیاز بود (Claesys et al. 2004)

واکنش ۶



در پژوهشی کسبی و همکاران در سال ۲۰۰۳ بر روی تجزیه فتوکاتالیستی فنل با  $TiO_2$  نیز نتایج مشابهی حاصل شد که مؤید نتایج به دست آمده است (Ksibi et al. 2003).

### ۳-۶- تأثیر دی اکسید تیتانیم و UV-LED هر یک به تنهایی در

#### حذف ۲ و ۴ دی کلروفنل

باتوجه به شکل ۷ فرایند حذف ۴ و ۲ دی کلروفنل با استفاده از UV-LED به تنهایی، در شرایط بهینه بهره برداری (pH برابر با ۳، غلظت ۴ و ۲ دی کلروفنل برابر با ۵۰ میلی گرم در لیتر، طی زمان

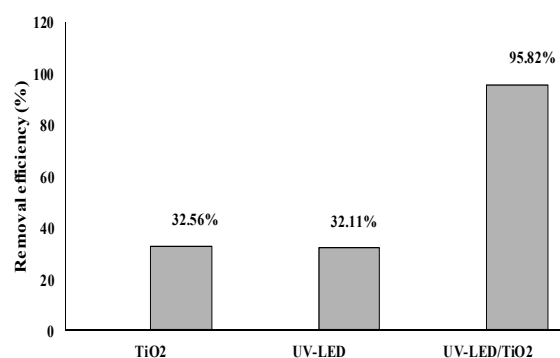


Fig. 7. 2, 4-DCP Removal efficiency on  $TiO_2$ /UV-LED, UV-LED and  $TiO_2$  processes (pH=3,  $TiO_2=0.012\text{mol/L}$ , 2,4 DCP= 50 mg/L, Contact time=180min)

شکل ۷- کارایی حذف ۴ و ۲ دی کلروفنل در فرایندهای  $TiO_2$ ، UV-LED و UV-LED/ $TiO_2$  (pH برابر با ۳، غلظت  $TiO_2$  برابر ۰/۰۱۲ مول بر لیتر، غلظت ۴ و ۲ دی کلروفنل برابر با ۵۰ میلی گرم بر لیتر طی مدت ۱۲۰ دقیقه)



بوده و از معادله ۱ پیروی می‌کند.

$$-\ln(C/C_0) = K.T \quad (1)$$

که در آن

C و C<sub>0</sub> غلظت ۲ و ۴ دی کلروفلن در زمان‌های صفر و T و K ثابت واکنش بر حسب عکس دقیقه می‌باشد (Asgari et al. 2013).

در پژوهشی در سال ۲۰۱۳، نتایج مشابهی در مورد سینتیک واکنش تجزیه فتوکاتالستی فنل به دست آمد (Zhang et al. 2013).

#### ۴- نتیجه‌گیری

این پژوهش به منظور بررسی کارایی فرایند UV-LED/TiO<sub>2</sub> در حذف ۲ و ۴ دی کلروفلن و تأثیر شرایط بهره‌برداری انجام شد که نتایج کلی این پژوهش به شرح زیر است:

- ۱- نتایج نشان داد pH محلول در حذف ماده آلی تأثیر داشت به نحوی که بیشترین کارایی حذف در محیط اسیدی حاصل شد.
- ۲- غلظت عامل اکسیدکننده، یکی دیگر از عوامل مؤثر بر کارکرد

فرایند در حذف ماده آلی بود هر چند با افزایش غلظت ماده اکسیدکننده بیش از مقدار بهینه (۰/۰۱۲ مول در لیتر) کارایی حذف کاهش یافت.

۳- میزان حذف ماده آلی به غلظت اولیه ماده آلی بستگی داشت و با افزایش ماده آلی راندمان حذف تدریجاً کاهش یافت.

۴- تأثیر تغییرات شدت یونی ناشی از حضور کلرید کلسیم بر روی کارایی حذف ۲ و ۴ دی کلروفلن توسط فرایند UV-LED/TiO<sub>2</sub> بی‌اثر گزارش شد.

۵- نتایج این پژوهش تأثیرگذاری فرایند در حذف ماده آلی را نشان می‌دهد اما طولانی بودن زمان واکنش در انتخاب فرایند باید مورد توجه قرار گیرد.

#### ۵- قدردانی

پژوهش اخیر با استفاده از منابع مالی مرکز پژوهش دانشجویان، معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی همدان به شماره طرح ۹۴۰۴۰۹۱۹۴۰ به انجام رسیده است که نویسندگان مقاله از همکاری آن معاونت کمال تشکر را دارند.

## References

- Abdelwahab, O., Amin N. & El-Ashtouky, E.Z., 2009, "Electrochemical removal of phenol from oil refinery wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, 163(2), 711-716.
- Adewuyi, Y.G., 2001, "Sonochemistry: Environmental science and engineering applications", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(22), 4681-4715.
- APHA, AWWA, WEF., 2005, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 21<sup>th</sup> Ed., Washington. DC.
- Asgari, Gh., Chavoshani, A., Seid-mohammadi, A. & Rahmani, A.R. 2013, "Removal of pentachlorophenol using microwave assisted persulfate from synthetic wastewater", *Journal of Water and Wastewater*, Vol. 25. No.3 (91), 1-10. (In Persian)
- Asgari, G., Seid-mohammadi, A., Chavoshani, A. & Rahmani, A.R. 2013, "Microwave/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> efficiency in pentachlorophenol removal from aqueous solutions", *Journal of Research in Health Sciences*, 14(1), 36-39.
- Chen, G., Guan, S., Zeng, G., Li, X., Chen, A., Shang, C., et al., 2013, "Cadmium removal and 2, 4-dichlorophenol degradation by immobilized phanerochaete chrysosporium loaded with nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *Applied Microbiology and Biotechnology*, 97(7), 3149-3157.
- Chen, H-W., Ku, Y. & Irawan, A., 2007, "Photodecomposition of o-cresol by UV-LED/TiO<sub>2</sub> process with controlled periodic illumination", *Chemosphere*, 69(2), 184-190.
- Chevremont, A-C., Farnet, A-M., Sergent, M., Coulomb, B. & Boudenne J-L., 2012, "Multivariate optimization of fecal bioindicator inactivation by coupling UV-A and UV-C LEDs", *Desalination*, 285, 219-225.

- Chiou, C-H. & Juang, R-S., 2007, "Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Pr-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *Journal of Hazardous Materials*, 149(1), 1-7.
- Claeys, M., Graham, B., Vas, G., Wang, W., Vermeylen, R., Pashynska, V., et al., 2004, "Formation of secondary organic aerosols through photooxidation of isoprene", *Science*, 303(5661), 1173-1176.
- Close, J., Ip, J. & Lam, K., 2006, "Water recycling with PV-powered UV-LED disinfection", *Renewable Energy*, 31(11), 1657-1664.
- CR Company, 1920, *Handbook of chemistry and physics*, Chemical Rubber Publishing, Cleveland.
- Dume B., 2006, "LEDs move into the ultraviolet", *Physics World*, Bristol, United Kingdom<<http://physicsworld.com/cws/article/news/2006/may/17/leds-move-into-the-ultraviolet>>(May 2006).
- Eker, S. & Kargi, F., 2008, "Biological treatment of 2, 4-dichlorophenol containing synthetic wastewater using a rotating brush biofilm reactor", *Bioresource Technology*, 99(7), 2319-2325.
- Gaya, U.I., Abdullah, A.H., Zainal, Z. & Hussein, M.Z., 2010, "Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenol in irradiated aqueous ZnO suspension", *International Journal of Chemistry*, 2(1), 180-193.
- Ghauch, A. & Tuqan, A.M., 2012, "Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/H<sub>2</sub>O systems: Kinetics and products", *Chemical Engineering Journal*, 183, 162-171.
- Hemmati Borji, S., Nasserli, S., Nabizadeh Nodehi, R., Mahvi, A., Javadi, A. & 2011, "Photocatalytic degradation of phenol in aqueous solutions by Fe (III)-doped TiO<sub>2</sub>/UV Process", *Iranian Journal of Health and Environment*, 3(4), 369-380.
- Homem, V. & Santos, L., 2011, "Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices-a review", *Journal of Environmental Management*, 92(10), 2304-2347.
- Hossaini, H., Moussavi, G. & Farrokhi, M., 2014, "The investigation of the LED-activated FeFNS-TiO<sub>2</sub> nanocatalyst for photocatalytic degradation and mineralization of organophosphate pesticides in water", *Water Research*, 59, 130-144.
- Kashif, N. & Ouyang, F., 2009, "Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO<sub>2</sub>", *Journal of Environmental Sciences*, 21(4), 527-533.
- Ksibi, M., Zemzemi, A. & Boukchina, R., 2003, "Photocatalytic degradability of substituted phenols over UV irradiated TiO<sub>2</sub>", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 159(1), 61-70.
- Li, Y., Li, X., Li, Y., Qi, J., Bian, J. & Yuan, Y., 2009, "Selective removal of 2, 4-dichlorophenol from contaminated water using non-covalent imprinted microspheres", *Environmental Pollution*, 157(6), 1879-1885.
- Litter, M.I., 2005, "Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment", *Environmental Photochemistry Part II*, 2(1), 325-366.
- Pardeshi, S. & Patil, A., 2008, "A simple route for photocatalytic degradation of phenol in aqueous zinc oxide suspension using solar energy", *Solar Energy*, 82(8), 700-705.
- Portjanskaja, E. & Preis, S., 2007, "Aqueous photocatalytic oxidation of lignin: The influence of mineral admixtures", *International Journal of Photoenergy*, 2007, 1-7
- Rahmani, A. & Enayati M. A., 2006, "Investigation of photocatalytic degradation of phenol through UV/TiO<sub>2</sub> process", *Journal of Water & Wastewater*, Vol. 17 No. 2 (58), 32-37. (In Persian)
- Rahmani, A., Masoumi, Z., Shabanlo, A., Akbari, S. & Almasi, H., 2015, "Investigation of sonochemical oxidation process in the presence of SiO<sub>2</sub>, CuSO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in removal of acid Black1 Azo Dye from aqueous solution", *Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences*, 13(12), 1115-1128. (In Persian)

- Rahmani, A.R., Rezaeivahidian, H., Almasi, M., Shabanlo, A. & Almasi, H., 2015, "A comparative study on the removal of phenol from aqueous solutions by electro-fenton and electro-persulfate processes using iron electrodes", *Research on Chemical Intermediates*, 42(2), 1441-1450.
- Safari, G., Hoseini, M., Kamali, H., Moradirad, R. & Mahvi, A., 2014, "Photocatalytic degradation of tetracycline antibiotic from aqueous solutions using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>", *Journal of Health*, 5(3), 203-213.
- Safari, G.H., Nasser, S., Mahvi, A.H., Yaghmaeian, K., Nabizadeh, R. & Alimohammadi, M., 2015, "Optimization of sonochemical degradation of tetracycline in aqueous solution using sono-activated persulfate process", *Journal of Environmental Health Science and Engineering*, 13: 76. DOI : 10.1186/540201-015-0239-7
- Shao, D., Wang, X. & Fan, Q., 2009, "Photocatalytic reduction of Cr (VI) to Cr (III) in solution containing ZnO or ZSM-5 zeolite using oxalate as model organic compound in environment", *Microporous and Mesoporous Materials*, 117(1), 243-248.
- Seid-mohammadi, A., Asgari, G. & Almasi, H., 2014, "Removal of 2,4 di-chlorophenol using persulfate activated with ultrasound from aqueous solutions", *Journal of Environmental Health Engineering Alborz University of Medical Sciences*, 1(4), 259-270. (In Persian)
- Seid-mohammadi, A., Asgari, G., Ebrahimi, A., SHarifi, Z. & Movahedian, A.H., 2010, "4-Chlorophenol oxidation combined with the application of advanced oxidation technology and the modified microwave in chemical and petrochemical wastewater industry", *Health System Research*, 6(3), 390-396.
- Suja, P.D., Suguna Y., 2010, "Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO", *Environmental Biology*, 31, 247-249.
- Taghipour, F., 2014, "Special Features of UV-LEDs for UV Reactor Design", < [https:// www.iuva.org](https://www.iuva.org)>(July 2014).
- Thongkrua, S. & Ratanatamskul C., 2011, "Simultaneous removal of lignin and 2, 4-Dichlorophenol in pulp and paper mill wastewater using a supervibration-photocatalytic reactor", *Modern Applied Science*, 5(1), 92-100.
- Wang, S-G., Liu, X-W., Zhang, H-Y., Gong, W-X., Sun, X-F. & Gao, B-Y., 2007, "Aerobic granulation for 2, dichlorophenol biodegradation in a sequencing batch reactor", *Chemosphere*, 69(5), 769-775.
- Wang, Z.L. & Song, J., 2006, "Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays", *Science*, 312(5771), 242-246.
- Xiong, P. & Hu J., 2012, "Degradation of acetaminophen by UVA/LED/TiO<sub>2</sub> process", *Separation and Purification Technology*, 91(0), 89-95.
- Yang, J-K. & Lee S-M., 2006, "Removal of Cr (VI) and humic acid by using TiO<sub>2</sub> photocatalysis", *Chemosphere*, 63(10), 1677-84.
- Zhang, Y., Huang, R., Wang, X, Wang, Q. & Cong, Y., 2013, "Mechanism and kinetics of phenol degradation by TiO<sub>2</sub> photocatalytic combined technologies", *J. Huan Jing Ke Xue*, 34(2), 596-603.