

Efficiency Evaluation of Photocatalytic Process Using ZnO Nano Catalyst in Removal of 2,4,6-trichlorophenol by Response Surface Methodology

Anis Jahantigh

Msc in Environmental health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran.

Edris Bazrafshan

Professor, Health Sciences Research Center, Torbat Heydariyeh University of Medical Sciences, Torbat Heydariyeh, Iran.

Fateme Sancholi

Msc in Environmental health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran.

Elham Norabadi

Msc in Environmental health, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran.

Ali Meshkinian

Msc in Occupational Health, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran.

Hossein Kamani

* Assistant Professor, Health Promotion Research Center, Zahedan University of Medical Sciences, Zahedan, Iran. (Corresponding Author):
Email: : hossein_kamani@yahoo.com.

Received: 2019/05/11

Accepted: 2019/10/21

Document Type: Research article

ABSTRACT

Background and Aim: Chlorophenols are one of the toxic compounds in the industries that are resistant to biodegradation and they last a long time in the environment. Therefore, it is necessary to eliminate them and prevent pollution of the receiving waters. The aim of this study was evaluation of ZnO nano-particles efficiency in removal of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solution based on the response surface methodology (RSM) model.

Materials and methods: Effect of independent variables including pH, catalyst dose, contact time and the initial concentration of 2,4,6-trichlorophenol on response variable (removal of 2,4,6-trichlorophenol) were evaluated based on the response surface methodology (box-behnken method). In this study, all experiments were carried out in a batch reactor containing ZnO nano-particles under 15 Watt UV lamp.

Results: The results showed that the best conditions for the removal of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions were achieved 95.85% at pH: 3, nano-particle concentration: 0.4g/l, reaction time: 74.72 min and 2,4,6-trichlorophenol initial concentration: 50 mg/l.

Conclusion: The results showed that photocatalytic process was accelerated in the presence of ZnO nano-particle and enhanced removal of 2,4,6-trichlorophenol from aqueous solutions.

Keywords: photocatalytic, 2,4,6-trichlorophenol, ZnO nano-particle, response surface methodology

► **Citation:** Jahantigh A, Bazrafshan E, Sancholi F, Norabadi E, Meshkinian A, Kamani H. Efficiency Evaluation of Photocatalytic Process Using ZnO Nano Catalyst for Removal of 2,4,6-trichlorophenol by Response Surface Methodology. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*. Fall 2019;5 (3): 205-216.

بررسی کارایی فرآیند فوتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات اکسیدروی در حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول به روش سطح - پاسخ

چکیده

زمینه و هدف: کلروفنول‌ها، یکی از فراوان‌ترین ترکیبات سمی صنایع هستند که نسبت به تجزیه بیولوژیکی صنایع مقاوم بوده و مدت زمان طولانی در محیط پایدار می‌مانند. بنابراین باید نسبت به حذف آنها و جلوگیری از آلودگی آب‌های پذیرنده اقدام نمود. مطالعه حاضر با هدف بررسی کارایی نانوذره اکسیدروی در حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول بر اساس طراحی به روش سطح - پاسخ انجام شد. مواد و روش‌ها: اثر متغیرهای مستقل از جمله pH محلول، دوز نانوذرات، زمان تماس و غلظت اولیه ۶،۴،۲-تری کلروفنول بر عملکرد پاسخ (راندمان حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول) با روش سطح - پاسخ بر مبنای طراحی باکس بنکن مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت انجام آزمایش‌ها از یک راکتور به حجم ۱ لیتر با استفاده از نانوذرات اکسیدروی و لامپ UV (۱۵ وات) استفاده گردید. یافته‌ها: در مطالعه حاضر با بررسی پارامترهای مؤثر بر این فرآیند در شرایط بهینه، pH برابر ۳، دوز نانوذرات اکسیدروی برابر ۰/۴ گرم بر لیتر، مدت زمان ۷۴/۷۲ دقیقه و غلظت اولیه ۶،۴،۲-تری کلروفنول به میزان ۵۰ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف ۹۵/۸۵٪ حاصل گردید. نتیجه‌گیری: فرآیند فوتوکاتالیستی در حضور نانوذرات اکسیدروی سبب تسریع میزان حذف راندمان ۶،۴،۲-تری کلروفنول می‌شود.

کلید واژه‌ها: روش طراحی سطح - پاسخ، فرآیند فوتوکاتالیستی، نانوذرات اکسیدروی، ۶،۴،۲-تری کلروفنول

انیس جهاتیغ

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران.

ادریس بذرافشان

استاد، گروه بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تربت‌حیدریه، تربت‌حیدریه، ایران.

فاطمه سنجولی

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران.

الهام نورآبادی

دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران.

علی مشکینیان

کارشناسی ارشد بهداشت حرفه‌ای، مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران.

حسین کمانی

* استادیار، گروه بهداشت محیط، مرکز تحقیقات ارتقاء سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی زاهدان، زاهدان، ایران.

(نویسنده مسئول): پست الکترونیک:

hossein_kamani@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۲/۲۱

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۷/۲۹

نوع مقاله: مقاله پژوهشی

◀ **استناد:** جهاتیغ الف، بذرافشان الف، سنجولی ف، نورآبادی الف، مشکینیان ع، کمانی ح. بررسی کارایی فرآیند فوتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات اکسیدروی در حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول به روش سطح - پاسخ. *فصلنامه پژوهش در بهداشت محیط*. تابستان ۱۳۹۸؛ ۵(۳): ۲۰۵-۲۱۶.

بیشتر ترکیبات آروماتیک از پساب صنایع مختلف وارد محیط زیست می‌شوند. سالهاست که عوارض این ترکیبات برای انسان به اثبات رسیده است. امروزه با افزایش روزافزون صنایع به خصوص صنایع شیمیایی، ورود چنین ترکیبات مضر به محیط زیست غیرقابل اجتناب شده است (۱-۴). ۶،۴،۲-تری کلروفنول، یکی از سمی‌ترین و در عین حال مقاوم‌ترین کلروفنل‌ها در برابر تجزیه بیولوژیکی است. ۶،۴،۲-تری کلروفنول، کاربردهای مختلفی در تهیه آفت‌کش‌ها، گندزداها، مواد نگهدارنده چوب، چرم، فیبر و غیره دارد. این ترکیبات همچنین به صورت محصول جانبی فرآیند سفیدسازی در صنعت چوب و کاغذ و کلرزنی آب دارای فنل نیز تولید می‌شوند (۵). علاوه بر موارد فوق، برخی سموم مانند لیندان و هگزاکلوروبنزن می‌توانند توسط برخی گیاهان و میکروارگانیسم‌ها به تری کلروفنل متابولیزه شوند (۶). این ترکیب از فاضلاب‌های صناعی مانند چوب و کاغذ، سموم کشاورزی، الوار، داروسازی، نظامی و غیره وارد محیط شده و با نشت به آب‌های زیرزمینی و یا با شسته شدن خاک‌های آلوده، باعث آلودگی منابع آب می‌شود (۷). اثرات سمی و مخرب این ترکیب بر کبد، کلیه، دستگاه عصبی مرکزی و دستگاه تولید مثل از سال‌ها پیش مشاهده شده است (۸). روش‌های مختلفی برای حذف فنول و ترکیبات فنولی پیشنهاد شده است که شامل جذب بر روی مواد جاذب، اکسیداسیون شیمیایی، ترسیب، تقطیر، جذب در حلال، تعویض یون، فرآیندهای غشایی، اسمز معکوس و فرآیند جذب الکتروشیمیایی می‌باشد. روش‌های فوق دارای مشکلات و معایبی از قبیل هزینه بالا، راندمان کم، زمان طولانی فرآیند، تولید آلودگی‌های ثانویه و غیره می‌باشند (۹)، لذا برای غلبه بر مشکلات فوق، تحقیقات برای یافتن روش‌های مناسب‌تر در حال انجام بوده که از جمله می‌توان به فرآیند تجزیه اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی اشاره نمود (۱۰). استفاده از این فرآیندهای اکسیداسیون برای تصفیه انواع پساب‌ها رو به افزایش بوده و از اهمیت زیادی در زمینه تصفیه پساب‌های گوناگون برخوردار است (۳، ۱۱-۱۳).

در بین مواد نیمه‌رسانا که برای فرآیندهای فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی استفاده می‌شوند، نانوذره اکسیدروی از اهمیت خاصی برخوردار است. از مزیت‌های اکسیدروی می‌توان به قابلیت جذب طیف وسیعی از امواج الکترومغناطیسی نسبت به اکسید تیتانیم، بالا بودن خاصیت فتوکاتالیستی آن در برابر تابش پرتو فرابنفش، در دسترس بودن، ارزان بودن، غیرفرار بودن، عدم سمیت و واکنش‌پذیری بالا اشاره کرد (۱۱). طی تابش پرتو فرابنفش به نانوذرات نیمه‌هادی، فوتون‌هایی که انرژی مساوی یا بیشتر از انرژی شکاف نانوذره دارند، جذب نانوذره شده و سبب برانگیخته شدن الکترون و جابجایی الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانش می‌شوند و در نتیجه به‌طور همزمان یک محل خالی از الکترون (h^+) به نام حفره در نوار ظرفیت ایجاد می‌شود. تعدادی از الکترون‌های برانگیخته شده و حفره‌های تولید شده می‌توانند به سطح نانوذرات برسند و سبب کاهش یا اکسایش گونه‌های آلی و غیرآلی جذب شده روی سطح نانوذرات شوند. اکسیژن موجود در محلول به عنوان گیرنده الکترون عمل کرده و الکترون را جذب می‌کند و رادیکال فوق‌العاده اکسید کننده هیدروکسیل تولید می‌شود. رادیکال هیدروکسید تولید شده، یک اکسیدکننده قوی بوده و می‌تواند باعث تجزیه و تخریب مواد آلی شود (۱۴، ۱۵). در سال‌های اخیر محققان بسیاری به مطالعه بر روی حذف انواع آلاینده‌های سخت تجزیه‌پذیر از جمله فنل و مشتقات آن با استفاده از فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی پرداخته‌اند (۱۶). نتایج حاصل از مطالعات ززولی و همکاران، سعیدی و همکاران، گایا و همکاران و مشرام و همکاران نشان داد که حضور نانوذرات اکسید روی در فرآیندهای فوتوکاتالیستی باعث افزایش راندمان تجزیه آلاینده می‌شود (۱۷-۲۰).

روش طراحی آزمایش و تحلیل نتایج آزمایش به کمک روش سطح - پاسخ (SEM) ^۱ در بسیاری از مطالعات مورد استفاده قرار گرفته است. روش سطح-پاسخ برای طراحی آزمایش و تجزیه و تحلیل داده‌ها به نحوی که بتواند به یک نتیجه‌گیری هدفمند و قابل اطمینان

ریخته شد و سپس pH آنها در محدوده ۳، ۷ و ۱۱ تنظیم شد. در مرحله بعد مقادیر متفاوتی از نانوذرات اکسیدروی به راکتور اضافه شد؛ به طوری که غلظت‌های ۰/۲، ۰/۴ و ۰/۶ گرم در لیتر حاصل شد. راکتور حاوی نانوذرات اکسیدروی و ۶،۴،۲-تری کلروفنول در مدت زمان‌های ۳۰، ۵۰ و ۷۵ دقیقه تحت تابش لامپ UV قرار گرفت. پس از مدت زمان‌های فوق، به منظور بررسی عملکرد و تعیین راندمان حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول، از محلول درون راکتور نمونه برداری شد و میزان راندمان حذف به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتری اندازه‌گیری شد. جهت اندازه‌گیری مقدار ۶،۴،۲-تری کلروفنول از دستگاه اسپکتروفتومتری UV/Visible مدل DR5000 در طول موج حداکثر جذب ۲۹۳ نانومتر استفاده شد. راندمان حذف طبق رابطه زیر تعیین گردید.

$$\text{رابطه (۱)} \quad \text{راندمان حذف TCP} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100$$

C₀: غلظت اولیه TCP

C₁: غلظت ثانویه TCP

بهینه‌سازی حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول با استفاده از روش سطح - پاسخ با به کارگیری مدل باکس بنکن انجام شد. چهار متغیر مستقل شامل (A) pH، زمان تماس (B)، دوز نانوذرات اکسیدروی (C) و غلظت اولیه ۶،۴،۲-تری کلروفنول (D) در سه سطح زیاد (+۱)، متوسط (۰) و کم (-۱) با ۵ نقطه تکرار مرکزی (جهت تخمین درصد خطای مجموع مربعات) (در مجموع تعداد ۲۹ آزمایش) توسط نرم‌افزار طراحی گردید. تعداد آزمایشات مورد نیاز برای مدل از رابطه (۲) تعیین گردید (۳۲).

رابطه (۲)

$$N = 2K(K-1) + C_0$$

که N تعداد نمونه آزمایش، K تعداد فاکتور (متغیرها) و C₀ تعداد نقطه مرکزی می‌باشد. آزمایشات انجام شده در جدول ۱ ارائه شده است. مدل برهم‌کنش تقاطعی برای ارزیابی داده‌های آزمایش مورد استفاده قرار گرفت. جهت جلوگیری از خطای سیستمیک، آزمایشات به صورت تصادفی انجام شد. ضرایب مدل برهم‌کنش تقاطعی تفسیر

منتج شود، بسیار سودمند است. روش سطح - پاسخ در واقع مجموعه خاصی از روش‌های ریاضی و آماری است که برای طراحی آزمایش‌ها، ساخت مدل، ارزیابی شرایط بهینه و اثر متغیرهای مستقل بر متغیر وابسته مورد استفاده قرار می‌گیرد (۲۱-۲۵). روش سطح - پاسخ در انجام مطالعاتی در خصوص حذف آلاینده‌هایی نظیر آنتی‌بیوتیک تتراسایکلین (۲۵)، رنگ‌بازی (۲۶)، آفت‌کش دیازینون (۲۷)، نیترات (۲۸)، فورفورال (۲۹) و بیس فنل (۳۰) از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گرفته است. در این مطالعه از روش سطح- پاسخ بر مبنای مدل باکس بنکن^۱ برای مدل کردن و شناخت اثر متغیرهای مستقل شامل pH، دوز نانوذره، زمان تماس و غلظت اولیه ۶،۴،۲-تری کلروفنول بر فرآیند حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول و همچنین بهینه‌سازی فرآیند حذف آن با استفاده از فرآیند فوتوکاتالیستی ZnO استفاده شد. این روش توزیع منطقی از نقاط طراحی در سراسر ناحیه طراحی فراهم نموده و کفایت مدل را با انجام آزمون ضعف برازش مورد سنجش قرار می‌دهد. همچنین این روش امکان تخمین خطاهای داخلی و خارجی را فراهم می‌آورد. از طرفی در روش سطح - پاسخ، تعداد آزمایش‌ها به حداقل ممکن کاهش پیدا کرده و نیازی به تعداد سطوح زیاد برای هر متغیر مستقل نیست (۳۱). مطالعه حاضر با هدف استفاده از نانوذرات دی‌اکسیدروی بر اساس طراحی به روش سطح پاسخ برای حذف درصد قابل قبولی از ۶،۴،۲-تری کلروفنول انجام شد.

روش کار

این مطالعه بنیادی-کاربردی به صورت تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی بر روی محلول‌های سنتتیک ۶،۴،۲-تری کلروفنول در آزمایشگاه دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی زاهدان انجام گردید. جهت انجام آزمایش‌ها از یک راکتور به حجم ۱ لیتر که حاوی نانوذرات اکسیدروی بود و تحت تابش نور فرابنفش (لامپ فرابنفش ۱۵ وات) بود، استفاده گردید.

برای انجام آزمایشات محلول‌های با غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر ۶،۴،۲-تری کلروفنول تهیه و درون راکتور

1. Box-Behnken

در نمودار ۲، پلات‌های سه‌بُعدی مربوط به اثر همزمان متغیرهای حائز اهمیت در واکنش‌های مربوط به حذف ۶،۴،۲-تری‌کلروفنول توسط فرآیند فوتوکاتالیستی نمایش داده شده است.

جدول ۱. ماتریکس طراحی آزمایشات در سطوح مختلف متغیرها و راندمان حذف ۶،۴،۲-تری‌کلروفنول

ران	A:pH	B:زمان	C:دوز نانوذره	D:۶،۴،۲-تری کلروفنول	راندمان
۱	۷	۷۵	۰/۶	۵۰	۹۰
۲	۷	۷۵	۰/۴	۱۰۰	۸۲/۷۷
۳	۷	۵۰	۰/۶	۱۰۰	۸۶/۱۱
۴	۱۱	۵۰	۰/۴	۱۰۰	۶۰
۵	۷	۵۰	۰/۶	۱۰۰	۸۵/۵۵
۶	۷	۲۵	۰/۲	۱۰۰	۸۱/۱۱
۷	۱۱	۵۰	۰/۲	۱۰۰	۵۹/۴۴
۸	۷	۲۵	۰/۴	۱۰۰	۸۲/۲۲
۹	۷	۷۵	۰/۲	۱۰۰	۸۱/۶۶
۱۰	۷	۵۰	۰/۲	۱۵۰	۷۸/۵۱
۱۱	۱۱	۵۰	۰/۶	۱۵۰	۵۸/۵۱
۱۲	۳	۵۰	۰/۴	۱۰۰	۹۷/۷۷
۱۳	۷	۲۵	۰/۶	۵۰	۸۸/۸۸
۱۴	۳	۷۵	۰/۶	۱۰۰	۹۸/۸۸
۱۵	۷	۵۰	۰/۶	۱۰۰	۸۳/۸۸
۱۶	۳	۵۰	۰/۶	۵۰	۹۸/۹
۱۷	۷	۵۰	۰/۶	۱۰۰	۸۵
۱۸	۷	۲۵	۰/۶	۱۵۰	۸۰/۳۷
۱۹	۱۱	۷۵	۰/۶	۱۰۰	۶۱/۱۱
۲۰	۷	۵۰	۰/۴	۱۵۰	۷۹/۶۲
۲۱	۱۱	۲۵	۰/۶	۱۰۰	۶۰/۵۵
۲۲	۱۱	۵۰	۰/۶	۵۰	۷۴/۴۴
۲۳	۷	۵۰	۰/۴	۵۰	۸۸/۸۸
۲۴	۷	۵۰	۰/۶	۱۰۰	۸۴/۴۴
۲۵	۳	۲۵	۰/۶	۱۰۰	۹۸/۳۳
۲۶	۷	۷۵	۰/۶	۱۵۰	۸۰/۴۷
۲۷	۳	۵۰	۰/۲	۱۵۰	۹۷/۰۳
۲۸	۳	۵۰	۰/۲	۱۰۰	۹۷/۲۲
۲۹	۷	۵۰	۰/۲	۵۰	۸۶/۶۶

کننده میزان حذف ۶،۴،۲-تری‌کلروفنول (پاسخ) به عنوان عملکرد فاکتورهای مستقل می‌باشد. داده‌های تحقیق به وسیله رگرسیون چندجانبه آنالیز گردید. ضرایب با استفاده از آزمون آنالیز واریانس آنالیز گردید. میزان P کمتر از $0/05$ به عنوان سطح معنی‌دار در نظر گرفته شد. علت استفاده از این مدل آماری، هزینه بالای نانوذرات، کم شدن حجم نمونه و دادن معادله خط نهایی می‌باشد (۳۳).

یافته‌ها

بهینه‌سازی مدل و آنالیز آماری

با انجام آنالیز رگرسیونی برای مقادیر پیش‌بینی شده، راندمان حذف حاصل گردید و برازش داده‌های به دست آمده برای میزان راندمان حذف صورت گرفت. ضرایب مدل درجه دو تفسیر کننده میزان حذف ۶،۴،۲-تری‌کلروفنول (پاسخ) که به عنوان عملکرد فاکتورهای مستقل می‌باشد، در جدول ۱ و ۲ نشان داده شده است.

مدل پیشنهادی برای راندمان حذف ۶،۴،۲-تری‌کلروفنول با مقادیر R^2 و R^2 adjusted اصلاح شده در جدول ۱ برابر $0/9949$ و $0/9898$ ، به خوبی بر داده‌های آزمایش منطبق است. بر اساس نتایج آنالیز واریانس مربوط به داده‌های حذف ۶،۴،۲-تری‌کلروفنول در جدول ۲، مقدار P کوچک‌تر از $0/0001$ (و همچنین مقدار F برابر $195/10$) برای مدل پیشنهادی فرآیند فوتوکاتالیستی ۶،۴،۲-تری‌کلروفنول (معادله درجه دوم به دست آمده)، نشان‌دهنده معنی‌دار بودن مدل از نظر آماری می‌باشد. مقدار ضرایب همبستگی مدل پیشنهادی برابر $0/99$ به طور قابل قبولی مطابق با مقدار ضریب همبستگی تعدیل شده $0/9898$ می‌باشد. همچنین مطابق نتایج احتمال نرمال و مقادیر باقی‌مانده نمودار ۱ (الف) و (ب)، مدل به شیوه رضایت‌بخشی داده‌های جدول آنالیز واریانس را پوشش می‌دهد.

مقادیر باقی‌مانده، نشان از توزیع نرمال متغیرهای کاربردی در نزدیکی مقادیر میانگین را دارند، بنابراین مدل رگرسیونی می‌تواند برای پیش‌بینی مقادیر راندمان حذف ۶،۴،۲-تری‌کلروفنول توسط فرآیند فوتوکاتالیستی استفاده گردد. نمودار ۱ (الف) و (ب)، توافق بین مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده را به خوبی نشان می‌دهد. همچنین

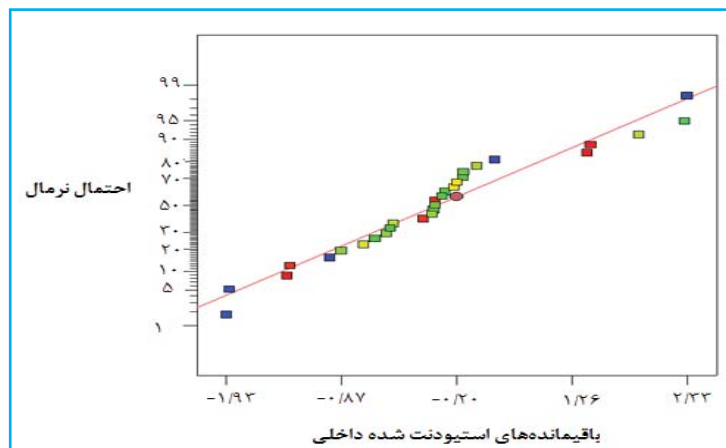
جدول ۲. نتایج آنالیز واریانس برای مدل درجه دو راندمان حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول توسط فرآیند فوتوکاتالیستی

منبع واریانس	مجموع مربعات	درجه آزادی (df)	میانگین مربعات	F-value	p-value	سطح معنی داری
مدل	۴۲۶۹/۰۵	۱۴	۳۰۴/۹۳	۱۹۵/۱۰	>۰/۰۰۰۱	معنی دار
ApH	۳۱۹۵/۰۰	۱	۳۱۹۵/۰۰	۲۰۴۴/۱۸	>۰/۰۰۰۱	معنی دار
زمان B	۰/۶۶۴۲	۱	۰/۶۶۴۲	۰/۴۲۴۹	۰/۵۲۵۰	
دوز نانوذره C	۴۲/۱۵	۱	۴۲/۱۵	۲۶/۹۷	>۰/۰۰۰۱	معنی دار
۶،۴،۲-تری کلروفنول D	۱۷۹/۱۲	۱	۱۷۹/۱۲	۱۱۴/۶۰	>۰/۰۰۰۱	معنی دار
AB	۰/۰۰۰۰	۱	۰/۰۰۰۰	۰/۰۰۰۰	۰/۹۹۶۹	
AC	۱/۸۹	۱	۱/۸۹	۱/۲۱	۰/۲۹۰۳	
AD	۵۰/۰۱	۱	۵۰/۰۱	۳۲/۰۰	>۰/۰۰۰۱	معنی دار
BC	۰/۰۰۰۶	۱	۰/۰۰۰۶	۰/۰۰۰۴	۰/۹۸۴۶	
BD	۰/۲۶۰۱	۱	۰/۲۶۰۱	۰/۱۶۶۴	۰/۶۸۹۵	
CD	۰/۳۰۸۷	۱	۰/۳۰۸۷	۰/۱۹۷۵	۰/۶۶۳۵	
A ²	۹۱/۸۶	۱	۹۱/۸۶	۵۸/۷۷	>۰/۰۰۰۱	معنی دار
B ²	۸/۱۲	۱	۸/۱۲	۵/۱۹	۰/۰۳۸۹	معنی دار
C ²	۰/۵۴۱۴	۱	۰/۵۴۱۴	۰/۳۴۶۴	۰/۵۶۵۵	
D ²	۸/۵۲	۱	۸/۵۲	۵/۴۵	۰/۰۳۵۰	معنی دار
باقی مانده	۲۱/۸۸	۱۴	۱/۵۶			
فقدان برازش	۱۸/۷۸	۱۰	۱/۸۸	۲/۴۲	۰/۲۰۴۴	
خطای خالص	۳/۱۰	۴	۰/۷۷۵۶			
Cor Total	۴۲۹۰/۹۳	۲۸				
R ²	۰/۹۹۴۹					
Adjusted R ²	۰/۹۸۹۸					
Adeq Precision	۴۸/۷۲۳۳					

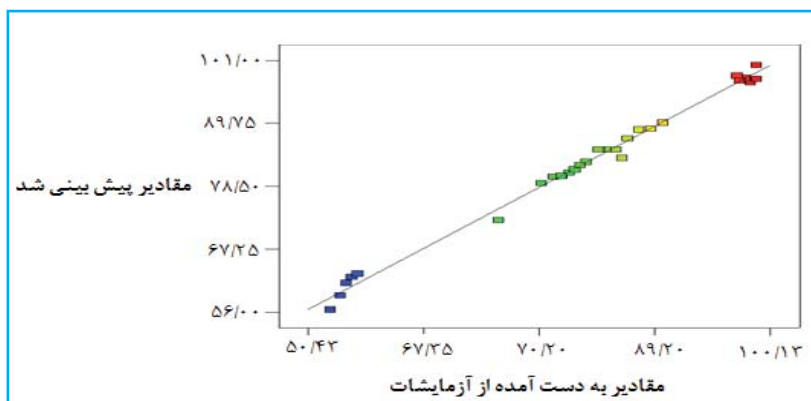
معادله نهایی مدل بر اساس فاکتورهای واقعی طبق رابطه زیر تعیین گردید.

رابطه (۳)

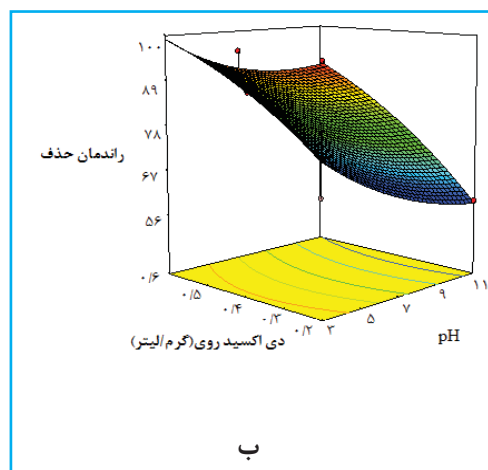
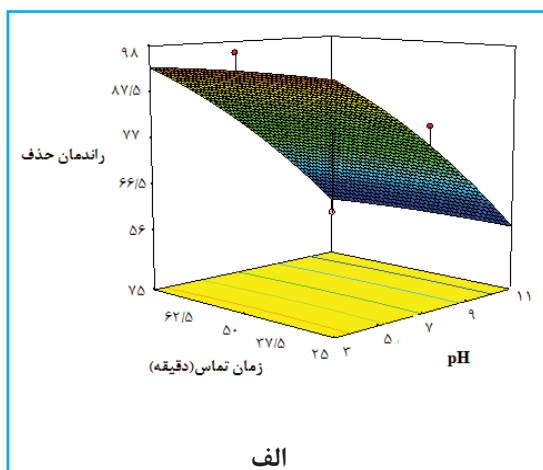
$$R1 = 97.19716 + 0.586184 \text{ pH} + 0.212043 \text{ Time} - 6.02189 \text{ Dos} - 0.033773 \text{ Tcp} + 0.000025 \text{ pH*Tim} + 0.664347 \text{ pH*Dos} - 0.020705 \text{ pH*Tcp} + 0.001857 \text{ Tim*Dos} - 0.000204 \text{ Tim*Tcp} + 0.021495 \text{ Dos*Tcp} - 0.240093 \text{ pH}^2 - 0.001813 \text{ Tim}^2 + 8.71364 \text{ Dos}^2 + 0.000468 \text{ Tcp}^2$$



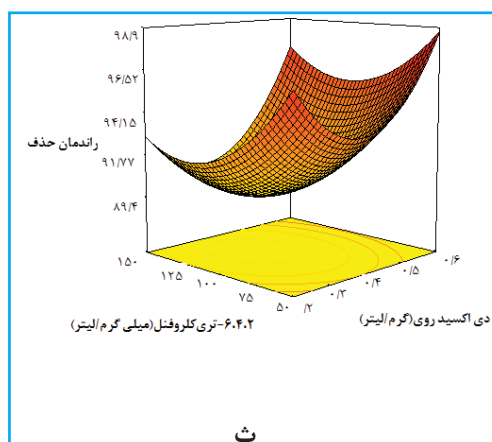
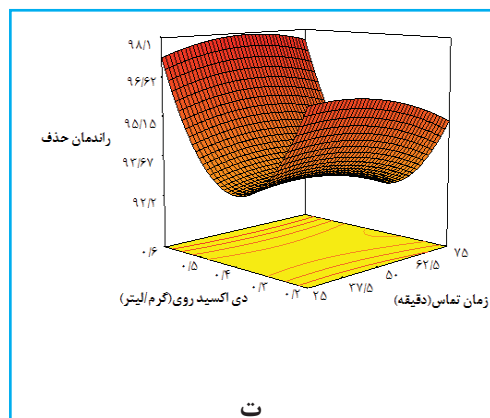
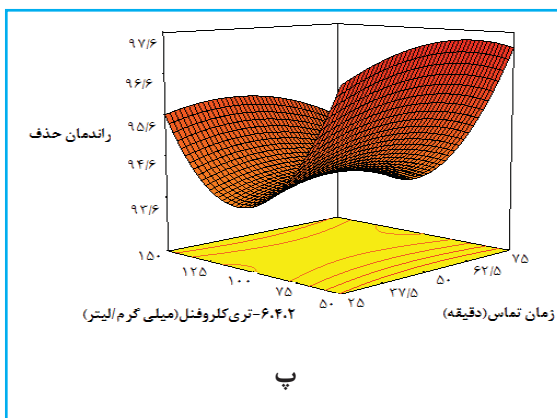
نمودار ۱ الف). ارتباط بین درصد مقادیر تجربی و پیش‌بینی شده (توسط RSM) حذف ۶،۴،۲-تری‌کلروفلور توسط فرآیند فوتوکاتالیستی



نمودار ۱ ب). نمودار توزیع احتمال نرمال برای باقی‌مانده‌های حذف ۶،۴،۲-تری‌کلروفلور توسط فرآیند فوتوکاتالیستی



نمودار ۲. اثر متغیرهای مستقل مورد مطالعه بر راندمان حذف. الف: اثر pH و زمان تماس ب: اثر pH و دوز نانوذره پ: اثر زمان تماس و غلظت TCP ت: اثر زمان تماس و غلظت نانوذره ث: اثر نانوذره و غلظت TCP



نمودار ۲. اثر متغیرهای مستقل مورد مطالعه بر راندمان حذف. الف: اثر pH و زمان تماس ب: اثر pH و دوز نانوذره پ: اثر زمان تماس و غلظت TCP ت: اثر زمان تماس و غلظت نانوذره ث: اثر نانوذره و غلظت TCP

بحث

تأثیر pH بر راندمان حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول

است؛ به طوری که تحت شرایط اسیدی، ۱۰٪ راندمان حذف حاصل گردید. عوامل مهم بر تأثیر متغیر pH بر راندمان حذف را می‌توان به علت حضور بیشتر یون‌های H^+ در محیط اسیدی و در نتیجه تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل و همچنین واکنش‌های الکترواستاتیک بین تری کلروفنول و سطح مؤثر کاتالیست دانست (۳۴، ۳۵). لادسرا و همکاران اثر pH بر تجزیه فوتوکاتالیستی فنول، اورتوکلروفنول و پاراکلروفنول را با استفاده از فرآیند UV/ZnO مورد مطالعه قرار داده و نشان دادند که میزان تجزیه فنول در محلول‌های اسیدی ضعیف، مطلوب‌تر است. آنها علت افزایش راندمان را ناشی از جذب کلروفنول‌ها در شرایط

مطابق نمودار ۲ (الف) و (ب)، راندمان حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول در شرایط اسیدی نسبت به شرایط قلیایی بیشتر بود؛ به طوری که بیشترین راندمان حذف در pH برابر ۳ و کمترین راندمان حذف در pH برابر ۱۱ حاصل شد. مطابق با نمودار ۲ (الف)، در pH برابر ۳ و ۷۵ تماس دقیقه، راندمان حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول به ۹۳٪ رسید. مطابق نمودار ۲ (ب) نیز در pH برابر ۳ و غلظت ۰/۶ گرم در لیتر نانوذرات اکسیدروی، راندمان حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول به ۱۰۰٪ رسید. همانطور که در نمودار ۲ (الف) و (ب) نشان داده شده است، تأثیر pH در افزایش راندمان حذف نسبت به متغیر زمان تماس و متغیر دوز نانوذرات اکسیدروی محسوس‌تر

روی حذف فنل از پساب به وسیله فرآیند فتوکاتالیستی اکسیدروی همراه با پرتو فرابنفش نشان داد که بازده حذف فنل با افزایش میزان غلظت فنل از ۲۵ به ۳۰۰ میلی گرم بر لیتر کاهش می یابد (۴۷).

تأثیر دوز کاتالیست اکسیدروی بر راندمان حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول

همانگونه که در نمودار ۲ (پ) نشان داده شده است، با افزایش همزمان مدت زمان تماس و غلظت نانوذرات اکسیدروی، راندمان حذف افزایش یافت. مطابق نمودار ۲ (پ)، در زمان تماس ۷۵ دقیقه و غلظت ۰/۶ گرم در لیتر نانوذرات اکسیدروی، راندمان حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول ۹۶/۱٪ افزایش پیدا کرد. در مورد بیان تأثیر غلظت ZnO در تجزیه فتوکاتالیستی ۶،۴،۲-تری کلروفنول می توان گفت که با افزایش غلظت کاتالیست از ۰/۲ به ۰/۶ گرم در لیتر، تعداد فوتون های جذب شده افزایش می یابد که موجب افزایش تعداد سایت های فعال شده در دسترس موجود بر سطح فتوکاتالیست می شود و تعداد مولکول های ۶،۴،۲-تری کلروفنول جذب شده نیز افزایش می یابد. هنگامی که ذرات ZnO تحت تابش اشعه UV قرار می گیرند، الکترون های لایه مداری برانگیخته می شوند و حفره های با بار مثبت بر روی ZnO تولید می شوند. حفره های مثبت (H^+) با OH واکنش می دهند و رادیکال هیدروکسید تولید می کنند و از طرفی الکترون های برانگیخته شده با مولکول اکسیژن جذب شده بر روی سطح ZnO واکنش می دهند (۴۳). مطالعات لیو و همکاران، نانو و همکاران و محوی و همکاران با نتایج مطالعه حاضر همخوانی داشت (۱، ۲، ۴۵).

همچنین نمودار ۲ (ث)، تأثیر افزایش دوز نانوذره و کاهش غلظت اولیه ۶،۴،۲-تری کلروفنول در افزایش راندمان را نشان می دهد. افزایش راندمان حذف در غلظت های پایین ۶،۴،۲-تری کلروفنول را می توان این گونه بیان کرد که در غلظت های ثابت دوز نانوذرات و توان تابش خروجی لامپ فرابنفش، مقدار رادیکال آزادی که جهت تجزیه ۶،۴،۲-تری کلروفنول در حجم ثابتی از محلول تولید می شود، ثابت است و بنابراین با زیاد شدن غلظت ۶،۴،۲-تری کلروفنول در محلول، نسبت رادیکال آزاد تولیدی به غلظت ۶،۴،۲-تری کلروفنول

اسیدی بر سطح ZnO بیان کردند (۳۶). در تحقیقی دیگر، یو و همکاران تأثیر pH محلول (۲-۶) را بر فعالیت فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم دابد شده با نیترژن در تجزیه ۴-کلروفنول مورد مطالعه قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که کارایی فرآیند با کاهش pH از ۵ به ۳ افزایش می یابد و pH بهینه را ۳ گزارش کردند (۳۷). مطالعات انجام شده توسط گیو و همکاران نیز نشان داد که یون های H^+ نقش مهمی در تشکیل رادیکال های هیدروژن و هیدروکسیل دارند (۳۸).

تأثیر زمان تماس و غلظت ۶،۴،۲-تری کلروفنول بر راندمان حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول

زمان ماند، یکی از متغیرهای مؤثر در افزایش عملکرد سیستم های فتوکاتالیستی است. از عوامل مؤثر بر این پارامتر می توان به خصوصیات کاتالیست و میزان در دسترس بودن مکان های جذب کاتالیست جهت آلاینده ها اشاره کرد (۳۹). نتایج مطالعات مختلف بیانگر این است که با افزایش زمان ماند، راندمان حذف آلاینده افزایش می یابد. بر اساس نمودار ۲ (الف)، (پ) و (ت)، بیشترین میزان حذف در زمان تماس ۷۵ دقیقه صورت گرفت. بر اساس نمودار ۲ (الف)، با افزایش زمان تماس و کاهش pH، راندمان حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول از ۵۶٪ به ۹۳٪ رسید. همچنین مطابق نمودار ۲ (ت)، با افزایش زمان ماند تا ۷۵ دقیقه و کاهش غلظت اولیه ۶،۴،۲-تری کلروفنول به میزان ۵۰ میلی گرم در لیتر، راندمان حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول به ۹۵/۶٪ افزایش پیدا کرد. علت این تأثیر را می توان این گونه بیان کرد که مقدار رادیکال های هیدروکسیل تولید شده در غلظت های مختلف اولیه ۶،۴،۲-تری کلروفنول تغییری نمی کند و تولید آن یکسان خواهد بود، بنابراین درصد حذف در نمونه هایی با غلظت کمتر ۶،۴،۲-تری کلروفنول بیشتر خواهد بود. همچنین با افزایش غلظت ۶،۴،۲-تری کلروفنول، در محیط فوتون های فرابنفش قبل از رسیدن به سطح نانوذرات توسط مولکول های ۶،۴،۲-تری کلروفنول متوقف شده و در نتیجه جذب فوتون توسط کاتالیزور کاهش می یابد و راندمان حذف کاهش می یابد (۴۶). مطالعه پارذشی و پاتیل بر

کاهش می‌یابد و در نتیجه راندمان کلی حذف با افزایش ۶،۴،۲-تری کلروفنول اولیه کاهش می‌یابد (۴۰). در این مطالعه همانطور که از روی نمودار ۲ (ث) مشخص است، با افزایش غلظت نانوذرات، راندمان حذف افزایش پیدا می‌کند. افزایش راندمان حذف به دنبال افزایش غلظت نانوذرات را این گونه می‌توان توجیه کرد که با افزایش دوز نانوذرات، تعداد رادیکال‌های آزادی که تولید می‌شود بیشتر است و در نتیجه سبب افزایش راندمان حذف می‌شود. نتایج مطالعه سربهاری و همکاران و همینطور کلیک و همکاران نشان داد که با افزایش زمان واکنش و یا کاهش غلظت فنل در محلول تحت واکنش، راندمان حذف به طور معناداری افزایش می‌یابد که با نتایج مطالعه حاضر همخوانی داشت (۳۹، ۴۱).

بهینه‌سازی حذف فوتوکاتالیستی ۶،۴،۲-تری کلروفنول با استفاده از نانوذرات اکسیدروی

به منظور به دست آوردن شرایط بهینه برای حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول با استفاده از فرآیند فوتوکاتالیستی، فرآیند بهینه‌سازی جهت جستجوی ترکیبی از سطوح متغیرها که حداکثر حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول در آن رخ دهد، ضروری به نظر می‌رسد. نرم‌افزار سطح - پاسخ طی مراحل بهتری شرایط عملیاتی را در محدوده متغیرهای کاربردی pH، زمان تماس، دوز نانوذرات اکسیدروی و غلظت اولیه ۶،۴،۲-تری کلروفنول ورودی به فرآیند را انتخاب و پیش‌بینی می‌نماید (که به عنوان بهترین شرایط قابل دستیابی فرآیند مطرح می‌باشد). این برنامه، شرایط مطلوب برای هر متغیر را به صورت ویژه جستجو کرده و سپس بر پایه هدف، پاسخ مورد نظر را بهینه‌سازی می‌کند. تحلیل‌های آماری و پارامتری حداکثر حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول را تحت شرایط بهینه، جهت دستیابی به بیشترین راندمان حذف برای متغیرهای pH، دوز نانوذرات اکسیدروی، غلظت اولیه تری کلروفنول و زمان تماس برای ۶،۴،۲-تری کلروفنول را به ترتیب در حدود ۳، ۰/۴ گرم در لیتر، ۵۰ میلی‌گرم در لیتر و ۷۴/۷۲ دقیقه نشان دادند. تحت شرایط بهینه راندمان حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول میزان ۹۸/۸۵٪ قابل دستیابی است. ضریب مطلوبیت در این شرایط برای تری کلروفنول برابر

۰/۹۸ بیان شده است.

نتیجه‌گیری

به طور کلی نتایج آزمایش‌ها نشان داد میزان حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول به میزان زیادی به pH محیط واکنش بستگی دارد؛ به طوری که در pH اسیدی، بیشترین کارایی حذف حاصل شد. با افزایش زمان واکنش و همچنین کاهش غلظت اولیه ۶،۴،۲-تری کلروفنول، راندمان حذف نیز افزایش چشمگیری داشت. در غلظت‌های پایین ۶،۴،۲-تری کلروفنول جهت کاهش هزینه می‌توان از غلظت پایین نانوذره استفاده کرد، ولی در غلظت‌های بالاتر ۶،۴،۲-تری کلروفنول با استفاده از غلظت ۰/۶ گرم در لیتر نانوذره می‌توان به کارایی مناسب‌تری از حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول دست یافت. علاوه بر آن مدل درجه دو در حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول توسط فرآیند تلفیقی مناسب بوده و طراحی انجام شده سطح پاسخ برای ارزیابی تعداد زیادی از متغیرها با کمترین تعداد آزمایش قابل بررسی می‌باشد. علاوه بر آن در این مطالعه مشخص شد فرآیند فوتوکاتالیستی حذف ۶،۴،۲-تری کلروفنول با استفاده از نانوذرات دی‌اکسیدروی، یک روش مناسب و با قابلیت بالا در تأمین استانداردهای زیست محیطی می‌باشد؛ به طوری که بر اساس استاندارد سازمان بهداشت جهانی غلظت کلروفنل‌ها در فاضلاب جهت تخلیه به منابع آب‌های سطحی ۱ میلی‌گرم در لیتر می‌باشد. همچنین بر اساس استاندارد کشور ژاپن، مقدار مجاز ترکیبات فنلی در پساب‌های خروجی از تصفیه‌خانه‌های صنایع ۵ میلی‌گرم در لیتر است. با توجه به شرایط بهینه به دست آمده از این مطالعه، غلظت باقی‌مانده در پساب نهایی ۲ میلی‌گرم در لیتر است که این غلظت به استانداردهای مربوطه نزدیک می‌باشد.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان تمام نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. همچنین هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج یا تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می‌کنند.

تشکر و قدردانی

زاهدان به دلیل حمایت‌های مادی و معنوی در انجام این مطالعه، تشکر و قدردانی می‌شود.

این مقاله حاصل بخشی از نتایج طرح تحقیقاتی مصوب در معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی زاهدان (شماره ثبت طرح ۸۲۵۷) می‌باشد. بدین وسیله از دانشگاه علوم پزشکی

References

- Liu Y. Aqueous p-chloronitrobenzene decomposition induced by contact glow discharge electrolysis. *Hazardous Materials*. 2009;166(2-3):1495-9.
- Nano G, Strathmann T. Application of surface complexation modeling to the reactivity of iron(II) with nitroaromatic and oxime carbamate contaminants in aqueous TiO₂ suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 15 may 2008;321(2):350-9.
- Zhang T, You I, Zhang Y. Photocatalytic reduction of p-chloronitrobenzene on illuminated nano-titanium dioxide particles. *Dyes and pigments*. 2006;68(2-3):95-100.
- Qasemi M, Afsharnia M, Zarei A, Najafpoor A, Salari S, Shams M. Phenol removal from aqueous solution using *Citrullus colocynthis* waste ash. *Dyes and pigments*. 2018;18:620-628.
- WHO. International Program on Chemical Safety, Environmental Health Criteria 71:Chlorophenols. Geneva: WHO. 1987:1-19.
- Kiefer MC, Hengraprom S, Knuteson S. Environmental Engineering Chemistry II: organochlorines: Analysis of the Chlorophenol Group. *Clemson University EE and S*. 1998;345:1-11.
- Otte MP, Comeau Y, Samson R, Wager C. Enhancement of Penta-chlorophenol Bioremediation Using Organic and Inorganic Support. *Bioremediation*. 1999;3(1):35-45.
- An F, Feng X, Gao B. Adsorption property and mechanism of composite adsorbent PMAA/SiO₂ for aniline. *Hazardous Materials*. 2010;178(1-3):499-504.
- Dehghanifard E, JonidiJafari A, Kalantari RR, Gholami M, Esrafil A. Photocatalytic Removal of Aniline from Synthetic Wastewater using ZnO Nanoparticle under Ultraviolet Irradiation. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012;5(2):167-78. (in Persian)
- Gómez JL, León G, Hidalgo AM, Gómez M, Murcia MD, Griñán G. Application of reverse osmosis to remove aniline from wastewater. *Desalination*. 2009;245(1-3):687-93.
- Dvořák L, Lederer T, Jirků V, Masák J, Novák L. Removal of aniline, cyanides and diphenylguanidine from industrial wastewater using a full-scale moving bed biofilm reactor. *Process Biochemistry*. 2014;49(1):102-9.
- Dehghani M, Mahmoodi M, Zareic A. Toxicity study of UV/ZnO treated solution containing Reactive blue 29 using *Daphnia magna* as a biological indicator. *MethodsX*. 2019;6:660-5.
- Wu G-Q, Zhang X, Hui H, Yan J, Zhang Q-S, Jing-Lin Wan, et al. Adsorptive removal of aniline from aqueous solution by oxygen plasma irradiated bamboo based activated carbon. *Chemical Engineering*. 2012;185-186:201-10.
- <http://www.epa.gov/chemfact/anali-sd.txt>, Aniline Fact Sheet, 9105.
- Gürten AA, Uçan S, Özler MA, Ayar A. Removal of aniline from aqueous solution by PVC-CDAE ligand-exchanger. *Hazardous Materials*. 2005;120(1-3):81-7.
- Juang RS, Huang WC, Hsu YH. Treatment of phenol in synthetic saline wastewater by solvent extraction and two-phase membrane biodegradation. *Journal Hazard Mater*. 2009;164(1):46-52.
- Dianati-Tilaki R, Zazoli M, Yazdani J, Alamgholilu M, Rostamali E. Degradation of 4-chlorophenol by sunlight using catalyst of zinc oxide. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2014;23(2):196-201. (in Persian)
- Saeedi S, Godini H, Kamarehie B, Zare S, Rashidipoor M, Ebrahimi Z, et al. Investigation of Experimental Factors in Photocatalytic Degradation of Phenol from Aqueous Solution by UV/ZnO. *Environmental Health Engineering*. 2016;3(3):220-7. (in Persian)
- Gaya UI, Abdullah AH, Zainal Z, Hussein MZ. Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: intermediates, influence of dosage and inorganic anions. *Hazard Mater*. 2009;168(1):57-63.
- Meshram S, Limayeb R, Ghodke S, Nigama S, Sonawane S, Chikate R. Continuous flow photocatalytic reactor using ZnO-bentonite nanocomposite for degradation of phenol. *Chemical Engineering*. 2001;172(2-3):1008-15.
- Ashrafi S, Kamani H, Soheil-Arezomand H, Yousefi N, Mahvi A. Optimization and modeling of process variables for adsorption of Basic Blue 41 on NaOH-modified rice husk using response surface methodology. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(30):14051-9. (in Persian)
- Wu J, Zhang H, Oturan N, Wang Y, Chen L, Oturan M. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO₂-IrO₂) anode. *Chemosphere*. 2012;87(6):614-20.

23. Dehghania M, Zarei A, Mesdaghinia A, Nabizadeh R, Alimohammadi M, Afsharnia M, et al. Production and application of a treated bentonite–chitosan composite for the efficient removal of humic acid from aqueous solution. *Chemical Engineering Research and Design*. 2018;140:102-15.
24. Sharifi M. Optimization of coagulation-flocculation process for turbidity removal using response surface methodology: a study in Ilam water treatment plant, Iran. *Desalination and Water Treatment*. 2019;147:234-42.
25. Mohammadi A, Zareib A, Alidadi H, Afsharniab M, Shams M. Two-dimensional zeoliticimidazolate framework-8 for efficient removal of phosphate from water, process modeling, optimization, kinetic, and isotherm studies. *Desalination and Water Treatment*. 2018;129:244-54.
26. Azari A, Gholami M, Torkshavand Z, Yari AR, Ahmadi E, Kakavandi B. Evaluation of basic violet 16 adsorption from aqueous solution by magnetic zero valent iron-activated carbon nanocomposite using response surface method: isotherm and kinetic studies. *Mazandaran Univ Med Sci*. 2015;25(121):333-47. (in Persian)
27. Bazrafshan E, Mohammadi L, Balarak D, Keikhaei S, Mahvi AH. Optimization of diazinon removal from aqueous environments by electrocoagulation process using response surface methodology. *Mazandaran Univ Med Sci*. 2016;26(138):118-30. (in Persian)
28. Zazouli M, Dianatitilaki R, Safarpour M. Nitrate removal from water by nano zero valent iron in the presence and absence of ultraviolet light. *Mazandaran Univ Med Sci*. 2016;24(113):151-61. (in Persian)
29. Zazouli M, Ebrahimzadeh MA, YazdaniCharati J, ShiralizadehDezfoli A, Rostamali E, Veisi F. Effect of sunlight and ultraviolet radiation in the titanium dioxide (TiO₂) nanoparticles for removal of furfural from water. *Mazandaran Univ Med Sci*. 2013;23(107):126-38. (in Persian)
30. Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A removal from aqueous solution by activated carbon and eggshell. *Mazandaran Univ Med Sci*. 2013;22(2):129-38. (in Persian)
31. Pavasupree S, Suzuki Y, Pivsa-Art S, Yoshikawa S. Synthesis and characterization of nanoporous, nanorods, nanowires metal oxides. *Science and Technology of Advanced Materials*. 2005;6(3-4):224-9.
32. Ray S, Lalman JA, Biswas N. Using the Box- Benkhen technique to statistically model phenol photocatalytic degradation by titanium dioxide nanoparticles. *Chem eng*. 2009;150(1):15-24.
33. Kim K, Cho E, Thokchom B, Cui M, Jang M, Khim J. Synergistic sonoelectrochemical removal of substituted phenol: Implications of ultrasonic parameters and physicochemical properties. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2015;24:172-7.
34. Busca G, Berardinelli S, Resini C, Arrighi L. Technologies for the removal of phenol from fluid streams: A short review of recent developments. *Hazard Mater*. 2008;160(2-3):265-88.
35. Caturla F, Martin-Martinez J, Molina-Sabio M, Rodriguez-Reionoso F, Torregrosa R. Adsorption of Substituted Phenols on activated carbon. *Colloid Interface Sci*. 1988;124(2):528-34.
36. Lathasree S, Rao AN, SivaSankar B, Sadasivam V, Rengaraj K. Heterogeneous photocatalytic mineralization of phenols in aqueous solutions. *Molecular Catalysis A: Chemical*. 2004;223(1-2):101-5.
37. Yu H, Zheng X, Yin Z, Tao F, Fang B, Hou K. Preparation of nitrogen-doped TiO₂ nanoparticle catalyst and its catalytic activity under visible light. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2007;15(6):802-7.
38. Guo Z, Ma R, Li G. Degradation of phenol by nanomaterial TiO₂ in wastewater. *Chemical Engineering*. 2006;119(1):55-9.
39. Kilic M, Apaydin-Varol E, Pütün AE. Adsorptive removal of phenol from aqueous solutions on activated carbon prepared from tobacco residues: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Hazard Mater*. 2011;189(1-2):397-403.
40. Hameed BH, Rahman AA. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material. *Hazard Mater*. 2008;160(2):576-81.
41. Srihari V, Das A. Comparative studies on adsorptive removal of phenol by three agrobased carbons: Equilibrium and isotherm studies. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2008;71(1):274-83.
42. Chiou CH, Wu C, Juang RS. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. *Chemical Engineering Journal*. 2008;139(2):322-9.
43. Bensaadi Z, Yeddou-Mezenner N, Trari M, Medjene F. Kinetic studies of β blocker photodegradation on TiO₂. *Environmental Chemical Engineering*. 2014;2(3):1371-7.
44. Yang L, E.Yu L, B.Rayb M. Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis. *Water Research*. 2008;42(13):3480-8.
45. Mahvi AH, Ghanbarian M, Nasserri S, Khairi A. Mineralization and discoloration of textile wastewater by TiO₂ nanoparticles. *Desalination*. 2009;239(1-3):309-16. (in Persian)
46. Rengaraj S, Venkataraj S, Yeon JW, Kim Y, Li X, Pang G. Preparation, characterization and application of Nd-TiO₂ photocatalyst for the reduction of Cr (VI) under UV light illumination. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2007;77(1-2):157-65.
47. Pardeshi SK, Patil AB. A Simple Route for Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Zinc Oxide Suspension Using Solar Energy. *Sol Energy*. 2008;82(8):700-5.