

## کاربرد فرایند ازن زنی در حذف کاتکول از محلول‌های آبی

علی احمد آقاپور<sup>۱\*</sup>, سیدغلامرضا موسوی<sup>۲</sup>, کامیار یغمائیان<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت ۱۳۹۴/۰۴/۱۸ تاریخ پذیرش ۱۳۹۴/۰۶/۱۹

### چکیده

**پیش‌زمینه و هدف:** کاتکول به عنوان یک ترکیب فنلی، سلطانزا و سمی مطرح بوده و از طریق فاضلاب‌های صنایع مختلف وارد محیط‌زیست می‌شود. هدف اصلی این طرح، بررسی کارایی فرایند ازنی در حذف کاتکول از آب هست.

**مواد و روش کار:** برای تعیین غلظت کاتکول از دستگاه کروماتوگرافی گازی با فشار بالا (HPLC) استفاده گردید. غلظت ازن و اکسیژن موردنیاز شیمیایی (COD) با روش‌های استاندارد انجام گرفت.

**یافته‌ها:** کارایی فرایند ازن زنی در تجزیه کاتکول تحت شرایط بهینه (۱۰ pH، غلظت L mg/min ۱۰۰، دوز ازن زنی ۲/۱ mg/min و زمان واکنش ۲۰ min) ۱۰۰% بود.

**بحث و نتیجه‌گیری:** این فرایند تا غلظت L ۱۰۰ mg می‌تواند به عنوان فرایند مستقل در تصفیه آب‌های آلوده به کاتکول مورداستفاده قرار گیرد. همچنین به علت داشتن اثر هم‌افزایی فرایند ازن زنی با فرایندهای بیولوژیک، در صورتی که غلظت کاتکول از L ۱۰۰۰ mg کمتر باشد، این فرایند می‌تواند به عنوان پیش‌تصفیه موردنیاز قرار گیرد. بنابراین فرایند ازن زنی می‌تواند به عنوان یک فرایند مستقل و فرایند پیش‌تصفیه برای تجزیه و معدنی سازی ترکیبات شیمیایی سمی و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی مطرح باشد.

**واژه کلیدی:** ازن زنی، تجزیه شیمیایی، محلول‌های آبی و کاتکول

مجله پزشکی ارومیه، دوره بیست و ششم، شماره هفتم، ص ۵۶۱-۵۷۰، مهر ۱۳۹۴

آدرس مکاتبه: ارومیه، دانشگاه علوم پزشکی ارومیه، دانشکده بهداشت، تلفن: ۰۴۴۳۲۷۵۲۳۰۶

Email: aaaghapour@gmail.com

### مقدمه

آلی فرایندهای بیولوژیکی به دلیل کارایی بالا، ارزان قیمت بودن و بهره‌برداری آسان، معمولاً اولین و قابل قبول‌ترین گزینه مطرح می‌باشد (۱-۸). از طرفی، تجزیه بیولوژیکی و حذف ترکیبات شیمیایی آلی از آب و فاضلاب، به طور عمده توسط فعالیت‌های متابولیکی ارگانیسم‌های زنده از جمله باکتری‌ها صورت می‌گیرد و به همین خاطر فرایندهای بیولوژیکی در تصفیه فاضلاب‌هایی که دارای ترکیبات سمی و مقاوم هستند، معمولاً نتایج رضایت‌بخشی ارائه نمی‌دهند (۹-۱۱). روش‌های فیزیکی تصفیه مانند جذب سطحی، فقط ترکیب آلانینه از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌نماید ولی همچنان خصوصیات آلانینگی حفظ می‌گردد (۶). بنابراین این روش‌ها، فن مناسب برای حذف ترکیبات سمی نمی‌باشد.

کاتکول یک ترکیب آلی از گروه ترکیبات فنلی بوده و از طریق صنایع مختلف مانند سَم سازی، داروسازی و سازنده لوازم آرایشی، رنگ‌سازی، رنگرزی، لاستیک‌سازی، پلاستیک‌سازی، صنایع چوب و کارتون و کاغذ، پالایشگاه‌های نفت، صنایع پتروشیمی و صنایع سازنده قططران از زغال‌سنگ وارد محیط‌زیست می‌شود (۱، ۲).

آژانس بین‌المللی تحقیقات سلطان وابسته به سازمان جهانی بهداشت، کاتکول را از نظر سلطان‌زنایی در گروه ۲B طبقه‌بندی نموده است (۳). همچنین کاتکول دارای ساختار آرماتیکی بوده و جزء ترکیبات سمی و مقاوم آلوده‌کننده آب و محیط‌زیست می‌باشد (۴، ۵). برای تصفیه مواد آلی موجود در آب و فاضلاب از جمله کاتکول معمولاً از روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی و یا ترکیبی از آن‌ها استفاده می‌شود. در تصفیه فاضلاب‌های دارای مواد

<sup>۱</sup> استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ارومیه و عضو مرکز تحقیقات سالید تومور (نویسنده مسئول)

<sup>۲</sup> دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس

<sup>۳</sup> دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران

این مطالعه، اثر پارامترهای مهم ارجمله غلظت ازن و غلظت کاتکول مورد مطالعه قرار نگرفته است (۱۵). در این مطالعه، شرایط بهینه بهره‌برداری از فرایند SOP شامل پارامترهای pH، دوز ازن، زمان واکنش و غلظت اولیه کاتکول مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین کارایی این فرایند در شرایط بهینه برای حذف کاتکول و COD مرتبط با آن، مورد بررسی خواهد گرفت.

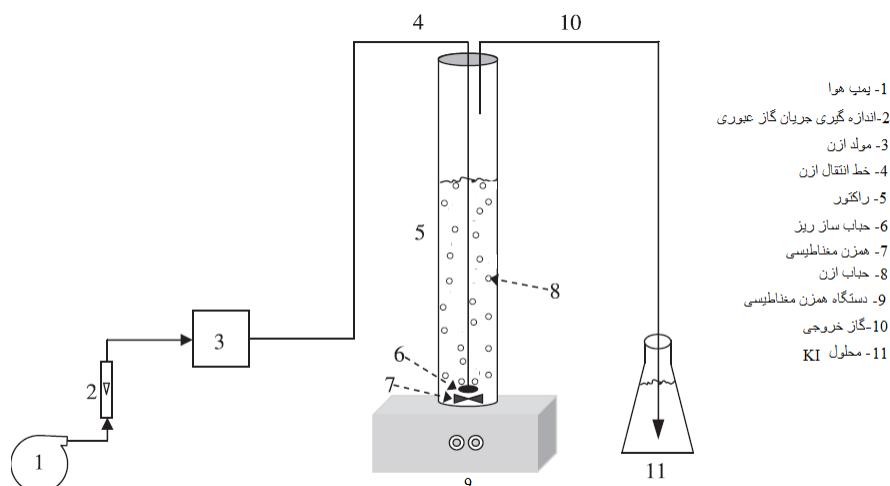
## مواد و روش‌ها

### راکتور ازن زنی:

راکتور مورداستفاده در این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی، از جنس شیشه و استوانه‌ای شکل با مشخصات حجم مغاید  $250\text{ mL}$  و دارای حباب‌ساز ریز جهت پخش ازن در آب بود. دستگاه تولیدکننده ازن مورداستفاده با مارک تجاری ARDA و با مدل AEGCOG-2A و توان تولید ازن  $5\text{ g/h}$  با تغذیه‌هوا بود. از یک دستگاه دبی سنج کالیبر شده SKC، برای اندازه‌گیری و تنظیم دبی گاز ورودی به راکتور استفاده گردید. با توجه به مقادیر بالای کاتکول در فاضلاب صنایع، غلظت اولیه فاضلاب ورودی  $\text{mg/L}$   $100-1500$  انتخاب شده است. برای تهیه محلول اولیه کاتکول از آب مقتدر استفاده گردید. کارایی تجزیه و حذف ترکیب کاتکول بعد از نمونه‌برداری به وسیله دستگاه HPLC و COD تعیین گردید.

اموزه برای تجزیه ترکیبات سمی و آلاینده مقاوم، فرایندهای اکسیداسیون شیمیایی و ترکیب آن‌ها با فرایندهای متعارف بیولوژیکی توجه زیادی را به خود معطوف نموده است (۱۱). یکی از اکسیدان‌های مهم مطرح در زمینه اکسیداسیون شیمیایی، ازن می‌باشد. ازن می‌تواند مواد آلاینده موجود در آب و فاضلاب را با روش اکسیداسیون مستقیم<sup>۱</sup> و انتخابی<sup>۲</sup> اکسید نماید و یا از طریق مکانیسم واکنش‌های زنجیره‌ای<sup>۳</sup> که تولید رادیکال‌های هیدروکسیل آزاد می‌نماید، آن‌ها را تجزیه نماید (۱۲، ۱۳). در روش اکسیداسیون مستقیم و انتخابی، ازن مواد آلی موجود را به صورت اولویت‌بندی شده مورد تجزیه قرار می‌دهد که در این میان ترکیبات آروماتیک مانند کاتکول از اولویت خاصی برخوردار می‌باشند. بنابراین بخش عمده‌ای از ازن صرف تجزیه ترکیبات پیچیده به ترکیبات ساده‌تر می‌گردد. با وجود اینکه از نقطه نظر اقتصادی، استفاده از ازن، برای معدنی سازی ترکیبات آلی مقاوم مقرر به صرفه نمی‌باشد (۱۴، ۱۱). با این حال اموزه استفاده از ازن زنی به عنوان پیش‌تصفیه برای تبدیل اولیه ترکیبات مقاوم، به ترکیبات قابل تجزیه بیولوژیک میانی ساده‌تر که به راحتی قابل تجزیه در فرایندهای بیولوژیکی می‌باشند، دارای طرفداران بیشتری می‌باشد (۶، ۱۱).

بررسی متون علمی موجود نشان می‌دهد، فقط یک مطالعه توسط HSU در خصوص تجزیه شیمیایی کاتکول با ازن زنی در راکتور القاء گاز، با غلظت ثابت  $330\text{ mg/L}$  انجام شده است. در



شکل (۱): شماتیک راکتور ازن زنی

<sup>1</sup> Direct

<sup>2</sup> Selective

<sup>3</sup> Chain reaction mechanism

قرار گرفته و نتایج آن در شکل ۲ آورده شده است. با توجه به اهمیت بالای pH در فرایند ازن زنی، و بونیزه شدن ترکیبات آلی، در این مطالعه اثر pH اولیه فاضلاب ورودی در تجزیه و حذف کاتکول از فاضلاب با استفاده از فرایندهای SOP مورد بررسی قرار گرفت. فرایند SOP بیشترین راندمان حذف کاتکول را در pH ۱۰ دارد و بعداز آن به ترتیب pH های ۸، ۶ و ۴ قرار دارند. نتایج به دست آمده در این بخش با نتایج گزارش شده توسط Hsu و همکارش مطابقت دارد. مکانیسم عمل ازن تابعی از pH می باشد. بطوریکه ازن به دو طریق مستقیم و غیرمستقیم (عمدتاً رادیکال هیدروکسیل) با مواد آلی وارد واکنش می گردد (۶، ۱۵). در واکنش مستقیم، ازن به طور انتخابی با ترکیبات حلقوی مانند کاتکول وارد واکنش می گردد در حالی که در روش واکنش غیرمستقیم، ازن از طریق واکنش های زنجیره ای به اکسیدکننده های ثانویه (عمدتاً رادیکال هیدروکسیل) تبدیل می گردد که دارای پتانسیل اکسیدکننگی خیلی بالاتری از بالاتری (E0: 2.80V) از مولکول ازن (E0 = 2.07V) می باشد (۶، ۱۵).

با افزایش pH در فرایند SOP، مشارکت واکنش غیرمستقیم ازن در تجزیه مواد آلی افزایش می یابد. بنابراین اکسیدکننده های قوی تر مانند رادیکال هیدروکسیل راندمان حذف کاتکول را بالاتر برده است. از طرف دیگر، ثابت تفکیک اسیدی (pKa) برابر ۹/۴۵ می باشد و در pH های بالاتر از آن، بخش مهمی از مولکول های کاتکول بونیزه شده و به حالت یونی در می آید (۱۵). قدرت واکنش پذیری و سرعت واکنش حالت یونی ترکیبات آلی با ازن و بهویژه رادیکال هیدروکسیل معمولاً خیلی بالاتر از حالت غیر یونی آن ها می باشد، بنابراین با توجه به تولید رادیکال های هیدروکسیل و تبدیل کاتکول به حالت یونی در pH ۱۰، راندمان حذف کاتکول بالاتر از سایر pH ها می باشد و به عنوان pH بهینه برای فرایند SOP انتخاب گردد.

راندمان تجزیه کاتکول در pH ۳، نیز از pH های ۶ و ۸ بالاتر است. در pH ۳ و پایین تر، مولکول ازن به طور مستقیم با کاتکول وارد واکنش می شود و ضمناً سرعت واکنش ازن با کاتکول نیز با کاهش pH افزایش می یابد (۱۵). بنابراین مولکول ازن، به طور مستقیم و به طور انتخابی و سریع با کاتکول وارد واکنش می شود و به همین دلیل راندمان تجزیه کاتکول در این pH بالاتر از pH های ۶ و ۸ می باشد. بر اساس دلایل مطرح شده در بحث pH ۱۰ در pH ۸ نیز راندمان تجزیه از pH بالاتر است و به دلیل پایین بودن تولید رادیکال های هیدروکسیل و غیر یونی بودن بخش مهمی از کاتکول در pH ۶، راندمان تجزیه در این pH از همه کمتر است.

### بهره برداری از راکتور شیمیابی: SOP

با توجه به اینکه pH، یکی از مهمترین پارامترهای تأثیرگذار در فرایندهای شیمیابی است. بهره برداری از راکتور SOP با بررسی اثر pH شروع شد. با عنایت به مکانیسم دوگانه ازن در pH های ۳ و ۱۰ و همچنین ثابت تفکیک اسیدی کاتکول ( $pKa = ۹/۴۵$ )، اثر pH در محدوده ۳-۱۰ مطالعه گردید. در این مرحله سایر پارامترها ثابت نگهداشته شد. سپس اثر زمان واکنش برای تعیین زمان واکنش مناسب در محدوده ۲-۳۰ دقیقه انجام گرفت. غلظت کاتکول نیز یکی از پارامترهای تأثیرگذار بوده و در این مطالعه غلظت کاتکول در محدوده ۱۰۰، ۵۰۰ و ۱۰۰۰ میلی گرم در لیتر مطالعه گردید. با توجه به اینکه ازن به عنوان اکسیدکننده اصلی می تواند یکی از مهمترین پارامترهای تأثیرگذار در کارایی فرایند باشد، بنابراین اثر دوز ازن در سه غلظت ۲/۱، ۳/۱ و ۲/۶ مطالعه گردید. برای تعیین میزان معدنی سازی ترکیب کاتکول در فرایند SOP از پارامتر COD استفاده گردید. در این مطالعه هریک از مراحل مورد بررسی حداقل دو بار تکرار گردید.

### روش آنالیز:

برای اندازه گیری کاتکول از یک دستگاه کروماتوگرافی گازی با فشار بالا (HPLC) با مارک تجاری Agilent 1200 UV-Detector، دستگاه visible مخصوص تجاری Agilent 1200 DAD با ستون با C18، Nucleodur، 250×4.6mm، ۵μ درجه حرارت ۲۷۸nm استفاده گردید. پروتکل اندازه گیری آن در جدول ۱ آورده شده است. زمان ماند پیک کاتکول ۴/۲ min تعیین گردید.

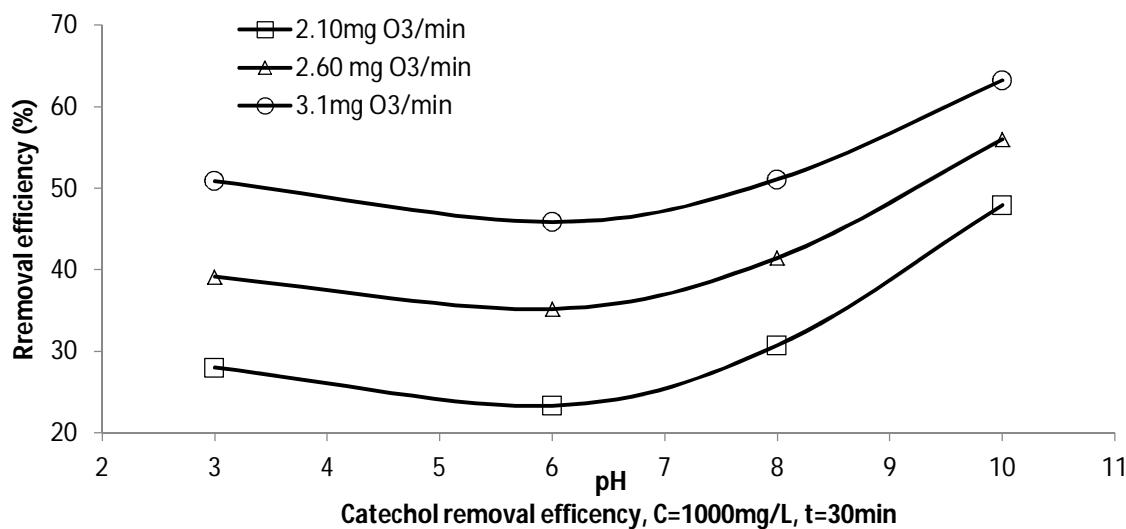
**جدول (۱):** پروتکل اندازه گیری کاتکول با HPLC

ردیف	نام پارامتر	مقادیر
۱	فاز متحرک	متانول: آب (۵۵:۴۵)
۲	دبی فاز متحرک	۱mL/min
۳	درجه حرارت	۲۳ °C
۴	طول موج	۲۷۸nm

برای تعیین میزان معدنی شدن ترکیب کاتکول، کل فرآورده های آلی تولید شده با آزمایش COD و بر اساس روش استاندارد شماره ۵۲۲۰ D کتاب روش های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب ویرایش سال ۲۰۰۵ صورت گرفت (۱۶). اندازه گیری غلظت ازن ورودی به راکتور نیز بر اساس روش استاندارد ۳۳۵۰ E کتاب روش های استاندارد آزمایشات آب و فاضلاب، انجام گرفت (۱۶).

### بحث و نتیجه گیری

مطالعه اثر pH اولیه بر کارایی فرایندهای SOP و COP: برای درک بهتر فرایند SOP، در این مطالعه اثر همزمان دوز ازن و اثر pH اولیه فاضلاب ورودی بر تجزیه کاتکول مورد بررسی



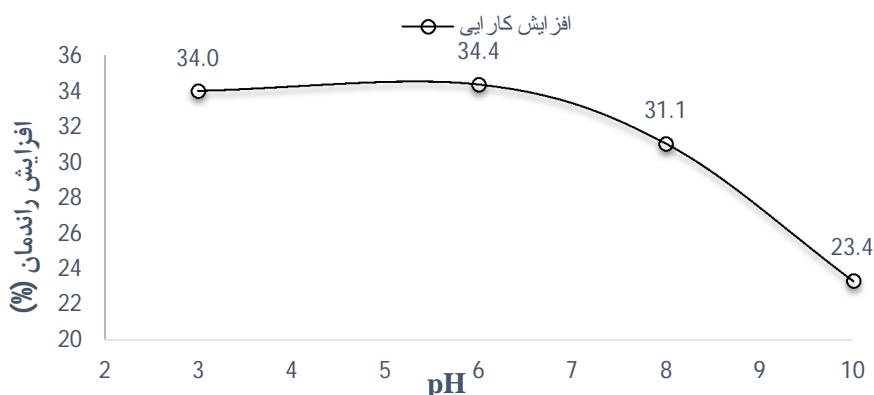
شکل (2): اثر pH و دوز ازن در تجزیه کاتکول در فرایندهای SOP

شرایط کاری: غلظت کاتکول: ۱۰۰۰ mg/L، زمان واکنش ۲۰ min

قدرت بالای اکسیداسیون، غیرانتخابی عمل نموده و علاوه بر کاتکول ترکیبات میانی تولیدشده را نیز اکسید می‌نماید. این در حالی است که در pH های پایین (بهویژه ۳ pH)، بخش مهمی از ازن با روش اکسیداسیون مستقیم، آن را تجزیه نموده و به طور انتخابی مولکول کاتکول را تجزیه می‌نماید. پس افزایش دوز ازن در pH های پایین، تأثیر زیادی در افزایش کارایی تجزیه کاتکول در SOP دارد. بنابراین در صورت استفاده از pH بالا (مانند pH10) به عنوان pH بهینه، بهتر است از دوز پایین ازن (۲/۱ mg/min) به عنوان دوز بهینه استفاده گردد. به علت بالا بودن هزینه‌های تولید ازن، استفاده از دوز پایین آن از نظر اقتصادی نیز مقرن به صرفه می‌باشد.

اثر دوز ازن بر تجزیه کاتکول در فرایند SOP:

نتایج اثر دوز ازن در تجزیه کاتکول در فرایندهای SOP در شکل‌های ۲ آورده شده است. ضمناً برای بررسی بهتر تأثیر دوز ازن، افزایش کارایی حذف کاتکول از فاضلاب، با افزایش دوز ازن از ۲/۱ mg/min به ۳/۱ mg/min در pH های مختلف بررسی شده و در شکل ۳ آورده شده است. بطوریکه در شکل ۳ ملاحظه می‌گردد، با افزایش pH، تأثیر دوز ازن در افزایش کارایی فرایند SOP، کاهش می‌یابد. این موضوع می‌تواند به روش تأثیر ازن در تجزیه کاتکول مرتبط باشد. بطوریکه قبل اشاره شد با افزایش pH میزان تجزیه ازن و تبدیل آن به رادیکال‌های مختلف از جمله رادیکال هیدروکسیل افزایش می‌یابد و این رادیکال‌ها به دلیل



شکل (3): میزان افزایش تجزیه کاتکول با افزایش دوز ازن در pH های مختلف در فرایندهای SOP

شرایط کاری: غلظت کاتکول: ۱۰۰۰ mg/L، زمان واکنش ۲۰ min

برای بررسی بهتر تأثیر زمان ماند در تجزیه کاتکول، کنتیک تجزیه آن در فرایندهای SOP مورد بررسی قرار گرفته و نتایج آن در شکل ۵ نشان داده شده است. بطوریکه ملاحظه می‌گردد، نتایج تجزیه کاتکول در فرایندهای SOP در pH های ۸ و ۱۰ و COP در pH ۸ بیشترین مطابقت را با واکنش‌های درجه اول کاذب دارد. معادلات ۱ تا ۴ کنتیک تجزیه کاتکول در SOP را به ترتیب در pH های ۳، ۶، ۸ و ۱۰ نشان می‌دهد.

مطالعه اثر زمان واکنش بر تجزیه کاتکول در فرایند SOP و کنتیک تجزیه کاتکول:

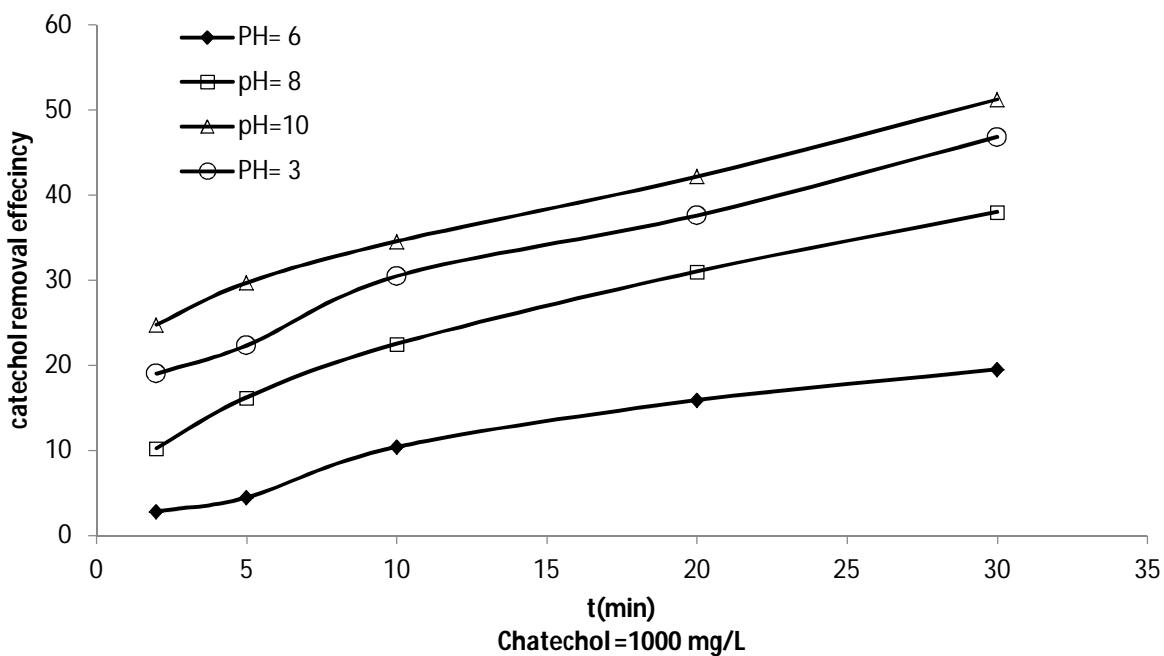
در این مطالعه اثر زمان واکنش در محدوده ۲ تا ۳۰ دقیقه بر تجزیه کاتکول در فرایند SOP در pH های مختلف مورد مطالعه قرار گرفته و نتایج آن در شکل ۴ آورده شده است. بطوریکه در شکل ۴ ملاحظه می‌گردد، در فرایند SOP تجزیه کاتکول در همه pH ها، در طول زمان واکنش دارای روند یکنواختی می‌باشد. تجزیه کاتکول در pH ۱۰ اندکی بیشتر از pH ۳ و بیشتر از بقیه pH ها می‌باشد.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -0.0148t - 0.1846 \quad \text{معادله ۱}$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -0.0069t + 0.0234 \quad \text{معادله ۲}$$

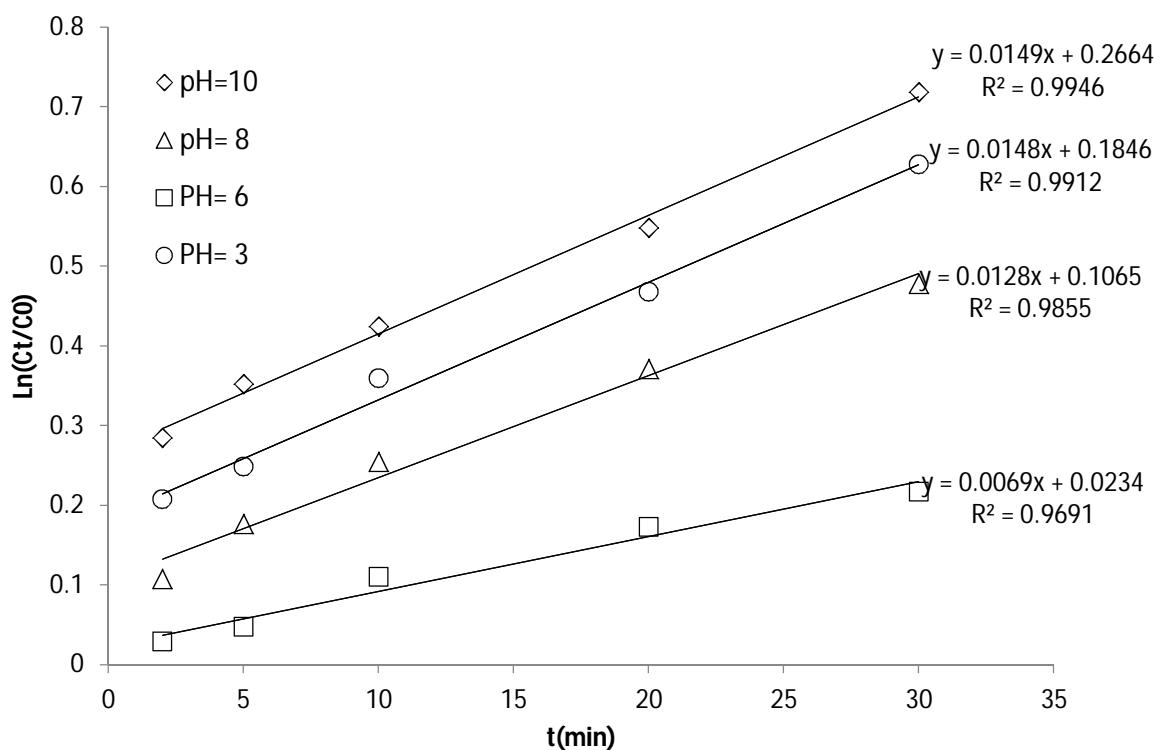
$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -0.0128t + 0.1065 \quad \text{معادله ۳}$$

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -0.0149t - 0.2664 \quad \text{معادله ۴}$$



شکل (۴): اثر زمان واکنش در تجزیه کاتکول در pH های مختلف در فرایندهای SOP

شرایط کاری: غلظت کاتکول: ۱۰۰۰ mg/L، دوز ازن ۲/۱ mg/min



شکل (5): کنتیک تجزیه کاتکول در pH های مختلف در فرایندهای SOP

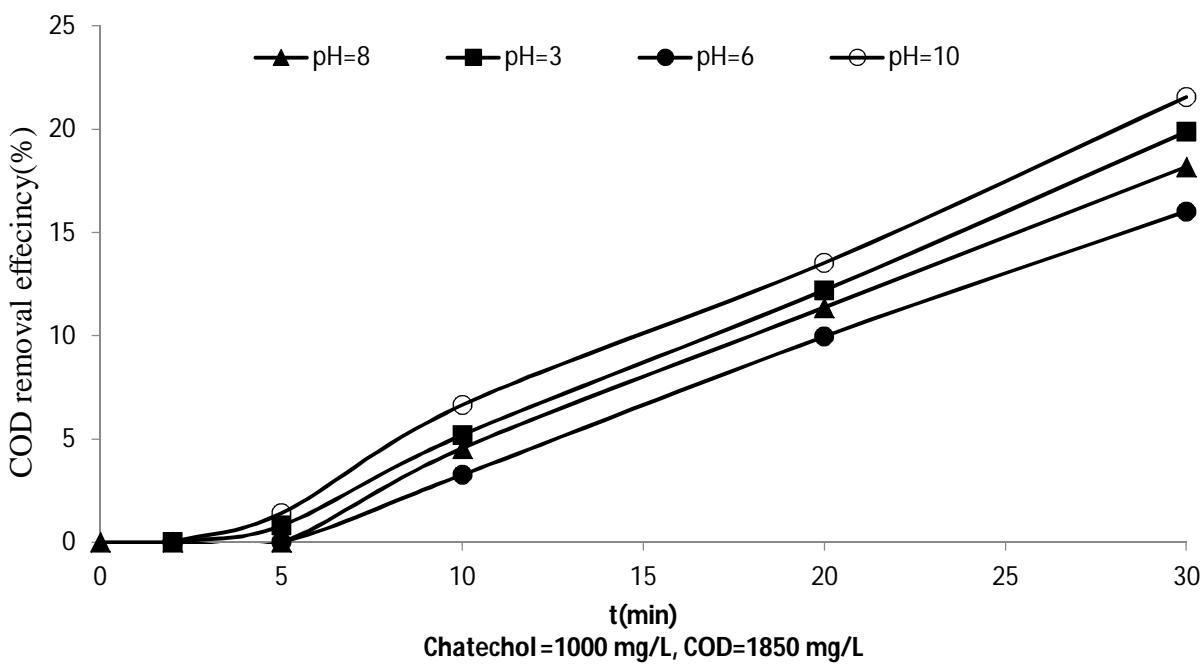
شرایط کاری: غلظت کاتکول: ۱۰۰۰ mg/L، دوز ازن ۲/۱ mg/min

بطوریکه در شکل ۶ ملاحظه می‌گردد با افزایش زمان واکنش، راندمان حذف COD در pH های مختلف افزایش یافته است. با این حال کارایی حذف COD در مقایسه با تجزیه کاتکول خیلی کم بوده و ضمناً در pH های مختلف نیز نزدیک به هم می‌باشد. این موضوع می‌تواند با ترکیبات حاصل از تجزیه کاتکول مرتبط باشد. مطالعات انجام شده نشان می‌دهد که کاتکول پس از تجزیه در فرایند SOP نهایتاً به اسید اگزالیک تبدیل می‌گردد و به دلیل ثابت سرعت واکنش خیلی پایین آن ترکیب با ازن ( $10^{-2} M \cdot s^{-1}$ )  $< 4 \times kO_3$ )، این ترکیب عملاً تجزیه نشده و به ترکیبات معدنی نهایی ( $CO_2$  و  $H_2O$ ) تبدیل نمی‌شود (۱۷).

مقایسه ثابت سرعت واکنش در فرایند SOP در pH های مختلف نشان می‌دهد سرعت تجزیه کاتکول در ۱۰ pH بیشترین مقدار بوده و ۳ pH با اختلاف کمی بعدازآن قرار گرفته است (۱۵). بنابراین باوجود اینکه کارایی تجزیه کاتکول در ۱۰ pH بیشتر از ۳ pH می‌باشد، اما سرعت تجزیه آن در ۳ pH خیلی نزدیک به ۱۰ pH می‌باشد.

معدنی سازی کاتکول (حذف COD) در فرایندهای COP و SOP:

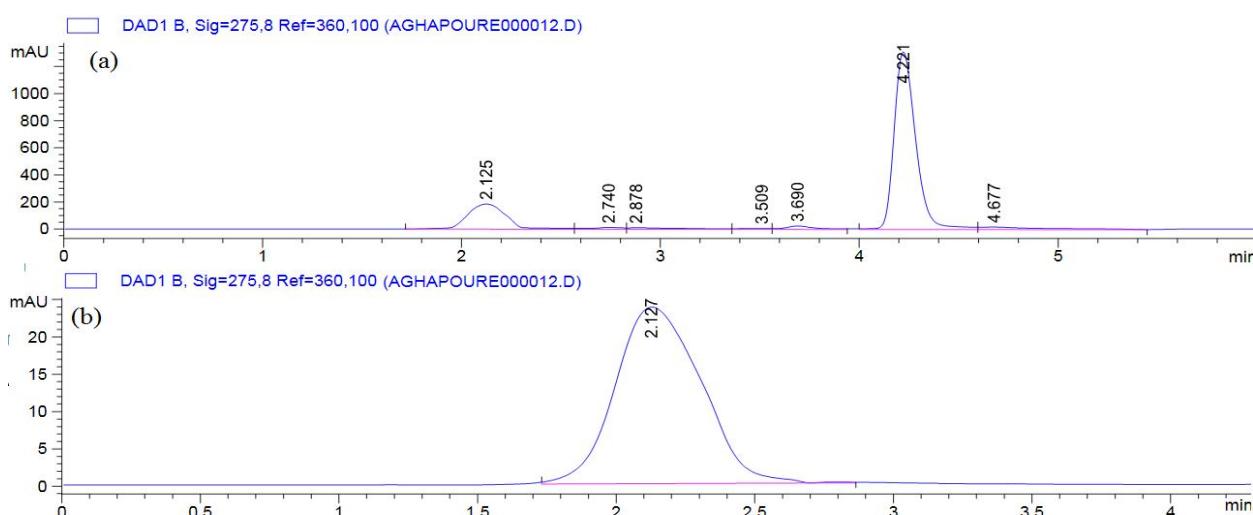
برای بررسی میزان معدنی سازی کاتکول در فرایند SOP راندمان حذف COD در محدوده زمان واکنش ۲-۳۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۶ آورده شده است.



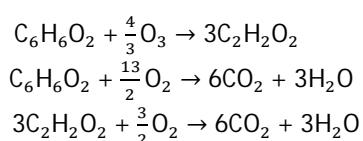
شکل (6): معنی سازی کاتکول در pH های مختلف در فرایندهای SOP  
شرایط کاری: غلظت کاتکول: ۱۰۰۰ mg/L (COD = ۱۸۵۰ mg/L)، دوز ازن ۲/۱ mg/min

تجزیه یک مولکول کاتکول سه مولکول اسید اگزالیک در شرایط استوکیومتریک، تولید می شود.

بررسی ترکیبات حاصل از ازن زنی کاتکول نشان داد که اسید اگزالیک، یک ترکیب غالب می باشد که با گزارشات انجام شده مطابقت دارد (شکل ۷) (۱۵). بنابراین با استناد به معادله ۵، با



شکل (7): نمودار HPLC مربوط به کاتکول ازن زنی شده (A) و اسید اگزالیک خالص (B)



معادله ۵

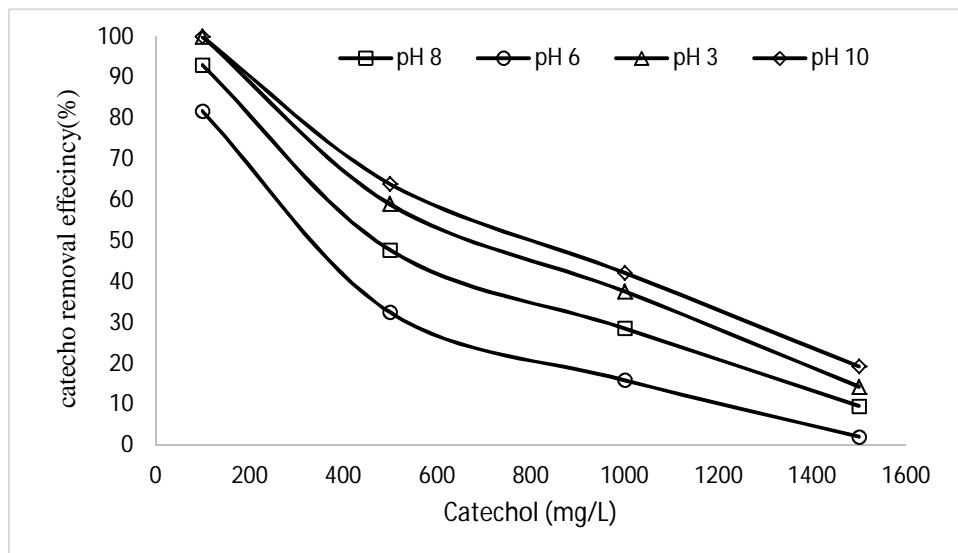
معادله ۶

معادله ۷

مطالعه اثر غلظت کاتکول بر تجزیه آن در فرایند SOP برای بررسی اثر غلظت کاتکول بر تجزیه آن در فرایندهای SOP از غلظتهای ۱۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۵۰۰ mg/L استفاده شد. بطوریکه در شکل ۸ مذکور نتایج آن در شکل ۸ آورده شده است. بطوریکه در شکل ۸ ملاحظه می‌گردد، راندمان تجزیه کاتکول در فرایند SOP در غلظت ۱۰۰ mg/L بسیار خوب است، بطوریکه حداقل مقدار آن در pH ۶ و pH ۳ برابر ۸۲ درصد و حداکثر مقدار آن در pH های ۱۰ و ۳ بوده که برابر ۱۰۰ درصد می‌باشد. بنابراین این فرایند در pH های مختلف می‌تواند به تنها مورد استفاده قرار گیرد. ضمناً این فرایند در غلظت ۵۰۰ و حتی تا ۱۰۰۰ mg/L نیز می‌تواند در اکسیداسیون جزئی ترکیبات آلی به عنوان پیش‌تصفیه جهت تصفیه بیولوژیکی فاضلاب‌های سمی و غلیظ و دارای مواد آلی مقاوم، مورد استفاده قرار گیرد.

اکسیژن موردنیاز تنوریک، یک مولکول کاتکول ۲۰۸ گرم است (معادله ۶) که به سه مولکول اسید اگزالیک تبدیل می‌شود و اکسیژن موردنیاز آنها ۴۸ گرم می‌باشد (معادله ۷). بنابراین در ۳ pH که ازن عمدتاً به طور مستقیم کاتکول را تجزیه می‌نماید، حداکثر ۷۷ درصد از COD مربوط به کاتکول قبل حذف می‌باشد. درنتیجه همچنان به عنوان ترکیب آلی دارای COD در پساب باقی می‌ماند.

در pH های بالاتر بهویژه در ۱۰ pH، بخشی از ازن به رادیکال‌های مختلف از جمله رادیکال هیدروکسیل تبدیل می‌گردد و ثابت سرعت واکنش اسید اگزالیک با رادیکال‌های هیدروکسیل ( $k_{OH} = 1.4 \times 10^{-6} M^{-1} s^{-1}$ )، خیلی بالا می‌باشد بوده و اسید اگزالیک عملاً در ر ۱۰ pH به راحتی می‌تواند معدنی سازی گردد (۱۲، ۱۳). به همین دلیل کارایی حذف COD در این فرایند در ۱۰ pH بالاتر می‌باشد.



شکل (۸): اثر غلظت بر کارایی فرایندهای SOP در تجزیه کاتکول در pH های مختلف

شرایط کاری: دوز ازن ۲/۱ mg/min

همچنین این فرایند می‌تواند در افزایش ظرفیت تصفیه خانه‌های فاضلاب صنعتی نیز مؤثر واقع گردد.

### سپاسگزاری

این مقاله حاصل بخشی از نتایج رساله دوره دکتری بوده و در انجام آن از بودجه و امکانات دانشگاه تربیت مدرس استفاده شده که بدبین و سیله تشكر و قدردانی می‌نماییم.

### نتیجه‌گیری

کارایی فرایند ازن زنی در تجزیه کاتکول تحت شرایط بهینه (۱۰ pH، غلظت ۱۰۰ mg/L، دوز ازن زنی ۲/۱ mg/min، زمان واکنش ۲۰ min) در حد ۷۷% بود. کارایی این فرایند در حذف COD مرتبط با کاتکول در زمان ماند ۲۰ دقیقه و دوز ازن ۲/۱ mg/min، کم می‌باشد. ازن زنی می‌تواند به عنوان یک فرایند پیش‌تصفیه برای تجزیه و معدنی سازی ترکیبات شیمیایی سمی و مقاوم به تجزیه بیولوژیکی در غلظت‌های کمتر از ۱۰۰۰ mg/L مورد استفاده قرار گیرد.

**References:**

1. Mandal A, Ojha K, Deb AK, Bhattacharjee S. Removal of catechol from aqueous solution by advanced photo-oxidation process. *Chem Eng J* 2004;102:203–8.
2. Moussavi G, Aghapour AA, Yaghmaeian K. The degradation and mineralization of catechol using ozonation catalyzed with MgO/GAC composite in a fluidized bed reactor. *Chem Eng J* 2014;249:302-10.
3. IARC. Summaries & Evaluations catechol 1999.
4. Larson RA. Naturally occurring antioxidants. New York: Lewis publishers; 1997.
5. Lofrano G, Rizzo L, Grassi M, Belgiorno V. Advanced oxidation of catechol: A comparison among photocatalysis, Fenton and photo-Fenton processes. *Desalination* 2009;249:878–83.
6. Moussavi G, khavanin A, Alizadeh R. The integration of ozonation catalyzed with MgO nanocrystals and the biodegradation for the removal of phenol from saline wastewater. *Appl Catal B* 2010; 97:160–7.
7. Moussavi G, Yazdanbakhsh A, Heidarizad M. The removal of formaldehyde from concentrated synthetic wastewater using O<sub>3</sub>/MgO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process integrated with the biological treatment. *J Hazardous Materials* 2009;171:907–13.
8. Aghapour AA, Moussavi G, Yaghmaeian K. Biological degradation of catechol in wastewater using the sequencing continuous-inflow reactor (SCR). *Iran J Environ Health Sci Eng* 2013;11(1):3.
9. Lapertot M, Pulgarín C, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Pérez-Estrada L, Oller I, et al. Enhancing biodegradability of priority substances (pesticides) by solar photo-Fenton. *Water Res* 2006;40(5):1086–94.
10. Munoz R, Guiyesse B. Algal–bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: a review. *Water Res* 2006;40(15):2799–815.
11. Oller I, Malato S, Sánchez-Pérez JA. Combination of advanced oxidation processes and biological treatments for wastewater decontamination—a review. *Sci Total Environ* 2011;409(20):4141–66.
12. Kasprzyk-Hordern B, Zielińska M, Nawrocki J. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl Catal B: Environ* 2003;46(4):639-69.
13. Legube B, Leitner NKV. Catalytic ozonation: a promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catal Today* 1999; 53:61–72.
14. Li L, Zhu W, Zhang P, Chen Z, Han W. Photocatalytic oxidation and ozonation of catechol over carbon-black-modified nano-TiO<sub>2</sub> thin films supported on Al sheet *Water Research* 2003;37:3646–51.
15. Hsu Y-C, Yang H-C, Liu J-W, Chen J-H. The Ozonations of Catechol and Hydroquinone Solutions Using Gas-Inducing Reactor. *j Chin Inst Environ Eng* 2003;13(3):151-8.
16. Lenore SC, Arnold EG, Andrew DE. Standard methods for the examination of water and wastewater. American Public Health Association American Water Works Association and World Environment Federation 20th Ed, Washington DC: 1998.
17. Hsu Y-C, Yang H-C, Liu J-W, Chen J-H. The Ozonations of Catechol and Hydroquinone Solutions Using Gas-Inducing Reactor. *J Chin Inst Environ Eng* 2003;13(3):151-8.

## APPLICATION OF OZONE FOR THE REMOVAL OF CATECHOL FROM AQUATIC ENVIRONMENT

*Ali Ahmad Aghapour<sup>1\*</sup>, Seyed Gholamreza Moussavi<sup>2</sup>, Kamyar Yaghmaeian<sup>3</sup>*

*Received: 9 Jul, 2015; Accepted: 10 Sep, 2015*

### **Abstract**

**Background & Aims:** Catechol, a phenolic compound, is carcinogenic and toxic and enters the environment through industrial waste. The main objective of this paper was to evaluate the performance of the ozone in the removal of catechol from water.

**Materials & Methods:** Catechol concentration was determined using a high-pressure gas chromatography (HPLC). Concentration of ozone and chemical oxygen demand (COD) was measured using standard methods.

**Results:** Efficiency of ozonation process in catechol degradation at optimum conditions (pH 10, catechol concentration 100 mg/L, ozone dosage 2.1 mg/min and reaction time 20 min) was 100%.

**Conclusion:** Ozonation process can be used alone if the catechol concentration is less than 100 mg/L. Also, due to the synergistic effect of ozonation process with biological processes, this process can be used as pre-treatment if the catechol concentration is less than 1000 mg/L. The ozonation can be regarded as the only treatment and pretreatment process for the degradation of organic chemical compounds that are toxic and resistant to biodegradation.

**Keywords:** Ozonation, Degradation, Aqueous solutions and catechol

**Address:** Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Urmia University of Medical Sciences, Urmia, Iran, Tel: +98 4432752306

**Email:** aaaghapour@gmail.com

SOURCE: URMIA MED J 2015; 26(7): 570 ISSN: 1027-3727

---

<sup>1</sup> Assistant Professor, Solid Tumor Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Urmia University of Medical Sciences, Urmia, Iran (Corresponding Author)

<sup>2</sup> Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran

<sup>3</sup> Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran