

# تأثیر pH بر تصفیه فتوکاتالیستی فاضلاب حاوی سایپرمتترین در راکتور با بستر $TiO_2$ تثبیت شده

شهرزاد فاضل\*، امیرصادق کاظمی، مجتبی اعلائی زاده

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی شیمی، مرکز تحقیقات صنایع غذایی و فرایندهای زیستی

پیام‌نگار: sh.fazel@aut.ac.ir

## چکیده

فرایند اکسایش پیشرفته فتوکاتالیستی از روش‌های نوین و کارآمد در تصفیه فاضلاب‌های مختلف صنعتی و کشاورزی می‌باشد. در این پژوهش، از دی‌اکسید تیتانیم به عنوان کاتالیست جهت بررسی تأثیر تغییرات pH بر کاهش غلظت و COD حشره‌کش سایپرمتترین در تصفیه فاضلاب سنتزی کشاورزی استفاده گردید. تثبیت دی‌اکسید تیتانیم (دگوسا، ۲۵-P) بر روی صفحات مشبک استیل به شیوه‌ای ساده و ارزان انجام شد. توزیع همگن و مناسب نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم به وسیله آنالیز SEM و عدم تغییر ماهیت ذرات کاتالیست توسط آنالیز XRD به اثبات رسید. ذرات تثبیت شده کاتالیست بر روی صفحات مشبک که در معرض نور فرابنفش لامپ ۱۵ وات Philips (طول موج ۴۵۰-۳۰۰ نانومتر) در راکتور ستونی قرار گرفت. عمل پایش در این آزمایش هر ۱۵ دقیقه ۱ بار با نمونه‌گیری انجام شده است. بر اساس بررسی‌های انجام شده در مدت ۳ ساعت در دمای ۲۵ درجه سلسیوس و  $pH=7$  غلظت نرمالیزه حشره‌کش (غلظت اولیه: ۷۵ میلی لیتر  $40EC\%$  در ۱۰۰۰ لیتر آب) به نزدیک صفر کاهش یافت. علاوه بر این، در این پژوهش میزان COD محیط خنثی به ۷۸٪ مقدار اولیه (۷۱۰۰ میلی گرم بر لیتر) رسید. همچنین به طور کلی ثابت شد که با افزایش pH ثابت سرعت واکنش حذف آلاینده افزایش می‌یابد و کاهش COD و غلظت تطبیق خوبی با مدل سینتیکی شبه درجه اول دارد.

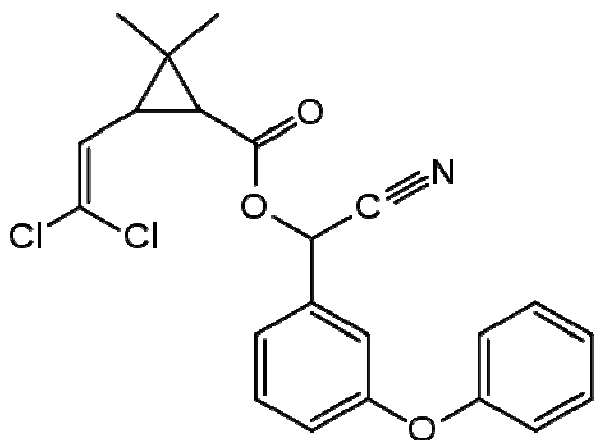
کلمات کلیدی: دی‌اکسید تیتانیم، تخریب نورشیمیایی، فرایند اکسایش پیشرفته، سایپرمتترین، حذف حشره‌کش

## ۱- مقدمه

فاضلاب‌های حاصل از صنایع حشره‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها و کشاورزی، به دلیل مشکلات فراگیر، از اهمیت خاصی برخوردار هستند. علت این امر تأثیر نامطلوب و مستقیم این مواد بر ارگانیزم‌های زنده (حتی در غلظت‌های پایین) و همچنین سمی و بعضاً سرطان‌زا بودن آن‌ها می‌باشد. از این رو قوانین سخت‌گیرانه‌ای برای حذف چنین موادی از فاضلاب‌ها در کشورهای مختلف وضع شده‌اند [۱، ۲]. روش‌های مختلفی برای تصفیه این فاضلاب‌ها مانند اکسایش پیشرفته، انعقاد شیمیایی، ته‌نشین‌سازی، فیلتراسیون، گندزدایی و

جذب سطحی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. اکثر این روش‌ها قادرند تنها بخشی از حشره‌کش را تصفیه کنند و بازدهی تصفیه به ساختار حشره‌کش و مکانیزم تصفیه بستگی دارد [۳]. تلاش برای افزایش بازدهی باعث گسترش استفاده از عوامل قوی‌تر اکسایشی شده است. این روش‌ها، اکسایش پیشرفته نامیده می‌شوند که شامل چند عامل اکسیدکننده قوی هستند که باعث آزاد شدن رادیکال‌های آزاد با قدرت تخریبی بالا می‌شوند [۴]. در حقیقت اکسیدکننده‌های قوی با این نگرش گسترش می‌یابند که در حین فرایند تجزیه مواد، ماده سمی تولید نشود و همچنین به معدنی‌سازی کامل دست پیدا

نخود، گندم و جو به کار می‌رود. تعداد دفعات استفاده از این سم با توجه به رطوبت و میزان جذب زمین، نوع محصول و فصل، بین ۲ تا ۴ دفعه در سال متغیر است. همچنین از این ماده برای از بین بردن نوعی کرم در مرغ‌داری‌ها استفاده می‌شود. نحوه اثر این ماده از طریق اختلال در عمل سلول‌های عصبی با ایجاد اختلال در کانال‌های سدیم، پتاسیم عصبی می‌باشد [۱۹].



شکل ۱- ساختار سایپرمتترین

سایپرمتترین، دارای حلقه‌های بنزن، پیوندهای دوگانه و هالوژن کلر است. برخلاف بسیاری از پیرتروئیدها شکست این حشره‌کش به سادگی امکان‌پذیر نبوده و در برابر نور خورشید مقاوم می‌باشد. سایپرمتترین در سمیت بالا، خطرناک برای محیط زیست می‌باشد. LD<sub>50</sub> برای پستانداران ۲۵۰ الی ۴۱۵۰ میلی گرم بر کیلوگرم، برای پرندگان ۱۰۰۰۰ الی ۲۰۰۰۰ میلی گرم بر کیلوگرم و میزان LC<sub>50</sub> برای ماهی ها ۳۷/۲ میکرو گرم بر لیتر می‌باشد. به دلیل تأثیر مستقیم بر سیستم عصبی، این ماده برای حیوانات خطرناک بوده و می‌تواند منجر به فلج شدن و در برخی موارد مرگ آن‌ها شود. در مورد انسان، این سم باعث سوزش، خارش و سرگیجه می‌شود. اخیراً گمانه‌زنی‌هایی در مورد سرطان زا بودن سایپرمتترین نیز شکل گرفته است. علاوه بر این، وجود این ماده در آبها برای ماهی ها و آبزیان فوق العاده خطرناک و کشنده می‌باشد. از این رو، تصفیه فاضلاب کشاورزی ناشی از این سم دارای اهمیت زیادی در صنایع کشاورزی می‌باشد [۱۹].

کنیم [۵۶]. علاوه بر این، این رادیکال‌های آزاد توانایی جابه‌جایی ترکیب هالوژنی متصل به حلقه‌های آروماتیک و تبدیل آن‌ها به ترکیبات زیست تجزیه پذیر را دارند [۷].

طبق منابع موجود تجزیه حشره‌کش‌ها به وسیله روش‌های نورشیمیایی مختلفی، شامل دسته‌ای که از نور یا انرژی خورشید استفاده می‌کنند، انجام شده است [۸ و ۹]. ثابت شده است که چنین فرایندهایی، تصفیه طولانی مدتی را می‌طلبند و از طرف دیگر هیچ‌گاه به تجزیه کامل حشره کش نمی‌رسند [۱۰]. با توجه به این موضوع، می‌توان قدرت تجزیه اکسید کننده‌های فتوشیمیایی را با استفاده از یک اکسنده همگن یا ناهمگن افزایش داد [۱۱]. فرایندهای همگن بکار رفته شامل: آب اکسیژنه، ازون و یا ترکیبی از آب اکسیژنه/ ازون، آب اکسیژنه/ نور فرابنفش، ازون/ نور فرابنفش/ آهن (II)، آهن (III)/ نور فرابنفش، آهن (II)/ آب اکسیژنه و آهن (III)/ آب اکسیژنه می‌باشند. همچنین سیستم‌های ناهمگن شامل: دوغاب‌های نیمه‌رسانا مانند: دی‌اکسید تیتانیوم یا اکسید روی در مجاورت نور فرابنفش هستند. محصولات نهایی این روش دی‌اکسید کربن و آب می‌باشند. در این روش از یک منبع نوری معمولاً نور فرابنفش، استفاده می‌شود. ماده نیمه‌رسانا به عنوان کاتالیزور در نظر گرفته می‌شود [۱۶-۱۲]. این ترکیبات عمدتاً حاوی انرژی مناسب برای ایجاد شکاف بین نوارهای هدایت و ظرفیتشان می‌باشند. وقتی که این ترکیبات در برابر نور مناسب قرار گیرند الکترون‌های لایه ظرفیتشان تحریک نوری شده به نوار هدایت منتقل و جفت حفره- الکترون‌هایی با واکنش‌پذیری بالا ایجاد می‌شوند که بعد از مهاجرت به سطح ترکیب نیمه‌رسانا در انتقال بار الکتریکی مواد جذب شده شرکت کرده و باعث تحریک واکنش‌های اکسایش و پاک‌کاهش این مواد جذب شده می‌شوند [۱۷-۱۸].

### ۱-۱ حشره‌کش سایپرمتترین

سایپر متترین یک حشره‌کش تماسی و گوارشی با اثر ابقایی روی گیاه و از گروه پیرتروئیدهاست. مورد مصرف این ماده در کشور ما، برای از بین بردن حشرات جونده در سیب درختی و پنبه بوده و همچنین به عنوان یکی از اجزای حشره‌کش‌های خانگی مورد استفاده قرار می‌گیرند. علاوه بر این، در کشورهای دیگر اکثراً برای از بین بردن مگس، شته، سوسک و شب پره در کشت انواع کلم، کلزا،

۲-۱ فرایند اکسایش پیشرفته (AOP)<sup>۱</sup>

مطالعه قرار گرفته است. نویسندگان این تحقیق گزارش کرده‌اند که، افزایش غلظت هیدروژن پراکسید تا ۱۰۰ میلی گرم برلیتر باعث بهبود حذف می‌شود. با این وجود افزایش بیش از حد غلظت هیدروژن پراکسید باعث کاهش غلظت رادیکال هیدروکسیل و در نتیجه کاهش حذف می‌گردد. سینتیک حذف به صورت شبه درجه اول گزارش شده است.

علاوه بر موارد ذکر شده اخیراً برخی از مطالعات [۲۵] به یافتن شرایط بهینه با استفاده از روش‌های ریاضی اختصاص یافته‌اند. به عنوان مثال، از روش سطح پاسخ جهت دست یابی به شرایط بهینه حذف پایرترویدها در فرایند فنتون استفاده شده است. نتیجه این پژوهش غلظت‌های ۰/۲۹۵ و ۳/۸۵ میلی مول بر لیتر به ترتیب سولفات آهن و هیدروژن پراکسید را به عنوان شرایط بهینه حذف گزارش کرده است.

## ۲- مواد و روش‌ها

## ۲-۱ مواد شیمیایی

## ۲-۲ آنالیزهای استفاده شده

غلظت سایپرمتترین با توجه به اینکه برای سم‌پاشی ۷۵ میلی لیتر از محلول ۰/۴۰٪ سایپرمتترین را در ۱۰۰۰ لیتر آب حل می‌کند، در این پژوهش نیز از این غلظت به عنوان غلظت اولیه و مبنای کار استفاده گردید. این ماده در اصل به صورت ذرات ریز جامد بوده که در این مطالعه از نوع محلول با ۴۰ EC٪ (ساخت شرکت کاوش کیمیاای ایران) استفاده شد. از آنجایی که محلول سم مورد نظر دارای چگالی ۱/۲۴۹ در ۲۵ درجه سلسیوس می‌باشد، غلظت اولیه محلول ۹۳/۷۴ میلی گرم بر لیتر می‌باشد.

روش HPLC اندازه‌گیری شد. از pH سنج دیجیتال، مدل AMT300 ساخت شرکت TPS استرالیا جهت اندازه‌گیری میزان pH بهره برده شد. تثبیت یکنواخت و مناسب نانو ذرات دی اکسید تیتانیم و همچنین عدم تغییر ماهیت آن‌ها به کمک آنالیزهای SEM<sup>۶</sup> و XRD<sup>۷</sup> به اثبات رسید (شکل‌های (۲) و (۳)).

برای سنجش COD، ۳ میلی لیتر فاضلاب را داخل ویال‌های مخصوص ریخته و پس از اضافه نمودن محلول‌های اسیدی و هاضم

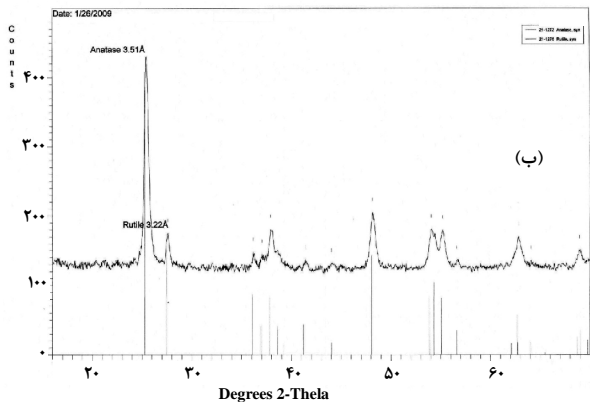
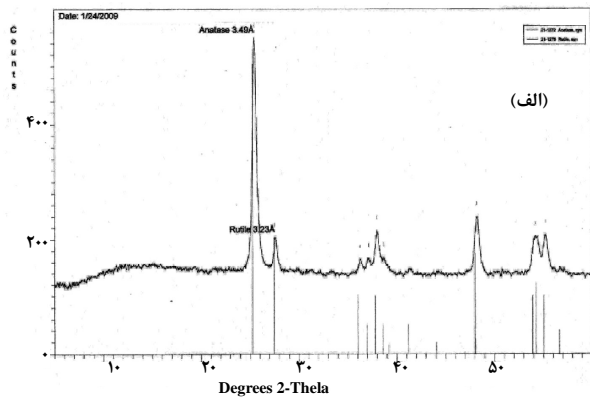
اکثر حشره‌کش‌های گروه پایرتروید قبلاً در پژوهش‌ها به روش‌های مختلفی تصفیه شده‌اند. دلتامترین به روش فتوکاتالستی ازون/ نور فرابنفش در عرض ۲۱۰ دقیقه تقریباً به غلظت صفر رسید و میزان COD نیز تا حد قابل توجهی کاهش یافت [۲۰]. سودوموناساروژینوسا CHV<sup>۲</sup> گرفته شده از لجن فعال، نه تنها قادر به تکپارسازی و شکست بتا سایپرمتترین بود، بلکه از آن به عنوان منبع کربن و انرژی برای رشد و تولید فعال‌کننده‌های سطح استفاده گردید. اثبات گردید که به وسیله این گونه، ۹۰٪ از بتا سایپرمتترین در شرایط بهینه (۲۹/۴ درجه سلسیوس و pH = ۷ و توده زیستی با غلظت ۰/۱۵ گرم بر لیتر) در طول ۱۲ حذف شد [۲۱]. گونه‌های سراتیا اس. پی. پی. JC۱<sup>۳</sup> و JC۱۳<sup>۳</sup> بدست آمده از لجن فعال قابلیت شکست و استفاده از بتا سایپرمتترین به عنوان تنها منبع کربن و انرژی جهت رشد در محیط‌های نمکی را دارند. این دو گونه در بازه دمایی ۲۰ تا ۳۸ درجه سلسیوس و pH ۶ الی ۹ با غلظت توده زیستی ۰/۱ تا ۰/۳ گرم بر لیتر و مقدار حشره کش اولیه ۲۵ الی ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر توانایی شکست بتا سایپرمتترین را داشتند. تحت شرایط بهینه گونه JC۱ توانایی حذف ۹۲٪ از بتا سایپرمتترین طی ۱۰ روز را دارد. همچنین، گونه JC۱۳ توانست در طول ۴ روز ۸۹٪ از بتا سایپرمتترین را حذف کند [۲۲]. همچنین، لجن مخلوط به صورت بی‌هوازی با اضافه کردن و بدون افزودن ترکیب آزید برای جلوگیری از فعالیت زیستی، گرمخانه‌گذاری شد. رفتار پرمترین سیس<sup>۴</sup> و ترنس<sup>۵</sup> جهت محاسبه توانایی حذف بی‌هوازی بررسی شد. حذف پرمترین سیس و ترنس در عرض ۳۲ روز به ترتیب ۸۷٪ و ۹۶٪ بوده است. این حذف به خواص فیزیکی و شیمیایی فرایند نسبت داده شده است [۲۳].

در پژوهشی دیگر [۲۴]، تجزیه چند حشره‌کش از جمله سایپرمتترین در محلول آبی (pH=۶) به وسیله فرایند تجزیه فتوکاتالستی با استفاده از نور فرابنفش و دی‌اکسید تیتانیم بررسی شده است. در پژوهش مذکور اثر تغییرات غلظت دی‌اکسید تیتانیم، هیدروژن پراکسید و شدت نور فرابنفش بر حذف COD و حشره‌کش‌ها مورد

1. Advanced Oxidation Process
2. Pseudomonas Aeruginosa CH7
3. Serratia spp. JC1, JC13
4. Cis
5. Trans

6. Scanning Electron Microscope  
7. X-ray Diffraction

## انجام تصفیه (پ) بعد از انجام تصفیه

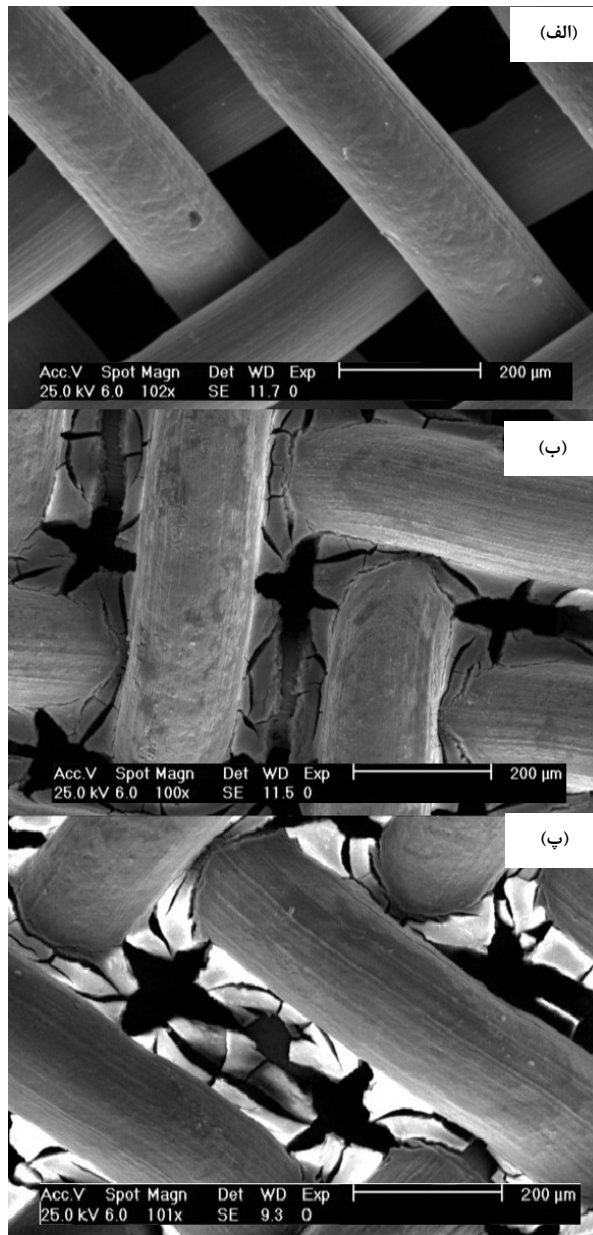


شکل ۳- تصاویر XRD از دی‌اکسید تیتانیم (الف) قبل از تثبیت ذرات و انجام تصفیه (ب) پس از انجام تثبیت و تصفیه

## ۲-۳ راکتور

راکتور شیشه‌ای مورد نظر برای تصفیه به صورت ستونی و دارای حجم ۵۰۰ میلی لیتر می‌باشد که در درون لوله داخلی فضایی برای جاسازی لامپ فرابنفش تعبیه شده است. همان طور که در شکل (۲) مشخص شده است راکتور دارای یک ورودی خوراک از پایین، یک خروجی محصول از بالا می‌باشد. همچنین، در فضای بین دو لوله ۴۰ صفحه مشبک ۸۰ مش (فولاد ضدزنگ) که روی آنها نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم (دِگوسا<sup>۱</sup> با مشخصه پی-۲۵ که نسبت فاز آناز<sup>۲</sup> به روتایل<sup>۳</sup> در آن ۰.۸٪ به ۰.۲٪ بوده و سطح ویژه  $50 \pm 15$  مترمربع بر گرم و اندازه متوسط ذرات ۲۱ نانومتر می‌باشد) در کوره نابترم<sup>۴</sup> مدل N۴۱/H ساخت کشور آلمان، در شرایط  $T_{max} = 350^\circ C$ ، تثبیت شده، وجود دارد. از آنجایی که افقی قرار دادن این صفحات باعث عدم دریافت یکنواخت نور توسط ذرات کاتالیست دی‌اکسید

و همزدن به مدت کافی، در دمای ۱۴۸ درجه سلسیوس گرم شد و پس از خنک نمودن ویال‌ها تا دمای محیط، با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر (طیف نورسنج) میزان جذب محلول‌ها اندازه‌گیری شد. سپس با استفاده از منحنی کالیبراسیون، مقدار COD نمونه تعیین گردید. گفتنی است با توجه به بالا بودن میزان COD و محدودیت‌های دستگاه اسپکتروفتومتر، در مراحل اولیه محلول‌ها تا ۱۰ برابر رقیق شدند و سپس بقیه مراحل انجام گرفتند. مقدار COD اولیه ۷۱۰۰ میلی گرم بر لیتر محاسبه گردید.



شکل ۲- تصاویر SEM از توری فلزی به ترتیب:

(الف) قبل از تثبیت ذرات دی‌اکسید تیتانیم (ب) قبل از

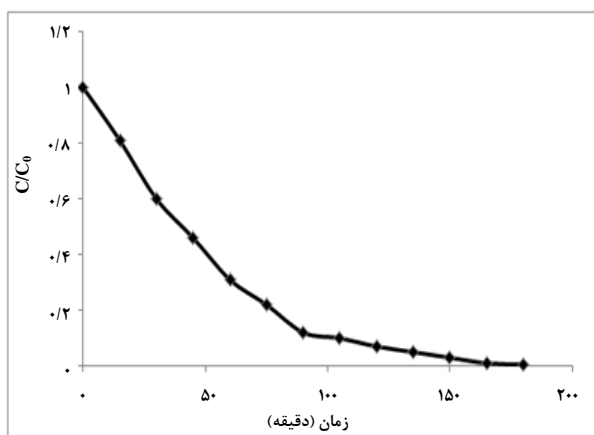
1. Degussa
2. Anatase
3. Rutile
4. Nabertherm

غلظت بی بعد بر حسب زمان را نشان می‌دهد. غلظت اولیه حشره کش ۹۳/۷۴ میلی گرم بر لیتر بوده و کل مدت قرار گرفتن تحت تصفیه ۱۸۰ دقیقه در نظر گرفته شد. همان طور که در شکل (۶) مشخص است سرعت حذف آلاینده و کاهش غلظت در زمان‌های اولیه به مراتب بالاتر از مراحل پایانی تصفیه است. به عنوان مثال نرخ حذف آلاینده در ۳۰ دقیقه نخست ۱/۲۵ میلی گرم بر لیتر در دقیقه و در ۳۰ دقیقه پایانی حدوداً ۰/۰۸ می‌باشد (شکل (۵)). غلظت نرمالیزه پایانی حشره کش ( $C_0/C$ ) پس از ۳ ساعت تصفیه به حدود ۰/۰۰۵ می‌رسد.

برای شکست و حذف آلاینده، دو مکانیسم در نظر گرفته می‌شود. اول، تخریب آلاینده‌ها به وسیله ذرات فتوکاتالیست به صورت مستقیم. دوم، تولید رادیکال‌های آزاد (مانند هیدروکسیل) و شکست آلاینده به کمک آن‌ها. معمولاً در مواردی که آلاینده دارای ترکیبات آلی هالوژن دار و یا دارای حلقه‌های بنزن باشد، مکانیسم دوم در نظر گرفته می‌شود. با توجه به شکل (۶) می‌توان مکانیسم حذف آلاینده را از نوع شبه درجه اول در نظر گرفت (معادله ۱). با توجه به میزان  $R^2$  بدست آمده در جدول (۱) این مدل تطبیق قابل قبولی با داده های تجربی دارد.

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right) = k_0 C \quad (1)$$

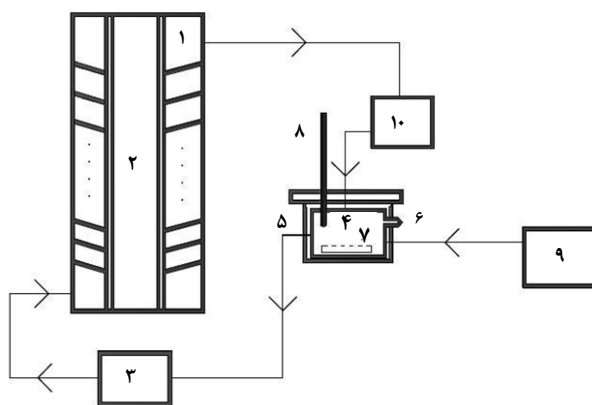
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_0 t \quad (2)$$



شکل ۵- نمودار  $C/C_0$  بر حسب زمان برای سایپرمتالین در  $pH=7$

تیتانیم تثبیت شده و همچنین کاهش زمان اقامت فاضلاب در راکتور می‌شود (توضیحات بیشتر در مورد جزئیات روش تثبیت در بخش پیوست موجود می‌باشد). زاویه تقریبی ۱۵ درجه با توجه به فاکتورهای بالا در نظر گرفته شد. هرچند بررسی زاویه بهینه در این مقاله مدنظر نبوده است. جهت جلوگیری از هدر رفتن نور فرابنفش راکتور مورد نظر با ورقه آلومینیم به ضخامت ۰/۷ میلی متر پوشانده شد. خوراک ورودی با غلظت ۹۳/۷۴ میلی گرم بر لیتر به وسیله پمپ Heidolph DV ۵۲۰۶، با گذر ۷ میلی لیتر بر ثانیه وارد راکتور می‌شد.

در این آزمایش هوادهی به همزدن کمک می‌کند. لامپ فرابنفش فیلیپس<sup>۱</sup>، ۱۵ W با طول موج ۳۰۰ تا ۴۵۰ نانومتر در میان لوله از جنس کوارتز در راکتور قرار داده شده است. در مخزن قابل مشاهده در شکل (۴)، با افزودن محلول‌های اسید سولفوریک و سود ۰/۱ نرمال pH را کنترل می‌کنیم.



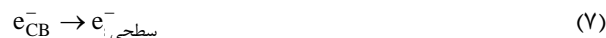
شکل ۴ - شمای کلی راکتور و فرآیند تصفیه: ۱. محفظه فتوراکتور، ۲. لامپ فرابنفش، ۳. پمپ، ۴. محفظه خوراک، ۵. ژاکت، ۶. محفظه نمونه‌گیری، ۷. هوادهی، ۸. دماسنج، ۹. پمپ هوادهی winner-rs610 ، ۱۰. محفظه سنجش pH

#### ۴-۲ بررسی و تحلیل تجربیات

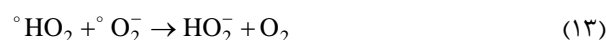
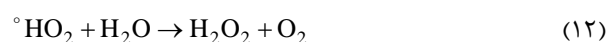
دی اکسید تیتانیم با پتانسیل اکسایش- احیای ۳/۲ در برابر پتانسیل ۲/۸ رادیکال هیدروکسیل، اکسنده‌ای بالنسبه قوی می‌باشد. در نتیجه، استفاده از این ماده به همراه تابش فرابنفش از روش‌های معمول حذف مواد خطرناک از فاضلاب‌هاست. شکل (۵) تغییر

1. Philips

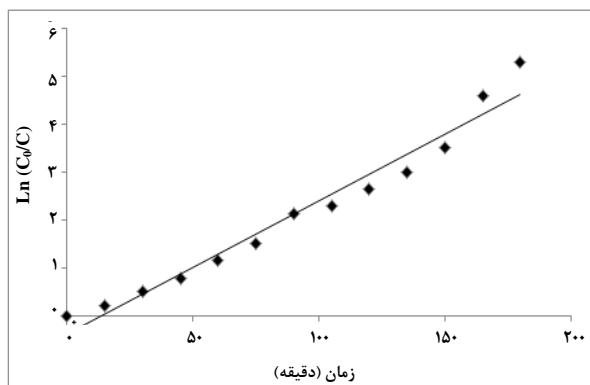
به موازات این واکنش‌ها حضور اکسیژن محلول و نیز الکترون های تولید شده طبق واکنش‌های (۷) و (۸)، رادیکال یونی سوپر اکسید تولید می‌کند.



در مرحله بعدی رادیکال یونی سوپر اکسید فعال با یون هیدروکسیل وارد واکنش شده و تولید پرهیدروکسیل و در نهایت هیدروژن پراکسید می‌کند.



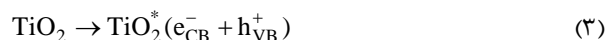
سپس هیدروژن پراکسید مطابق سه واکنش امکان‌پذیر (۱۶)، (۱۷) یا (۱۸) وارد واکنش می‌شود که در هر سه حالت افزایش pH با افزودن یون  $OH^-$  سه واکنش ذکر شده متوقف شده و متعاقباً مقدار هیدروژن پراکسید افزایش می‌یابد. این افزایش احتمال انجام واکنش (۱۵) را تقریباً صفر و از طرف دیگر میزان انجام واکنش (۱۴) را افزایش می‌دهد. این موضوع در نهایت منجر به تولید رادیکال  $HO_2^-$  شده و باعث تخریب سریعتر آلایندگی می‌گردد [۲۸-۲۶ و ۱۷].



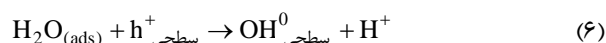
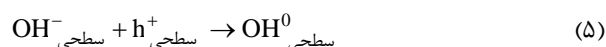
شکل ۶- نمودار  $\ln(C_0/C)$  بر حسب زمان برای سایپرمتترین در  $pH=7$

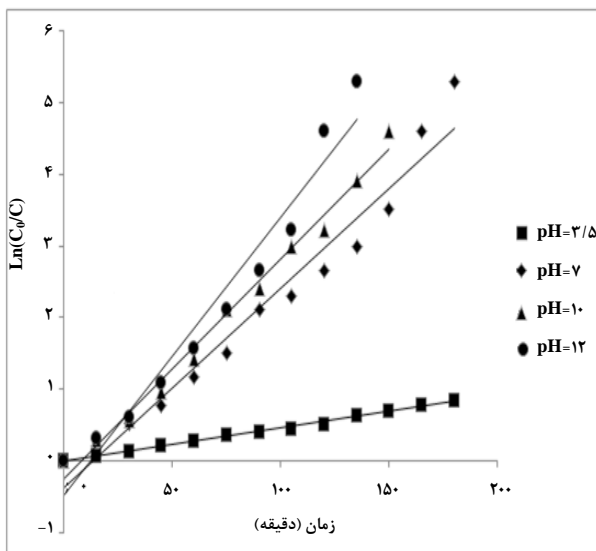
pH اثر به سزایی بر سرعت کاهش غلظت آلایندگی در حالت‌های مختلف دارد. بررسی این آثار در شکل (۷) به نمایش در آمده است. همچنین، در شکل (۸) مشخص شده است که pH بر سینتیک واکنش اثر نداشته و تنها میزان  $k_0$  و  $R^2$  مطابق جدول (۱) تغییر می‌کنند. در این حالت نیز مطابقت داده‌های تجربی با مدل پیشنهادی شبه درجه اول قابل قبول است. با توجه به مکانیزم‌های موجود جهت حذف آلایندگی در این پژوهش (معادلات (۳) الی (۱۸)) این موضوع منطقی به نظر می‌رسد.

دی‌اکسید تیتانیوم مورد استفاده در این آزمایش پس از قرار گرفتن در معرض نور فرابنفش جفت حفره- الکترون ایجاد می‌کند و در نهایت این الکترون‌های برانگیخته به نوار انتقال مهاجرت می‌کنند و باعث باقی ماندن حفره‌های مثبت در نوار والانس می‌گردند.



در مرحله بعد حفره‌های مثبت به دلیل افزایش اکسیدکنندگی قابل توجه در سطح دی‌اکسید تیتانیوم نقش فزاینده‌ای در جذب یون‌های هیدروکسید و آب ایفا می‌کنند و تولید رادیکال  $OH$  می‌نمایند.



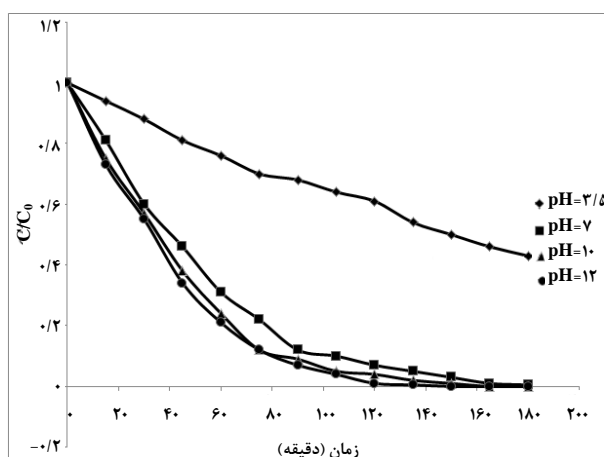
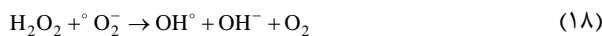


شکل ۸- نمودار تأثیر pH بر تغییر Ln(C<sub>0</sub>/C) بر حسب زمان (دقیقه) برای سایپرمتالین

در شکل (۹) مشاهده می‌شود که میزان COD پس از ۱۸۰ دقیقه به ۷۸٪ مقدار اولیه رسیده است. هر چند این میزان ممکن است قابل قبول به نظر نرسد اما از آنجایی که هدف اصلی این شیوه تصفیه کاهش غلظت آلاینده بوده و نه کاهش COD، کاهش COD در مرحله بیولوژیکی از اهمیت خاصی برخوردار است. به همین دلیل از روش‌های اکسایش پیشرفته در بسیاری از مواقع به عنوان پیش تصفیه مرحله بیولوژیکی استفاده می‌کند. این کار باعث می‌شود کل بار کاهش COD در مرحله بیولوژیکی نبوده و زمان این مرحله کاهش می‌یابد [۲۹].

برای حذف COD نیز می‌توان از مدل سینتیک شبه درجه اول استفاده کرد. این موضوع به خوبی در شکل (۱۰) نشان داده شده است. همان طور که در جدول (۲) نشان داده شده است، R<sup>2</sup> برای این حالت نیز قابل قبول بوده و نشان‌دهنده تطبیق مدل پیشنهادی با داده‌های تجربی می‌باشد.

اثر pH بر روی حذف COD تا حد زیادی شبیه به اثر آن بر روی کاهش غلظت است. شکل (۱۱) نشان می‌دهد که با افزایش pH از خنثی به محدوده بازی، k<sub>COD</sub> تا حد قابل توجهی افزایش می‌یابد. به عنوان مثال، افزایش pH از ۷ به ۱۲ میزان k<sub>COD</sub> را حدوداً ۲ برابر افزایش می‌دهد. همچنین کاهش pH از محدوده خنثی به حدود ۳/۵ مقدار k<sub>COD</sub> را به نصف تقلیل می‌دهد (جدول (۲)).



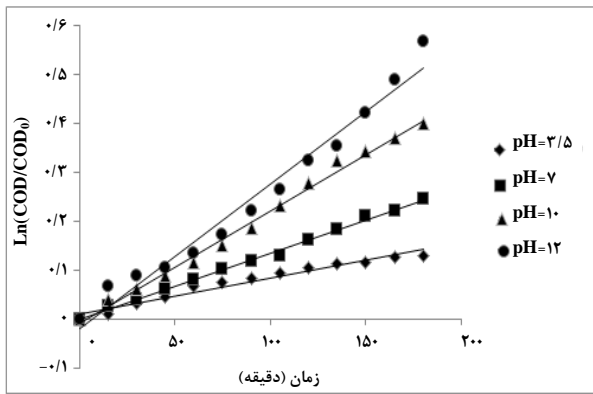
شکل ۷- نمودار تأثیر pH بر تغییر C/C<sub>0</sub> با زمان (دقیقه) برای سایپرمتالین

همان طور که شرح داده شد با افزایش pH زمان حذف آلاینده کمتر شد. همچنین شکل (۷) نشان می‌دهد که در pH های پایین‌تر اثر افزایش pH بر تغییر غلظت محسوس‌تر است. علاوه بر این همان طور که نشان داده شده، غلظت پایانی (پس از ۳ ساعت) در pH اسیدی (pH=۳/۵) به حد مطلوبی نمی‌رسد.

شکل (۸) نشان می‌دهد که تغییر pH اثر قابل توجهی بر سینتیک شبه درجه اول واکنش ندارد. در جدول (۱) نشان داده شد که با افزایش pH مقدار ثابت سرعت واکنش افزایش یافت. از طرف دیگر میزان R<sup>2</sup> در pH های مختلف مساوی نیستند اما همگی مقادیر قابل قبولی می‌باشند.

جدول ۱- مقادیر ثابت سرعت و R<sup>2</sup> بر اساس غلظت حذف شده

pH=۳/۵		pH=۷		pH=۱۰		pH=۱۲	
k <sub>0</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>0</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>0</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>0</sub>	R <sup>2</sup>
۰/۰۰۶۶	۰/۹۳۴	۰/۰۲۷۶	۰/۹۶۳	۰/۰۳۰۰	۰/۹۷۰	۰/۰۳۰۰	۰/۹۵۷



شکل ۱۲- نمودار تأثیر pH بر تغییر  $\ln(\text{COD}/\text{COD}_0)$  با زمان برای سایپرمترین

### ۳- بحث و نتیجه‌گیری

۱- فرایند اکسایش پیشرفته به وسیله دی اکسید تیتانیم تثبیت شده و نور فرابنفش غلظت حشره‌کش سایپرمترین را تا نزدیک صفر کاهش می‌دهد.

۲- نزدیک به ۲۲ درصد کاهش میزان COD در pH=7 با سیستم تلفیقی دی اکسید تیتانیم تثبیت شده و لامپ فرابنفش بخار فیلپس ۱۵W بدست آمد.

۳- هم تجزیه حشره‌کش و هم حذف COD در سیستم تلفیقی دی اکسید تیتانیم/نور فرابنفش از سینتیک شبه درجه اول پیروی می‌کند.

۴- افزایش pH نرخ کاهش غلظت حشره‌کش و همچنین حذف COD را افزایش داد.

۵- کاهش COD، حتی به مقدار محدود، می‌تواند نقش مهمی در کاهش زمان تصفیه بیولوژیکی (در صورت نیاز) ایفا کند.

۶- تثبیت نقش مهمی در کاهش استفاده از فتوکاتالیست، عدم نیاز به جداسازی پس از تصفیه و نیز عدم نیاز به همگن کردن در حین فرایند تصفیه دارد.

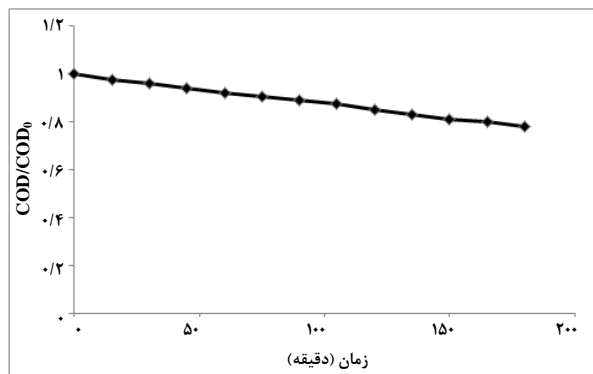
۷- روش انتخاب شده جهت تثبیت، ساده و از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه است.

۸- استفاده از آنالیز HPLC باعث بالاتر رفتن دقت کار شده است.

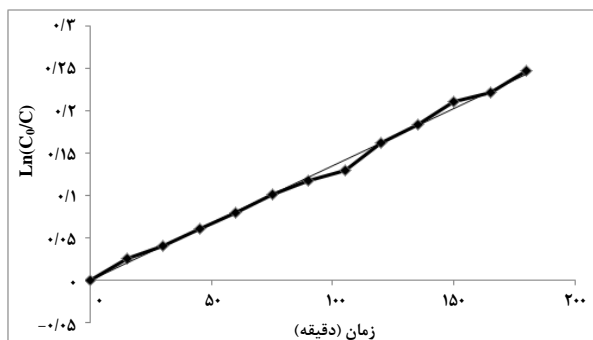
۹- جهت بررسی تغییرات فتوکاتالیست پس از تصفیه و تثبیت مناسب و همگن به ترتیب از آنالیزهای SEM و XRD استفاده گردید. به وسیله هر دو آنالیز عدم تغییر قابل ملاحظه دی اکسید تیتانیم اثبات گردید.

جدول ۲- مقادیر ثابت سرعت و  $R^2$  براساس COD حذف شده

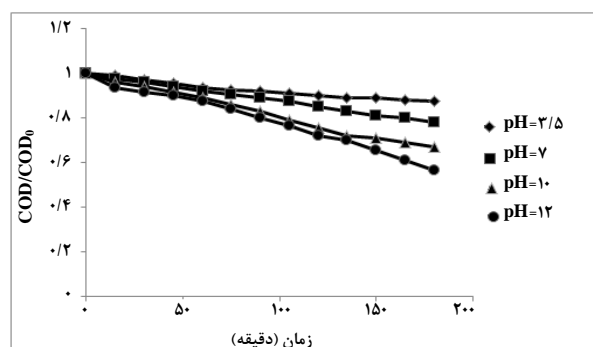
pH=3/5		pH=7		pH=10		pH=12	
$k_{\text{COD}}$	$R^2$	$k_{\text{COD}}$	$R^2$	$k_{\text{COD}}$	$R^2$	$k_{\text{COD}}$	$R^2$
۰/۰۰۰۷	۰/۹۶۳۲	۰/۰۰۱۴	۰/۹۹۶۵	۰/۰۰۲۲	۰/۹۹۳۱	۰/۰۰۰۳	۰/۹۷۳۹



شکل ۹- نمودار  $\text{COD}/\text{COD}_0$  بر حسب زمان (دقیقه) برای سایپرمترین در pH=7



شکل ۱۰- نمودار  $\ln(\text{COD}_0/\text{COD})$  بر حسب زمان برای سایپرمترین در pH=7



شکل ۱۱- نمودار تأثیر pH بر تغییر  $\text{COD}/\text{COD}_0$  با زمان برای سایپرمترین

- [8] Wan, H. B., Wong, M. K., Mok, C. Y., "Comparative study on the quantum yields of direct photolysis of organophosphorus pesticides in aqueous solution", *J. Agric. Food Chem.* 42, 2625–2630, (1994).
- [9] Kochany, J., Maguire, R. J., "Sunlight photodegradation of metolachlor in water", *J. Agric. Food Chem.* 42, 406–412, (1994).
- [10] Chiron, S., Fernandez-Alba, A., Rodriguez, A., Garcia-Calvo, E., "Pesticides chemical oxidation: state-of-the art", *Water Res.* 34, 366–377, (2000).
- [11] Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M., "Photochemical processes for water treatment", *Chem. Rev.* 93, 671–698, (1993).
- [12] Hoign'e, J., Bader, H., "The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions", *Water Res.* 10, 2747–2752, (1976).
- [13] Abe, K., Tanaka, K., "Effect of Fe<sup>3+</sup> on UV-illuminated ozonation of nitrophenolic compounds", *Chemosphere* 38, 2837–2847, (1999).
- [14] Zepp, R. G., Faust, R. C., Hiogne, J., "Hydroxyl radical formation in aqueous reaction (pH 3–4) of iron (ii) with hydrogen peroxide. The photo-Fenton reaction", *Environ. Sci. Technol.* 26, 313–319, (1992).
- [15] Ruppert, G., Bauer, R., Heisler, G., "The photo-Fenton reaction—an effective photochemical wastewater treatment process", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 73, 75–78, (1993).
- [16] Rivas, F. J., Beltr'an, F. J., Garcia-araya, J. F., Navarrete, V., Gimeno, O., "Cooxidation of p-hydroxybenzoic acid and atrazine by Fenton's like system Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>", *J. Hazard. Mater.* 91, 143–157, (2002).
- [17] Elizabeth, C. B., Allen, P. D., "Photocatalytic Oxidation in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: the Influence of Dissolved Transition metals", *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 70, 273–283, (1993).
- [18] McCullagh, C., Robertson, J. M. C., Bahnemann, D. W., Robertson, P. K. J., "The application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: a review". *Research on Chemical Intermediates* 33, 359–375, (1995).
- [19] ع. شیخی گرجان، س. عباسی، ح. نجفی، ف. صابرفر، م. رشید، «نرم افزار راهنمای آفت کش‌های ایران» مؤسسه تحقیقات گیاه پزشکی، تهران
- [20] Lafi, W. K., Al-Qodah, Z., "Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions", *Journal of Hazardous Materials B137*, 489–497, (2006).
- [21] Zhang, C., Wang, S., Yan, Y., "Isomerization and biodegradation of beta-cypermethrin by *Pseudomonas aeruginosa* CH7 with biosurfactant production". *Bioresource Technology* 102, 7139–7146, (2011).
- ۱۰- زاویه انتخابی به عنوان یک عامل تعیین کننده می‌تواند در بررسی های آتی نقش مهمی ایفا کند.
- ۱۱- پایداری ذرات دی‌اکسید تیتانیم در طولانی مدت (بیش از ۳ ساعت) از ارزش ویژه‌ای برخوردار است که این نیز می‌تواند در بررسی های آتی نقش مهمی ایفا کند.

#### ۴- تشکر و قدردانی

جا دارد از کمک‌های بی‌دریغ مسئولین آزمایشگاه‌های مکانیک سیالات، جداسازی و آنالیز دستگاهی دانشکده مهندسی شیمی دانشگاه صنعتی امیرکبیر کمال قدردانی به عمل آید. همچنین از جناب آقای دکتر مجید علی‌آبادی عضو هیأت علمی دانشگاه آزاد اسلامی، به دلیل راهنمایی‌های بدون چشم داشتشان کمال تشکر را داریم. نویسندگان از کمک‌های مسئولین مرکز تحقیقات صنایع غذایی و فرایندهای زیستی که امکان انجام این پژوهش را فراهم کردند، نیز کمال تشکر را دارند.

#### مراجع

- [1] Kolpin, D. W., Thurman, E. M., Goolsby, D. A., "Occurrence of selected pesticides and their metabolites in near-surface aquifers of the Midwestern United States", *Environ. Sci. Technol.* 30, 335–340, (1996).
- [2] International Agency for Research on Cancer (IARC) Monographs, vol. 54, Suppl. 7, IARC, Lyon, France, pp. 40–51, (1987).
- [3] Malato, S., Blanco, J., Fernandez-Alba, A. R., Aguera, A., "Solar photocatalytic mineralization of commercial pesticides: acrinathrin", *Chemosphere* 40, 403–409, (2000).
- [4] Benitez, F. J., Acero, J. L., Real, F. J., "Degrading of carbofuran by using ozone, UV, radiation and advanced oxidation processes", *J. Hazard. Mater.* B89, 51–65, (2002).
- [5] Glaze, W. H., Kang, J. W., Chapin, D. H., "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation", *Ozone Sci. Eng.* 9 (4), 335–342, (1987).
- [6] Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B., "Critical review of rate constants for reactions hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals in aqueous solution", *Phys. Chem. Ref. Data* 17, 513–886, (1988).
- [7] Haag, W. R., Yao, C. C., "Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants", *Environ. Sci. Technol.* 26, 1005–1013, (1992).

## ۵- پیوست

نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (دیگوسا پی-۲۵؛ ۸۰ درصد آنتاز و ۲۰ درصد روتابل و اندازه اولیه میانگین ۲۱ نانومتر) به عنوان فتوکاتالیست استفاده شدند. صفحات مشبک (مش-۸۰) فولاد ضدزنگ (۳۱۶L) برای تثبیت ذرات فتوکاتالیست در ابعاد مشخص شده برش داده شدند. حلقه‌های برش داده شده با محلول اسیدی، آب مقطر جوشیده، استون و آب دیونیزه شست و شو داده شدند و سپس ۵۰ حلقه از حلقه‌های شسته شده در آن در دمای ۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۶۰ دقیقه خشک شدند. با افزودن ۱۵ گرم پودر دی‌اکسید تیتانیوم به ۱۵۰ میلی لیتر اتانول - که به عنوان محیط پایه دوغاب استفاده می‌شد - و سپس اضافه کردن مقدار کافی (حدود ۵۰ میلی لیتر) نیتریک اسید رقیق برای دست‌یابی به  $\text{pH} = 3/5$  که برای پراکنده شدن ذرات دی‌اکسید تیتانیوم لازم است - دوغاب لازم برای انجام تثبیت آماده شد. سپس، برای جداسازی نانوذرات فلوکوله شده دی‌اکسید تیتانیوم، محلول دوغاب به مدت ۱۵ دقیقه در معرض اولتراسونیک قرار گرفت. حلقه‌های مشبک آماده شده در دوغاب آماده شده غوطه‌ور و سپس به وسیله دمنده خشک شدند. در پایان، حلقه‌های آماده شده به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۳۵۰ درجه سلسیوس - با شیب افزایش و کاهش دمایی ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه - در کوره قرار گرفتند. حلقه‌های مشبک پس از کاهش یافتن دما در دسیکاتور با آب دیونیزه شسته شده و سپس به مدت ۲ ساعت در آن در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس قرار گرفتند [۳۰]. لازم به ذکر است که جرم ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر روی حلقه‌ها از تفریق جرم حلقه‌ها پیش و پس از فرایند تثبیت به دست می‌آید.

- [22] Zhang, C., Jia, L., Wang, S., Qu, J., Li, K., Xu, L., Shi, Y., Yan, Y., "Biodegradation of beta-cypermethrin by two *Serratia* spp. with different cell surface hydrophobicity". *Bioresource Technology* 101, 3423-3429, (2010).
- [23] Kirk, P. W. W., Rogers, H. R., Lester, J. N., "The fate of chlorobenzenes and permethrins during anaerobic sewage sludge digestion". *Chemosphere*, 18, 1771-1784, (1989).
- [24] Affam, A. C., Chaudhuri, M., "Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by  $\text{TiO}_2$  photocatalysis". *J Environ. Manage.*, 130, 160-165, (2013).
- [25] Colombo, R., Ferreira, T. C. R., Alves, S. A., Carneiro, R. L., Lanza, M. R.V., "Application of the response surface and desirability design to the Lambda-cyhalothrin degradation using photo-Fenton reaction", *J Environ. Manage.*, 118, 32-39, (2013).
- [26] Ollis David, F., Turchi, C., "Heterogeneous Photocatalysis for Water Purification: Contaminant Mineralization Kinetics and Elementary Reactor Analysis", *Environmental Progress* 9, 229-235, (1990).
- [27] Kostedt, W. L., Drwiega, J., Mazyck, D. W., Lee, S. W., Sigmund, W., Wu, C. Y., Chadik, P., "Magnetically agitated photocatalytic reactor for photocatalytic oxidation of aqueous phase organic pollutants". *Environ. Sci. Technol*, 39, 8052-8056, (2005).
- [28] Turch, C. S., Ollis, D. F., "Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants, Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack", *J. Catalysis*, 122, 178-187, (1990).
- [29] Oller, I., Malato, S., Sánchez-Pérez, J. A., "Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination— A review", *Science of the Total Environment* 409, 4141-4166, (2011).
- [30] Hosseini, S. N., Borghei, S. M., Vossoughi, M., Taghavinia, N., "Immobilization of  $\text{TiO}_2$  on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol", *Appl. Catal. B* 74, 53-62, (2007).