

تخریب فتوکاتالیزوری ۱،۱- دی متیل هیدرازین در محیط آبی

توسط نانو فتوکاتالیزور قابل بازیافت تیتانیا

هادی رضایی وحیدیان^۱، علیرضا زارعی^{۲*}، علیرضا سلیمانی^۳

۱- دانشجوی دکتری ۲- دانشیار دانشگاه صنعتی مالک اشتر- تهران ۳- استادیار دانشگاه ملایر

(تاریخ وصول: ۹۴/۱۰/۱۳، تاریخ پذیرش: ۹۵/۳/۳)

چکیده

۱ و ۱- دی متیل هیدرازین (UDMH) به عنوان سوخت مایع موشک بوده و ترکیبی با سمیت بالا است. در این تحقیق، تخریب این ترکیب در محلول آبی از طریق اکسایش فتوکاتالیزوری با استفاده از کاتالیزور قابل بازیافت $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ (FST) در حضور پراکسید هیدروژن و پرتو فرابنفش (UV/FST/H₂O₂) مورد بررسی قرار گرفته است. فرایند در یک راکتور سوسپانسیون مجهز به یک لامپ UV-C، ۱۵۰ W انجام شده است. از روش‌های رسوبی و سل ژل برای سنتز کاتالیزور استفاده شد و برای آنالیز آن روش‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM، پراش پرتو ایکس XRD، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه FTIR و روش بررسی خواص مغناطیسی VSM مورد استفاده قرار گرفت. به منظور بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر فرایند مانند غلظت پراکسید هیدروژن، مقدار کاتالیزور و pH از روش پاسخ سطح استفاده شد. آنالیز کل کربن آلی TOC برای تعیین میزان تخریب و معدنی سازی استفاده شد. نتایج نشان داد که معدنی سازی ۵۰ ppm از UDMH به میزان ۷۹٪ با استفاده از ۸۵ ppm کاتالیزور FST، ۸۰۰ ppm پراکسید هیدروژن در pH= ۷ بعد از ۱۲۰ دقیقه محقق می‌گردد.

واژه‌های کلیدی: دی متیل هیدرازین نامتقارن، حذف، فتوکاتالیزور مغناطیسی، تیتانیا، طراحی ترکیب مرکزی، فرایند اکسایش پیشرفته.

Photocatalytic Decomposition of 1,1-Dimethyl Hydrazine in Aqueous Media by Recyclable Titania Nano Photocatalyst

H. Rezaei-Vahidian, A. R. Zarei*, A. R. Soleymani

Maleke Ashtar University of Technology, Tehran

(Received: 1/3/2016, Accepted: 23/5/2016)

Abstract

1,1-Dimethylhydrazine (UDMH) is a toxic compound that is used as liquid fuel in missile. In this work, decomposition of UDMH in aqueous solution via photocatalytic oxidation procedure using $Fe_3O_4@SiO_2@TiO_2$ (FST) as recyclable photocatalyst in the presence of hydrogen peroxide and UV radiation has been investigated. The process was performed in a suspension reactor equipped with a UV-C lamp (150 W). Precipitation and sol gel methods have been applied for the synthesis of catalyst, characterization of which was performed using X-ray diffraction XRD, Fourier transform infrared FTIR, transmission electron microscopy TEM, and vibrating sample magnetometer VSM instruments. Effective parameters such as hydrogen peroxide concentration, amount of catalyst, and pH were optimized using response surface method. TOC analysis was used for determination of the amount of mineralization. The results showed that the mineralization of 50 ppm UDMH solution of about 79% can be performed using 85 ppm of FST, 800 ppm of H₂O₂ at pH=7 after 120 min.

Keywords: Unsymmetrical Dimethyl Hydrazine, Decontamination, Magnetic Photocatalyst, Titania, Central Composite Design, Advanced Oxidation Process, UDMH.

۱- مقدمه

برخی موارد نانوذرات را بر روی بسترهای مختلفی تثبیت می‌کنند [۱۴]. استفاده از بستر ثابت باعث کاهش سطح ویژه نانوکاتالیزور شده و در نتیجه بازده کم خواهد شد. به طور کلی استفاده از روش سوسپانسیونی به دلیل بازده بالاتر برای محققین جذابتر است. جهت غلبه بر مشکل بازیافت نانو ذرات و حفظ سیستم سوسپانسیونی می‌توان از نانوذرات مغناطیسی استفاده کرد و در انتهای واکنش با استفاده از یک آهنربای خارجی به راحتی نانوذرات مغناطیسی را از مخلوط واکنش جداسازی کرد [۱۵، ۱۶]. امروزه بهینه‌سازی فرایندها مخصوصاً فرایندهای تصفیه به روش‌های آماری انجام می‌شود. در این بین روش پاسخ سطح که یکی از روش‌های آماری و شناخته شده برای مدل سازی در نرم افزار طراحی آزمایش است، از پر کاربردترین روش‌های آماری است. این روش شامل چندین حالت طراحی مختلف است که یکی از پر کاربردترین آنها روش طراحی ترکیب مرکزی است که به دلیل داشتن ۵ سطح برای متغیرها روش قدرتمندی برای مدل سازی و بهینه سازی فرایندهای تصفیه آب و پساب است [۱۷-۱۹]. در این روش‌ها فرایند توسط یک مدل ریاضی بیان می‌شود که این مدل فرایند را در محدوده مورد بررسی پیش‌بینی می‌کند.

در این کار ضمن بهره‌گیری از مزایای سیستم سوسپانسیونی، از کاتالیزوری ویژه که دارای دو مشخصه نانو بودن و مغناطیسی بودن است، برای معدنی کردن UDMH استفاده شده است. برای ساخت کاتالیزور از روش رسوبی و سل ژل استفاده شده است. برای افزایش بازده فرایند فتوکاتالیزوری و همچنین بازده معدنی شدن UDMH از پراکسید هیدروژن به عنوان اکسنده کمکی استفاده شده است. فرایند به روش پاسخ سطح که یکی از روش‌های طراحی آزمایش است، مدل سازی و بهینه شد. در این فرایند پارامترهای مؤثر از قبیل pH، مقدار کاتالیزور و مقدار پراکسید هیدروژن بررسی و بهینه سازی شده است. همچنین کارایی فرایند در حذف UDMH از پساب صنعتی نیز مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور بررسی میزان معدنی شدن و حذف حد واسطها از آنالیز کل کربن آلی^۳ TOC استفاده شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مصرفی و تجهیزات

دی متیل هیدرازین نامتقارن UDMH با فرمول شیمیایی $C_2H_8N_2$ و جرم مولکولی $60/1 \text{ gr/mol}$ محصول شرکت فلوکا، به عنوان آلاینده استفاده شده است. کلرید آهن $(\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ (II)، کلرید آهن $(\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ (III)، آمونیاک، اتانول، تترا اتیل ارتو سیلیکات و تترا بوتیل تیتانات برای سنتز فتوکاتالیزور مغناطیسی استفاده شدند که از شرکت مرک تهیه شده‌اند. اسید سولفوریک (H_2SO_4) و هیدروکسید سدیم (NaOH) برای تنظیم pH استفاده شد که محصول شرکت مرک

دی متیل هیدرازین نامتقارن^۱ (UDMH) یکی از مشتقات هیدرازین است که به عنوان سوخت در صنایع نظامی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. UDMH مایعی بی‌رنگ با $\text{LD}_{50} (\text{oral, rat}) = 155 \text{ mg/kg}$ است که نشان‌دهنده سمیت ماده است. حلالیت این ترکیب در آب در 20°C دارای ۱۰۰۰ گرم بر لیتر است و همین حلالیت بالا باعث نفوذ این ماده به منابع آبی و بروز مشکلات زیست‌محیطی می‌شود [۲]. برای حذف UDMH از محیط آبی از روش‌های فیزیکی مانند جذب توسط کربن فعال [۳] استفاده شده است. یکی از روش‌های مؤثر در تصفیه پساب‌های سمی، روش‌های اکسایش پیشرفته می‌باشند. در این روش رادیکال‌های فعال تولید شده و این رادیکال‌ها، آلاینده‌های آلی را تخریب و به مواد معدنی با سمیت کمتر یا غیر سمی تبدیل می‌کنند [۴]. روش‌هایی مانند اکسایش کاتالیزوری توسط پراکسید هیدروژن و فنتون [۵، ۶]، اکسایش توسط پراکسید تولید شده به روش حفره‌زایی^۲ [۷] و اکسایش توسط پرسولفات [۸] به عنوان روش اکسایش پیشرفته برای حذف UDMH استفاده شده است. لازم به ذکر است که در بیشتر این گزارش‌ها به موضوع معدنی شدن UDMH پرداخته نشده است. در مسیر اکسایش UDMH اگر اکسنده ضعیفی استفاده شود، ماده پایدار نیتروزو دی متیل آمین (NDMA) به عنوان حد واسط تشکیل می‌شود، که به مراتب سمی‌تر از UDMH بوده و خطر سرطان‌زایی آن اثبات و در زمره خطرناک‌ترین مواد آلی طبقه‌بندی گردیده است [۹، ۱۰]. بنابراین استفاده از اکسنده قوی به منظور معدنی شدن این ماده ضروری است. رادیکال هیدروکسیل یکی از اکسندهای قوی در فرایندهای مبتنی بر اکسایش پیشرفته است. یکی از پر کاربردترین راه‌های تولید این اکسنده استفاده از فرایند فتوکاتالیزوری با استفاده از کاتالیزور تیتانیا است [۱۱]. اندازه ذرات یک فتوکاتالیزور تأثیر زیادی بر میزان شکاف انرژی آن دارد. با کوچک‌تر شدن اندازه ذرات، پهنای شکاف انرژی افزایش پیدا می‌کند و قدرت کاهندگی و اکسندگی آن بیشتر خواهد شد [۱۲]. همچنین کاتالیزوری که دارای سطح ویژه زیاد باشد فعالیت زیادی خواهد داشت. نانو ذرات این ویژگی بوده و همچنین به راحتی در فاز مایع پخش می‌شوند. استفاده از نانو ذرات به ویژه به روش سوسپانسیونی مشکلاتی را به وجود می‌آورد. به عنوان مثال، جداسازی نانو ذرات بعد از فرایند به‌سختی قابل انجام بوده و هزینه‌بر است. از طرفی با ورود نانوذرات به محیط زیست، اخیراً آلاینده‌های نانو به عنوان یک آلاینده جدید مطرح شده و مورد توجه قرار گرفته‌اند. این ذرات می‌توانند برای موجودات زنده سمی باشند [۱۳]. از طرف دیگر تولید کاتالیزورهای نانو هزینه‌بر است و از دید صنعتی باید آن‌ها را بازیافت کرده و دوباره مورد استفاده قرار داد. به منظور جلوگیری از ورود نانوذرات به محیط زیست و بازیافت آن‌ها در

3- Total Organic Carbon

1- Unsymmetrical Dimethyl Hydrazine

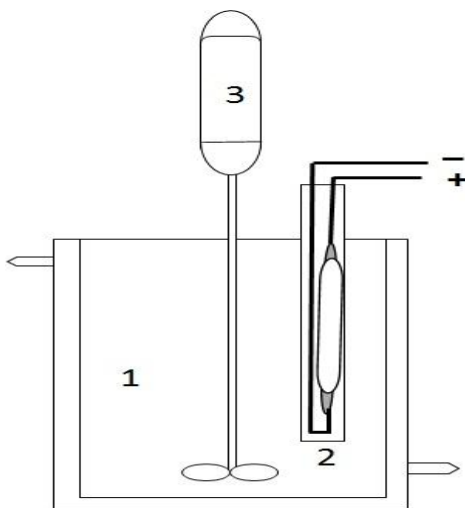
2- Cavitation

شد. پس از طی زمان ذکر شده نانوذرات با استفاده از آهنربا جدا سازی شده و با آب و الکل شسته شدند [۲۱].

سنترز نانوذره مغناطیسی مگنتیت با پوشش سیلیکا و تیتانیا
 $(\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2 @ \text{TiO}_2)$: برای سنترز نانوذره مورد نظر ابتدا ۳۰ میلی لیتر از تترا بوتیل تیتانات TBT را در ۱۴۰ میلی لیتر اتانول ۹۹٪ حل شد تا رنگ محلول شفاف شد. سپس نانوذرات مگنتیت پوشیده شده با سیلیکا حاصل از مرحله قبل را به محلول اضافه کرده و به مدت ۱۰ دقیقه در دستگاه آلترا سونیک جهت یکنواخت شدن قرار داده شد و پس از آن به مدت نیم ساعت با همزن مکانیکی هم زده شد. سپس ۴۰ میلی لیتر محلول اتانول/آب به نسبت ۵ به ۱ حجمی/حجمی اضافه شده و به مدت ۹۰ دقیقه در دمای اتاق هم زده شد. در نهایت با روش سرریز کردن مغناطیسی کاتالیزور مربوطه جداسازی شده و با استفاده از آب و اتانول شسته شد. سپس در دمای 105°C خشک شده و پس از آن در دمای 500°C به مدت یک ساعت کلسینه شد [۱۶، ۲۳].

۲-۳- حذف UDMH

برای بررسی فرایند حذف UDMH توسط فتوکاتالیزور سنترز شده از یک ظرف با حجم یک لیتر استفاده شد (شکل ۱). ظرف مورد استفاده از جنس شیشه بوده و برای کنترل دمای واکنش، دیواره ظرف به صورت دوجداره ساخته شده و از جریان آب سرد برای خنک کردن محلول استفاده شد. در مرکز مخزن استوانه‌ای یک لامپ فرابنفش ۱۵۰ وات با بیشینه طول موج تابش 254nm در داخل یک پوشش کوارتزی قرار گرفته است. به دلیل این که کاتالیزور مغناطیسی است، به منظور بهتر پخش شدن کاتالیزور از همزن مکانیکی استفاده شد.



شکل ۱- چیدمان مورد استفاده برای فرایند اکسایش فتوکاتالیزوری FST: ۱- مخزن، ۲- لامپ فرابنفش به همراه پوشش کوارتز، ۳- همزن مکانیکی.

بودند. پراکسید هیدروژن ۳۵٪ وزنی به عنوان اکسنده استفاده شد و همه محلول سازی‌ها با آب مقطر انجام شد. بررسی مقدار جذب نوری نمونه‌ها با استفاده از یک دستگاه اسپکتروفتومتر (Shimadzu UV-3101PC) انجام و برای اندازه‌گیری مقدار کل کربن آلی (TOC) از دستگاه (Multi N/C 3100) استفاده شد. به منظور آنالیز نانو ذرات، از دستگاه TEM (EM10C-100 KV- Germany) برای اندازه‌گیری اندازه ذرات، از دستگاه XRD (Philips PW 3710) برای تعیین فاز مواد بلوری سنترز شد و از دستگاه مغناطیس سنج ارتعاشی (MDKFD- VSM) (Nicolet) برای بررسی خاصیت مغناطیسی کاتالیزور و از دستگاه FTIR (800) برای تأیید سنترز کاتالیزور مورد نظر استفاده شد. برای جداسازی نانو ذرات از یک آهنربای نئودیمیوم ۱/۲ تسلا استفاده شد.

۲-۲- سنترز نانوذرات مغناطیسی تیتانیا

برای قرار دادن تیتانیا بر روی نانو ذرات مغناطیسی^۱ کارهای مختلفی انجام شده است. بررسی‌ها نشان داده که قرار دادن مستقیم تیتانیا بر روی هسته اکسید آهن مغناطیسی به دلیل اثر نامناسب اکسید آهن بر روی تیتانیا که باعث افزایش سرعت ترکیب الکترون حفره می‌شود، دارای بازده فرایندی پایینی خواهد بود، به همین دلیل از SiO_2 به عنوان پوشش اکسید آهن استفاده و سپس TiO_2 را بر روی آن قرار می‌دهند [۲۰]. سنترز نانو ذرات مغناطیسی تیتانیا در کل شامل سه مرحله است و به روش‌های مختلفی نیز انجام می‌شود. ابعاد و کیفیت کاتالیزور سنترز شده به مواد مورد استفاده، نسبت آن‌ها و نحوه سنترز وابسته است [۲۱].

سنترز هسته مغناطیسی مگنتیت^۲ Fe_3O_4 : برای سنترز Fe_3O_4 ابتدا آب مقطر نیتروژن دهی شد تا اکسیژن محلول آن خارج شود. آب مقطر اکسیژن زدایی شده در حمام آبگرم قرار داده شد تا دمای آن به 80°C برسد. در ادامه $2/36\text{g}$ $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ و $0/86\text{g}$ $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ را به آب مقطر آماده شده، اضافه و با استفاده از همزن مکانیکی به همراه نیتروژن دهی هم زده شد تا محلول همگن به دست آید. سپس ۵ ml آمونیاک ۲۵٪ قطره‌قطره به محلول اضافه گردید و هم‌زدن تا نیم ساعت ادامه یافت. رسوب حاصل چند بار با آب مقطر به روش دکانته کردن مغناطیسی شسته شو شد. در این حالت رسوب سوپر پارامغناطیس مگنتیت تشکیل گردید [۲۲].

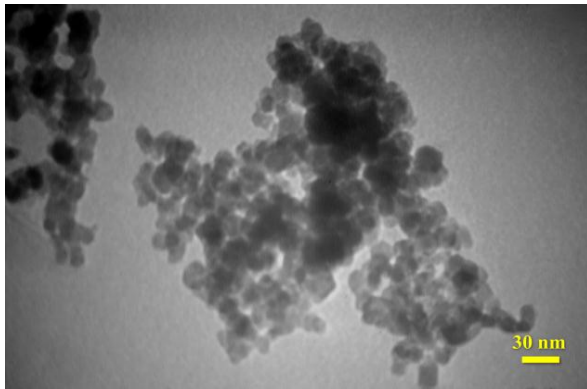
سنترز نانوذره مگنتیت با پوشش سیلیکا $(\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2)$: برای پوشاندن سطح نانو ذرات مگنتیت با سیلیکا، ابتدا یک گرم از نانو ذرات مگنتیت با استفاده از آلترا سونیک در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر پخش شد و در ادامه ۸۰ میلی لیتر اتانول به آن اضافه شد. سپس ۲/۵ میلی لیتر آمونیاک همراه با هم زدن مکانیکی قطره‌قطره اضافه شد. در انتها یک میلی لیتر تترا اتیل ارتو سیلیکات TEOS را اضافه کرده و مخلوط واکنش به مدت ۱۲ ساعت در دمای اتاق توسط همزن مکانیکی هم زده

1- Titania (TiO_2)

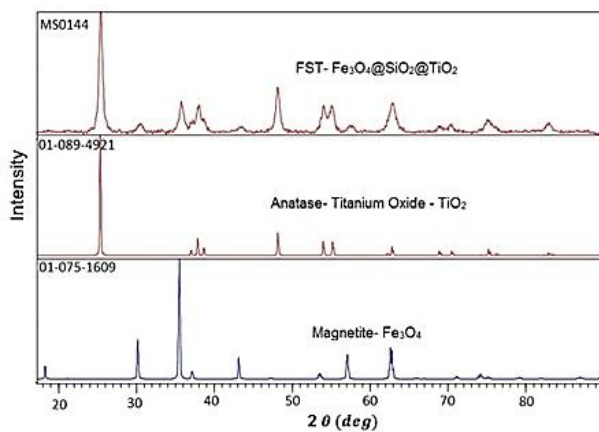
2- Magnetite

۴-۲- روش کار

در ۲۰های ۱۸، ۳۰، ۳۵، ۴۳، ۵۷ و ۶۲ مربوط به مگنتیت است. با مقایسه پیک‌ها مشخص است که پیک‌های کاتالیزور سنتز شده با پیک نمونه‌های استاندارد مطابق بوده و حضور مگنتیت و تیتانیا تأیید می‌شود. لازم به ذکر است که سیلیکا به دلیل آمورف بودن در XRD پیک مشخصی ندارد [۱۶].



شکل ۲- تصویر TEM از نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$



شکل ۳- طیف XRD فتوکاتالیزور $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ به همراه طیف‌های استاندارد مگنتیت و تیتانیا

آنالیز FTIR: طیف FTIR مربوط به کاتالیزور FST و $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ در شکل (۴) نشان داده شده است. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که قله‌ی مربوط به ارتعاش خمشی Si-OH در 957 cm^{-1} و ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن Si-O-Si به ترتیب در عددهای موجی ۸۰۰ و 1093 cm^{-1} قابل مشاهده است. در طیف مربوط به FST قله مشخص شده در 910 cm^{-1} که مربوط به ارتعاش کششی Si-O-Ti و همچنین قله پهن در محدوده $450-650 \text{ cm}^{-1}$ که مربوط به ارتعاش کششی Ti-O-Ti است تأییدکننده پوشش تیتانیا بر روی نانو ذره‌ها است [۲۴].

با توجه به آزمایش‌های طراحی‌شده، محلولی از UDMH با غلظت اولیه‌ی ۵۰ ppm تهیه شد و با استفاده از pH متر و محلول‌های اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید، pH محلول تنظیم شد و به ظرف واکنش منتقل گردید. سپس مقدار مورد نظر از پراکسید هیدروژن و فتوکاتالیزور اضافه شده و لامپ فرابنفش روشن شد. بعد از ۱۲۰ دقیقه از فرایند نمونه‌برداری انجام شد و مقدار ۰/۲ گرم سولفیت سدیم جهت خاموش‌سازی رادیکال‌ها و متوقف شدن واکنش به محلول اضافه شد. سپس با استفاده از آهن‌ربا نانو ذرات کاتالیزور را جدا کرده و نمونه‌ها با استفاده از دستگاه "TOC متر" آنالیز شد.

۳- نتایج و بحث

هدف از اجرای این کار تحقیقاتی، استفاده از فرایند اکسایش پیشرفته برای معدنی‌سازی UDMH است. در این کار همچنین بهینه‌سازی فرایند با استفاده از روش پاسخ سطح^۲ انجام شد و همچنین نتایج حاصل از آنالیز نانو ذرات، مدل‌سازی فرایند، نحوه اثر متغیرها بر فرایند و جزئیات فرایند بررسی شده است.

۳-۱- بررسی خصوصیات کاتالیزور سنتز شده

خواص نانو ذرات وابسته به مشخصات و ابعاد آن‌ها است. برای شناسایی و اندازه‌گیری ریزساختارها روش‌های متنوعی وجود دارد که بر اساس نوع ماده مورد بررسی ابعاد آن و امکانات موجود روش‌های منتخب شناسایی و به کار گرفته می‌شوند. با توجه به این‌که کاتالیزور سنتز شده در این کار ساختار هسته و پوسته دارد، برای بررسی خصوصیات آن از دستگاه‌های TEM، FTIR، VSM و XRD استفاده شده است. هدف از این بخش تأیید سنتز کاتالیزور مورد نظر و خصوصیات آن است. در ادامه نتایج حاصل از این آنالیزها ارائه شده است.

آنالیز TEM: شکل (۲)، تصویر TEM نانوذرات (FST) $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{TiO}_2$ را نشان می‌دهد. میانگین اندازه ذرات تهیه شده حدود ۲۱ nm بود. لازم به ذکر است که در یکی از گزارش‌های قبلی تهیه این نوع کاتالیزور در ابعاد حدود ۳۰۰ نانومتر گزارش شده است [۲۳].

آنالیز XRD: شکل (۳)، الگوی به دست آمده از آنالیز XRD نانوذره FST است. همچنین برای مقایسه، طیف‌های مگنتیت و فاز آناتاس^۳ تیتانیا نیز در شکل نشان داده شده است. پیک‌های موجود در ۲۰های ۲۵، ۲۷، ۴۸، ۵۳، ۵۵ و ۶۲ مربوط به تیتانیا و پیک‌های موجود

1- Quenching
2- Response Surface
3- Anatase

با غلظت ۵۰ ppm با استفاده از ۵۵ ppm از کاتالیزور FST در pH = ۶/۵ باره معدنی شدن UDMH بعد از ۹۰ دقیقه حدود ۶ درصد بود. با توجه به نتایج احتمالاً حد واسطه‌های حاصله پایدار هستند. با توجه به این موضوع برای افزایش باره فرایند از ترکیب فتوکاتالیزور تیتانیا و پراکسید هیدروژن استفاده شد. با برخورد نور به فتوکاتالیزور برانگیختگی و انتقال الکترون به ترازهای بالاتر رخ داده و به اصطلاح در وضعیت برانگیخته قرار می‌گیرد. در این وضعیت الکترون یا به یک ماده منتقل می‌شود و یا ترکیب الکترون حفره رخ می‌دهد. معمول‌ترین حالت، انتقال الکترون به اکسیژن موجود در محلول است. اگر از یک اکسند قوی‌تر از اکسیژن استفاده شود، خروج الکترون سریع‌تر بوده و باره فرایند بیشتر خواهد شد. به این منظور اکسندهای پرسولفات و پراکسید هیدروژن به دلیل تولید رادیکال با پتانسیل اکسایشی بالاتر، مدنظر قرار گرفته‌اند. پرسولفات در طول فرایند به یون سولفات تبدیل می‌شود که تا حدودی رادیکال‌های هیدروکسیل را خاموش می‌کند [۲۷]. بنابراین پراکسید هیدروژن برای این فرایند انتخاب شد. از طرفی علاوه بر افزایش فعالیت کاتالیزور، استفاده از پروتو UV و H₂O₂ یکی از روش‌های آکسایش پیشرفته است. اساس فرایند UV/H₂O₂ در واقع متکی به قدرت اکسایش بالای رادیکال هیدروکسیل است که تولید آن در اثر فتولیز پراکسید هیدروژن تحت تابش نور UV مطابق واکنش زیر صورت می‌پذیرد:

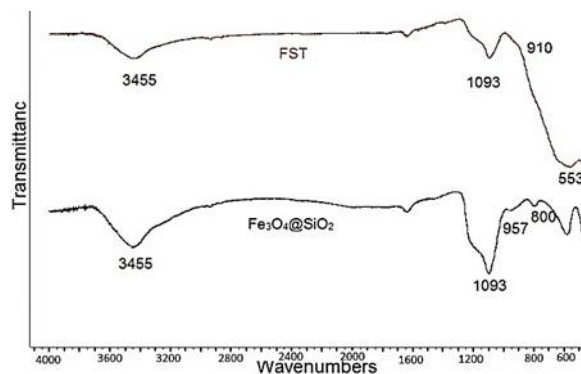


فتولیز H₂O₂ به رادیکال‌های هیدروکسیل در اثر تابش پروتو UV با طول موج کمتر از ۲۸۰ nm انجام می‌گیرد. امروزه از این روش در مقیاس نیمه‌صنعتی و صنعتی در تصفیه آب‌های آلوده و پساب‌ها استفاده می‌شود [۲۸]. برای مشخص شدن محدوده غلظت اکسند آزمون اولیه بر روی UDMH با غلظت ۵۰ ppm با استفاده از ۵۵ ppm از کاتالیزور در pH = ۶/۵ و [H₂O₂] = ۵۰۰ ppm انجام شد که حدود ۵۰ درصد باره معدنی شدن بعد از ۱۲۰ دقیقه گذشت زمان از لحظه شروع فرایند را نشان داد.

۳-۳- طراحی آزمایش‌ها

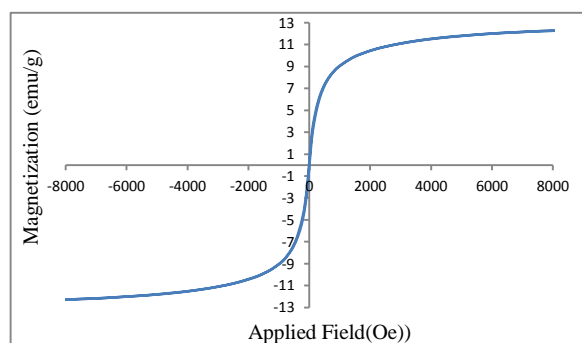
در این مرحله با توجه به نتایج آزمون‌های اولیه و مطالعات انجام‌شده متغیرهای مؤثر و محدوده آن‌ها مشخص شد. مقدار FST، pH اولیه محیط و مقدار پراکسید هیدروژن فاکتورهای انتخاب شده به عنوان متغیرهای مستقل بودند و نیز باره معدنی شدن به عنوان پاسخ انتخاب گردید. هر متغیر در این طراحی در پنج سطح مختلف با مقادیر کدی -α, -1, 0, 1, +α مورد بررسی قرار گرفت. جدول (۱) حدود و سطوح پارامترهای متغیر مستقل بکار رفته را به همراه ماتریس CCD^۲ و نیز پاسخ‌های تجربی و پیش‌بینی مدل نشان می‌دهد. همچنین از نرم‌افزار طراحی آزمایش (Design Of Experiment version 7.1.3) برای تحلیل نتایج استفاده شده است.

به منظور یافتن بهترین مدل، پس از بررسی و ارزیابی نقص برازش و بررسی مربوط به مدل‌های مختلف، یک مدل درجه‌ی دوم توسط نرم‌افزار برای توصیف فرایند پیشنهاد شد. مدل پیشنهادی توسط آنالیز واریانس مورد بررسی قرار گرفت که نتایج مربوطه در جدول (۲) نشان داده شده است.



شکل ۴- طیف FTIR مربوط به نانوذره FST و FS.

آنالیز VSM: با توجه به این که کاتالیزور مورد استفاده در این کار خاصیت مغناطیسی دارد، به منظور بررسی خواص پارامغناطیسی کاتالیزور از دستگاه مغناطیس سنج VSM استفاده شد. در شکل (۵) حلقه پسماند^۱ مربوط به کاتالیزور FST ارائه شده است. مواد پارامغناطیس حلقه پسماند باریکی داشته در واقع ماده مغناطیسی نرم محسوب می‌شوند. این مواد با اعمال میدان مغناطیسی کوچک به راحتی مغناطیسی شده و با حذف میدان به سرعت گشتاور مغناطیسی خود را از دست می‌دهند [۲۵]. با توجه به شکل مشاهده می‌شود که کاتالیزور FST پارامغناطیس بوده و حلقه پسماند بسیار باریکی دارد. مقدار مغناطیس اشباع آن حدود ۱۲ emu/g، مقدار مغناطیس پسماند ۰/۲۶ emu/g و نیروی ضد پسماند ۷ Oe است. در گزارش‌های ارائه شده در این خصوص مقدار مغناطیس اشباع برای FST مقادیر مختلفی است. به عنوان مثال مقدار ۳/۰۴ و ۴۲/۵ برای مغناطیس اشباع FST گزارش شده است [۲۴، ۲۶]. در مقایسه با کاتالیزورهای مشابه مقدار مغناطیس اشباع کاتالیزور سنتز شده در برخی موارد کمتر و در برخی موارد بیشتر است.



شکل ۵- نمودار VSM کاتالیزور FST.

۳-۲- آزمون‌های اولیه برای تعیین محدوده پارامترها

برای مشخص کردن محدوده پارامترها، با توجه به مطالعات انجام‌شده و گزارش‌های موجود آزمون‌های اولیه انجام شد. انجام آزمون اولیه بر روی UDMH

نشان‌دهنده‌ی این هستند که آن ترم‌ها در مدل دارای اهمیت یا فاقد اهمیت می‌باشند [۲۹]. با توجه به این موضوع پارامترهای کم‌اهمیت حذف‌شده و مدل ساده‌تر شد. در مدل پیشنهادی، پارامتر "P-value" برای همه عبارت‌های مربوط به ترم‌های خطی (A, B and C) دارای اهمیت بوده، ترم‌های درجه‌ی دوم به غیر از pH، بقیه ترم‌ها فاقد اهمیت هستند و هیچ‌یک از ترم‌های برهمکنشی دارای اهمیت نیست.

مقدار "F-value" برابر ۱۰۷/۰۸ و مقدار "P-value" کمتر از ۰/۰۰۰۱ نشان می‌دهد که مدل پیشنهادی برای شبیه‌سازی فرآیند معدنی‌سازی UDMH به روش فتوکاتالیزوری در حضور پراکسید هیدروژن دارای اهمیت است. همه پارامترهای مدل تأثیر معنی‌دار و مهم نداشته و با حذف این پارامترها مدل ساده‌تر می‌شود. مقادیر کوچک‌تر از ۰/۰۵ و بزرگ‌تر از ۰/۱ برای پارامتر "P-value" متعلق به هر ترم از مدل به ترتیب

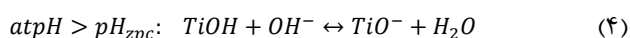
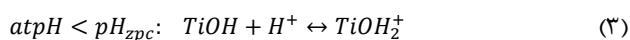
جدول ۱- سطوح متغیرهای مستقل بکار رفته به همراه آزمایش‌های طراحی‌شده با پاسخ‌های مربوطه.

محدوده و سطوح متغیرها					متغیرها
$-\alpha$	-۱	۰	+۱	$+\alpha$	
۲/۳	۴	۶/۵۰	۹/۰	۱۰/۷۰	A: pH
۴/۵۵	۲۵	۵۵	۸۵	۱۰۵/۴۵	B: FST (ppm)
۶۲/۵۱	۲۵۰	۵۲۵	۸۰۰	۹۸۷/۴۹	C: H ₂ O ₂ (ppm)
آزمایش‌های طراحی‌شده					
بازده		فاکتورها			شماره آزمایش
X (pred.)	X (exp.)	H ₂ O ₂ (ppm)	FST (ppm)	pH	
۰/۵۷	۰/۵۶	۵۲۵	۵۵	۶/۵	۱
۰/۵۷	۰/۵۹	۵۲۵	۵۵	۶/۵	۲
۰/۲۵	۰/۱۹	۶۲/۵	۵۵	۶/۵	۳
۰/۶۱	۰/۶۵	۵۲۵	۱۰۵/۵	۶/۵	۴
۰/۵۷	۰/۶۰	۵۲۵	۵۵	۶/۵	۵
۰/۷۴	۰/۷۳	۸۰۰	۸۵	۹	۶
۰/۳۲	۰/۲۹	۵۲۵	۵۵	۲/۳	۷
۰/۲۵	۰/۲۸	۲۵۰	۲۵	۴	۸
۰/۳۶	۰/۳۸	۲۵۰	۸۵	۹	۹
۰/۴۲	۰/۳۸	۵۲۵	۵۵	۱۰/۷	۱۰
۰/۶۳	۰/۶۵	۸۰۰	۲۵	۴	۱۱
۰/۵۷	۰/۵۱	۵۲۵	۵۵	۶/۵	۱۲
۰/۵۷	۰/۵۵	۵۲۵	۵۵	۶/۵	۱۳
۰/۳۰	۰/۳۴	۲۵۰	۸۵	۴	۱۴
۰/۶۹	۰/۷۳	۸۰۰	۲۵	۹	۱۵
۰/۶۸	۰/۷	۸۰۰	۸۵	۴	۱۶
۰/۵۲	۰/۵۱	۵۲۵	۴/۵	۶/۵	۱۷
۰/۵۷	۰/۵۳	۵۲۵	۵۵	۶/۵	۱۸
۰/۸۹	۰/۸۶	۹۸۷/۵	۵۵	۶/۵	۱۹
۰/۳۱	۰/۳۴	۲۵۰	۲۵	۹	۲۰

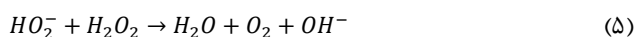
جدول ۲- نتایج آنالیز واریانس برای مدل درجه دوم در فرایند معدنی سازی UDMH با روش فتوکاتالیزوری.

p-value Prob > F	F-Value	Mean Square	df	Sum of Squares	Source
<۰/۰۰۰۱	۱۰۷/۰۸	۰/۱۵	۴	۰/۵۹	Model
۰/۰۱۵۵	۷/۴۵	۰/۰۱	۱	۰/۰۱	A-pH
۰/۰۱۸۱	۷/۰۳	۹/۶۲×۱۰ ^{-۳}	۱	۹/۶۲×۱۰ ^{-۳}	B-FST
<۰/۰۰۰۱	۳۶۱/۵۵	۰/۴۹	۱	۰/۴۹	C-PNP
<۰/۰۰۰۱	۵۲/۲۸	۰/۰۷۲	۱	۰/۰۷۲	A ²
		۱/۳۷×۱۰ ^{-۳}	۱۵	۰/۰۲۱	Residual
۰/۳۸۳۳	۱/۳۷	۱/۵×۱۰ ^{-۳}	۱۰	۰/۰۱۵	Lack of Fit
		۱/۱×۱۰ ^{-۳}	۵	۵/۴۹×۱۰ ^{-۳}	Pure Error
			۱۹	۰/۶۱	Cor Total

همان‌طور که مشاهده می‌گردد، با افزایش مقدار FST بازده تخریب افزایش یافته است که می‌تواند به دلیل تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل توسط کاتالیزور باشد. هرچند در مقادیر زیاد از کاتالیزور به دلیل افزایش کدورت ممکن است بازده کم شود اما در محدوده‌ی مورد بررسی ما، این موضوع رخ نداده است. تأثیر pH در فرایند UV/FST/H₂O₂ به دلیل اینکه هم بر فعالیت کاتالیزور و هم پراکسید هیدروژن تأثیر می‌گذارد کمی پیچیده‌تر است. به‌طور کلی با توجه به شکل (۶) مشاهده می‌شود که بازده فرایند در pH اسیدی و بازی کاهش یافته است. در مورد فعالیت کاتالیزور با توجه به اینکه تیتانیا در pH معادل ۶/۲۵ بار سطحی صفر دارد در شرایط اسیدی و بازی طبق معادله ۳ و ۴ دارای بار سطحی بوده و آلایند را دفع خواهد کرد. از طرفی در pH بازی تولید رادیکال هیدروکسیل از یون هیدروکسید راحت‌تر انجام می‌شود [۳۰، ۳۱].



از طرفی در pH بازی غلظت باز مزدوج پراکسید هیدروژن (HO₂⁻) افزایش می‌یابد که طبق معادله ۵ با پراکسید هیدروژن موجود واکنش داده و غلظت اکسنده در محیط کاهش می‌یابد [۳۲]. همچنین در pH اسیدی پراکسید هیدروژن توسط پروتون پوشیده شده و یون^۵ تولید می‌کند (معادله ۶) که پایدار بوده و به نوعی در فرایند شرکت نمی‌کند [۳۳]. با توجه به دلایل ذکر شده در فرایند UV/FST/H₂O₂ که یک فرایند هیبریدی است، به‌طور کلی در pH اسیدی و بازی بازده پایین بوده و در pH حدود ۷ بازده بالاتر خواهد بود که نتایج شکل نیز این موضوع را تأیید می‌کند.



همچنین میزان "F-value" برابر ۱/۳۷ برای پارامتر "فقدان انطباق"^۱، نشانگر این است که نقص در برازش داده‌ها توسط مدل، نسبت به خطای خالص فاقد اهمیت است. مقدار مجموع مربعات R²=۰/۹۶۶ نشان می‌دهد که مدل دارای دقت خوبی است. از طرف دیگر مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل پیش‌بینی شده^۲ برابر با ۰/۹۲۸، در توافق منطقی با مقدار پارامتر مجذور مربعات فواصل تنظیم‌شده^۳ برابر با ۰/۹۵۷ است که مبین قابلیت خوب مدل در پیش‌بینی عملکرد فرایند است. همچنین پارامتر دقت مناسب^۴ نشان‌دهنده نسبت سیگنال به نویز است که نسبت بزرگ‌تر از ۴ قابل قبول است که در این مورد این پارامتر برابر ۳۴/۶۳ بوده که مقدار مطلوبی است. پس از تحلیل‌های آماری مدل پیشنهادی به صورت یک معادله درجه دوم بر حسب پارامترهای واقعی توسط نرم‌افزار ارائه شد که در معادله ۲ نشان داده شده است. این معادله ریاضی میزان معدنی شدن UDMH در اثر عملکرد فرایند اکسایش فتوکاتالیزوری با استفاده از FST و پراکسید هیدروژن را در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به صورت تابعی از مقدار پارامترهای عملیاتی مختلف ارائه می‌دهد. مقدار پراکسید هیدروژن و کاتالیزور بر حسب ppm است.

$$TOC \text{ Removal} = -0.389 + 0.156 \text{ pH} + 0.00088 \text{ FST} + 0.00069 \text{ H}_2\text{O}_2 - 0.0111 \text{ pH}^2 \quad (2)$$

۳-۴- نحوه اثر متغیرها بر فرایند

به منظور بررسی چگونگی اثرگذاری هر متغیر و اثرات متقابل یا اثرات دوگانه متغیرها بر روی پاسخ تولید شده توسط مدل، نمودارهای سه‌بعدی مورد بررسی قرار گرفت. در این نمودارها دو متغیر مورد بررسی، در محدوده تجربی مورد مطالعه تغییر می‌کنند در حالی که بقیه پارامترها ثابت نگاه داشته می‌شوند. شکل (۶) نمودار سطح پاسخ مربوط به بازده معدنی سازی UDMH به صورت تابعی از pH اولیه محیط و مقدار FST را نشان می‌دهد، در حالی که [H₂O₂] = ۸۰۰ ppm و ثابت است.

5- Oxonium Ion

1- Lack-of-Fit
2- Predicted R-Squared
3- Adjusted R-Squared
4- Adequate Precision

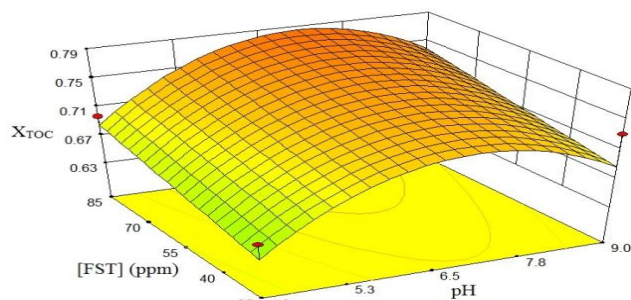
آلوده شد و تحت شرایط بهینه در معرض واکنش تخریب قرار گرفت. نتایج به دست آمده دارای راندمان معدنی سازی ۷۵٪ و ۷۱٪ به ترتیب برای آب آشامیدنی و آب چاه به دست آمد. همچنین در یک نمونه پساب صنعتی که پس از آنالیز، غلظت UDMH در نمونه مربوطه برابر ۲۵۰۰ ppm و مقدار TOC آن برابر ۱۲۶۰ ppm بود، فرایند انجام شد. با توجه به این که شرایط بهینه به دست آمده برای فرایند در TOC اولیه ۲۰ ppm بود، مقدار TOC اولیه نمونه حقیقی با رقیق سازی در حدود ۲۰ ppm تنظیم شده و آزمایش تصفیه در شرایط $[FST] = ۸۵ \text{ ppm}$ ، $[H_2O_2] = ۸۰۰$ و $pH = ۷$ ، $T = ۲۵^\circ C$ انجام شد. میزان حذف TOC بعد از ۱۲۰ دقیقه از انجام فرایند مقدار ۸۵٪ به دست آمد. بیشتر بودن بازده حذف نسبت به نمونه آزمایشگاهی به دلیل این است که در نمونه حقیقی آلاینده‌های آلی دیگری حاصل از شستشو وارد پساب شده که روند تخریب آن‌ها از UDMH ساده‌تر بوده است.

۴- نتیجه‌گیری

در این کار تحقیقاتی برای تخریب و معدنی سازی UDMH در محیط آبی از روش فتوکاتالیزوری با استفاده از کاتالیزور مغناطیسی FST، پراکسید هیدروژن و نور UV، (UV/FST/H₂O₂) استفاده شد. برای بررسی اثر عوامل مؤثر در معدنی سازی UDMH و بهینه سازی آن‌ها از روش پاسخ سطح (طراحی مرکب مرکزی) استفاده شده است. بر اساس پیش‌بینی نرم‌افزار طراحی آزمایش با روش پاسخ سطح، یک مدل درجه دوم به خوبی می‌تواند فرایند معدنی سازی UDMH به روش فتوکاتالیزوری با استفاده از FST و H₂O₂ را پیش‌بینی کند. بر اساس پیش‌بینی مدل، فرایند توانایی معدنی سازی UDMH، به میزان ۷۹٪ با استفاده از $[FST] = ۸۵ \text{ ppm}$ ، $[H_2O_2] = ۸۰۰ \text{ ppm}$ و $pH = ۷$ ، $T = ۲۵^\circ C$ بعد از ۱۲۰ دقیقه از انجام فرایند را دارد. بررسی حذف UDMH از نمونه پساب، مقدار ۸۵٪ حذف TOC در شرایط بهینه را نشان داد. نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد که استفاده از فرایند UV/FST به تنهایی برای معدنی سازی UDMH بسیار زمان‌بر و پرهزینه خواهد بود و بهتر است از روش هیبریدی مانند UV/FST/H₂O₂ استفاده شود. همچنین استفاده از آنالیز TOC در این کار تحقیقاتی تأییدکننده حذف حد واسطها و حذف سمیت پساب است.

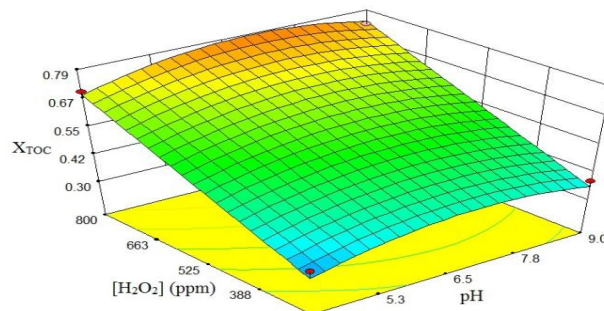
مراجع

- [1] Liu, Z.; Hu, X.; He, Z.; Wu, J. "Experimental Study on the Combustion and Microexplosion of Freely Falling Gelled Unsymmetrical Dimethylhydrazine (UDMH) Fuel Droplets"; Energies 2012, 5, 3126-3136.
- [2] Back, K. G.; Thomas, A. A. "Pharmacology and Toxicology of 1, 1-Dimethylhydrazine (UDMH)"; Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 1963, 24, 23-27.
- [3] Zarei, A. R.; Pedram, A.; Rezaeivahidian, H. "Adsorption of 1,1-Dimethylhydrazine (UDMH) From Aqueous Solution Using



شکل ۶- نمودار سطح پاسخ مربوط به معدنی شدن UDMH در $T = ۲۵^\circ C$ ، زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه و $[H_2O_2] = ۸۰۰ \text{ ppm}$.

شکل (۷) نمودار سطح پاسخ مربوط به بازده معدنی شدن UDMH را به صورت تابعی از pH و مقدار H₂O₂ مصرفی نشان می‌دهد، در حالی که مقدار FST ثابت و برابر ۸۵ ppm است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، با افزایش مقدار H₂O₂ بازده تخریب افزایش یافته است. با افزایش مقدار اکسند، رادیکال بیشتری در محیط تولید خواهد شد.



شکل ۷- نمودار سطح پاسخ مربوط به معدنی شدن UDMH در $T = ۲۵^\circ C$ ، زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه و مقدار FST برابر ۸۵ ppm.

۳-۵- بهینه‌سازی مدل

بهینه‌سازی مدل و یافتن مقدار بهینه متغیرها در فرایند معدنی سازی UDMH بر اساس تابع مطلوبیت^۱ توسط نرم‌افزار انجام شد. به این منظور محدوده پارامترها در محدوده‌ی مربوط به طراحی تنظیم و پاسخ در مقدار بی‌شینه تنظیم شد. پس از انجام فرایند بهینه سازی، نرم‌افزار میزان ۷۹٪ بازده معدنی شدن را با استفاده از $[FST] = ۸۵ \text{ ppm}$ ، $[UDMH] = ۵۰ \text{ ppm}$ ، $T = ۲۵^\circ C$ و $pH = ۷$ ، $[H_2O_2] = ۸۰۰$ پیش‌بینی نمود. جهت بررسی میزان صحت پیش‌بینی مدل، آزمایشی در شرایط بهینه ذکر شده انجام شد که به طور تجربی مقدار ۷۶٪ بازده به دست آمد. مشاهده می‌شود که نتیجه آزمایش تجربی با پیش‌بینی مدل تطابق نسبتاً خوبی دارد.

۳-۶- کاربرد روش پیشنهادی در حذف UDMH در آب

به منظور بررسی کارایی روش در برخورد با نمونه حقیقی چند نمونه شامل آب آشامیدنی، آب چاه و پساب انتخاب و فرایند حذف روی آن‌ها انجام شد. در نمونه‌های آب آشامیدنی و آب چاه با ۵۰ ppm از UDMH

- [19] Yahiaoui, I.; Aissani-Benissad, F.; Fourcade, F.; Amrane, A. "Response Surface Methodology for the Optimization of the Electrochemical Degradation of Phenol on Pb/PbO₂ Electrode"; *Environ. Prog. Sustain Energy* 2012, 31, 515-523.
- [20] Chen, F.; Xie, Y.; Zhao, J.; Lu, G. "Photocatalytic Degradation of Dyes on a Magnetically Separated Photocatalyst Under Visible and UV Irradiation"; *Chemosphere* 2001, 44, 1159-1168.
- [21] Deng, Y.; Wang, C.; Hu, J.; Yang, W.; Fu, S. "Investigation of Formation of Silica-Coated Magnetite Nanoparticles *Via* Sol-Gel Approach"; *Colloids and Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*. 2005, 262, 87-93.
- [22] Bastami, T. R.; Entezari, M. H. "Activated Carbon From Carrot Dross Combined with Magnetite Nanoparticles for the Efficient Removal of P-Nitrophenol from Aqueous Solution"; *Chem. Eng. J.* 2012, 210, 509-510.
- [23] Chi, Y.; Yuan, Q.; Li, Y.; Zhao, L.; Li, N.; Li, X. "Magnetically Separable Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-Ag Microspheres with Well-Designed Nanostructure and Enhanced Photocatalytic Activity"; *J. Hazard. Mater.* 2013, 262, 404-411.
- [24] Yu, X.; Liu, S.; Yu, J. "Superparamagnetic Γ -Fe₂O₃@SiO₂@TiO₂ Composite Microspheres with Superior Photocatalytic Properties"; *Appl. Catal., B.* 2011, 104, 12-20.
- [25] Zhang, S.; Niu, H.; Cai, Y.; Zhao, X.; Shi, Y. "Arsenite and Arsenate Adsorption on Coprecipitated Bimetal Oxide Magnetic Nanomaterials: MnFe₂O₄ and CoFe₂O₄"; *Chem. Eng. J.* 2010, 158, 599-607.
- [26] Fan, Y.; Ma, C.; Li, W.; Yin, Y. "Synthesis and Properties of Fe₃O₄/SiO₂/TiO₂ Nanocomposites by Hydrothermal Synthetic Method"; *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2012, 15, 582-585.
- [27] Lipczynska-Kochany, E.; Sprah, G.; Harms, S. "Influence of Some Groundwater and Surface Waters Constituents on the Degradation of 4-Chlorophenol by the Fenton Reaction"; *Chemosphere* 1995, 30, 9-20.
- [28] Alpert, S. M.; Knappe, D. R.; Ducoste, J. J. "Modeling The UV/Hydrogen Peroxide Advanced Oxidation Process Using Computational Fluid Dynamics"; *Water Res.* 2010, 44, 1797-1808.
- [29] Sakkas, V. A.; Islam, M. A.; Stalikas, C.; Albanis, T. A. "Photocatalytic Degradation Using Design of Experiments: A Review and Example of the Congo Red Degradation"; *J. Hazard. Mater.* 2010, 175, 33-44.
- [30] Saïen, J.; Ojaghloo, Z.; Soleymani, A. R.; Rasoulifard, M. H. "Homogeneous and Heterogeneous AOPS for Rapid Degradation of Triton X-100 in Aqueous Media *Via* UV Light, Nano Titania Hydrogen Peroxide Andpotassium Persulfate"; *Chem. Eng. J.* 2011, 167, 172-182.
- [31] Saïen, J.; Soleymani, A. R. "Feasibility of Using a Slurry Falling Film Photo-Reactor Forindividual and Hybridized AOPS"; *J. Ind. Eng. Chem.* 2012, 18, 1683-1688.
- [32] Saïen, J.; Moradi, V.; Soleymani, A.-R. "Investigation of a Jet Mixing Photo-Reactor Device for Rapid Dye Discoloration and Aromatic Degradation *Via* UV/H₂O₂ Process"; *Chem. Eng. J.* 2012, 183, 135-140.
- [33] Daud, N.; Hameed, B. "Decolorization of Acid Red 1 by Fenton-Like Process using Rice Husk Ash-Based Catalyst"; *J. Hazard. Mater.* 2010, 176, 938-944.
- Magnetic Carbon Nanocomposite: Kinetic and Thermodynamic Study"; *Desalin. Water Treat.* 2015, 56, 1-9.
- [4] Mahamuni, N. N.; Adewuyi, Y. G. "Advanced Oxidation Processes (AOPS) Involving Ultrasound for Waste Water Treatment: A Review with Emphasis On Cost Estimation"; *Ultrason. Sonochem.* 2010, 17, 990-1003.
- [5] Pestunova, O. P.; Elizarova, G. L. Z.; Ismagilov, R.; Kerzhentsev, M. A.; Parmon, V. N. "Detoxication of Water Containing 1,1-Dimethylhydrazine by Catalytic Oxidation with Dioxygen and Hydrogen Peroxide over Cu- and Fe-Containing Catalysts"; *Catal. Today* 2002, 75, 219-225.
- [6] Makhotkina, O. A.; Kuznetsova, E. V.; Preis, S. V. "Catalytic Detoxification of 1,1-Dimethylhydrazine Aqueous Solutions in Heterogeneous Fenton System"; *Appl. Catal. B.* 2006, 68, 85-91.
- [7] Torabi Angaji, M.; Ghiaee, R. "Decontamination of Unsymmetrical Dimethylhydrazine Waste Water by Hydrodynamic Cavitation-Induced Advanced Fenton Process"; *Ultrason. Sonochem.* 2015, 23, 257-265.
- [8] Zarei, A. R.; Rezaeivahidian, H.; Soleymani, A. R. "Mineralization of Unsymmetrical Dimethylhydrazine (UDMH) *Via* Persulfate Activated by Zero Valent Iron Nano Particles: Modeling, Optimization and Cost Estimation"; *Desalin. Water Treat.* 2016, 57, 1-10.
- [9] Lunn, G.; Sansone, E. B. "Oxidation of 1, 1-Dimethylhydrazine (UDMH) in Aqueous Solution with Air and Hydrogen Peroxide"; *Chemosphere* 1994, 29, 1577-1590.
- [10] Frank, N.; Bertram, B.; Scherf, H.; Wiessler, M. "Influence of Thiocarbamates on the Metabolism and Toxicity of N-Nitrosodimethylamine in Rats"; *Carcinogenesis* 1990, 11, 199-203.
- [11] Goresy, A. E.; Dubrovinsky, L.; Sharp, T. G.; Saxena, S. K.; Chen, M. "A Monoclinic Post-Stishovite Polymorph of Silica in the Shergotty Meteorite"; *Science* 2000, 288, 1632-1634.
- [12] Saïen, J.; Soleymani, A. R. "Comparative Investigations on Nano And Micro Titania Photocatalysts in Degradation and Mineralization: Use of Turbidity in Kinetic Studies"; *J. Iran. Chem. Soc.* 2009, 6, 602-611.
- [13] Ray, P. C.; Yu, H.; Fu, P. P. "Toxicity and Environmental Risks of Nanomaterials: Challenges and Future Needs"; *J. Environ. Sci. Health., Part C Environ. Carcinog. Ecotoxicol. Rev.* 2009, 27, 1-35.
- [14] Horikoshi, S.; Watanabe, N.; Onishi, H.; Hidaka, H.; Serpone, N. "Photodecomposition of a Nonylphenol Polyethoxylate Surfactant in a Cylindrical Photoreactor with TiO₂ Immobilized Fiberglass Cloth"; *Appl. Catal. B.* 2002, 37, 117-129.
- [15] Savage, N.; Diallo, M.; Duncan, J.; Street, A.; Sustich, R. "Nanotechnology Applications for Clean Water"; Norwich, William Andrew, 2009.
- [16] Wang, Z.; Shen, L.; Zhu, S. "Synthesis of Core-Shell Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂ Microspheres and Their Application as Recyclable Photocatalysts"; *Int. J. Photoenergy* 2012, 1-6.
- [17] Chen, F.; Xie, Y.; Zhao, J.; Lu, G. "Photocatalytic Degradation of Dyes on a Magnetically Separated Photocatalyst Under Visible and UV Irradiation"; *Chemosphere* 2001, 44, 1159-1168.
- [18] Shokri, A.; Mahanpoor, K.; Soodbar, D. "Evaluation of a Modified TiO₂ (GO-B-TiO₂) Photo Catalyst for Degradation of 4-Nitrophenol in Petrochemical Wastewater by Response Surface Methodology Based on the Central Composite Design"; *J. Environ. Chem. Eng.* 2016, 4, 585-598.