

مقایسه کارایی سیستم‌های دوغابی و تثبیت شده در تخریب فوتوکاتالیزوری آفت کش پرمیکارب توسط نانوذرات تیتانیم دی اکسید در محلول‌های آبی

امیر اکبری شور گلی، محمد شکری*

گروه شیمی کاربردی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۷/۱۰/۱۷

تاریخ تصحیح: ۹۷/۱۰/۱۶

تاریخ دریافت: ۹۷/۰۶/۰۶

چکیده

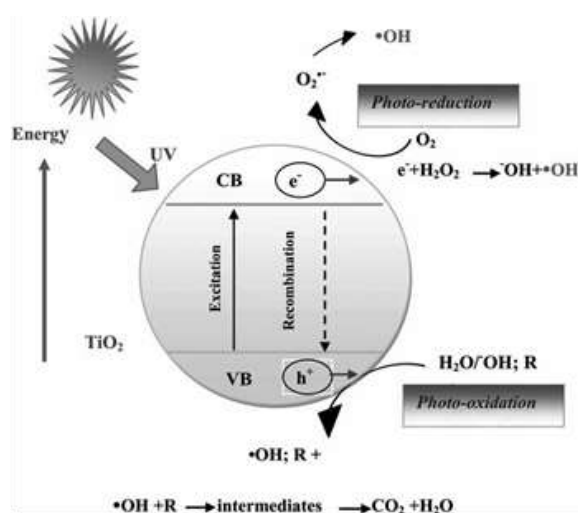
در این تحقیق تخریب فوتوکاتالیزوری آفت‌کش پرمیکارب در حضور نانوذرات تیتانیم‌دی‌اکسید در سیستم‌های دوغابی و تثبیت شده بر روی شیشه مطالعه شده است. تأثیر پارامترهای عملیاتی (غلظت اولیه آفت‌کش پرمیکارب، pH و شدت تابش نور ماوراء بنفش) بر روی فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات تیتانیم دی اکسید و سینتیک واکنش مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان می‌دهد تیتانیم دی اکسید به عنوان یک فوتوکاتالیزور کارایی مناسبی در حضور نور UV-C برای حذف آفت‌کش پرمیکارب از محلول‌های آبی دارد. شرایط مطلوب برای تخریب نوری پرمیکارب در هر دو سیستم در pH برابر با ۶، شدت نور ۱۷ وات بر مترمربع و غلظت اولیه‌ی آلاینده برابر با ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر حاصل گردید. همچنین در سیستم دوغابی مناسب‌ترین مقدار کاتالیزور برابر با ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر بدست آمد. آزمایش‌های سینتیکی بر اساس مدل لانگمویر - هینشل وود تبعیت از سینتیک شبه درجه‌ی اول را نشان داد. همچنین روند کاهش مقدار TOC و روند افزایشی مقدار IC با گذشت زمان و در حین فرآیند فوتوکاتالیزوری، نشان‌دهنده اکسایش آلاینده آلی در طول زمان واکنش است.

کلمات کلیدی: اکسایش پیشرفته، نانوذرات TiO₂، تابش UV-C، آفت‌کش پرمیکارب.

۱- مقدمه

با توجه به توسعه کشاورزی و تنوع آفات گیاهی، استفاده از سموم آفت‌کش گسترش روز افزونی یافته است و در نتیجه آن آلودگی منابع آب با این سموم به یکی از معضلات زیست محیطی تبدیل شده است. سموم آفت‌کش با غلظت قابل توجهی از طریق پساب‌های صنعتی و زه‌کش‌های کشاورزی وارد محیط زیست می‌گردند. این سموم می‌توانند از طریق شستشوی مستقیم و یا آبیاری از محل‌های مصرف وارد منابع آب شوند. همچنین ریزش باران بر روی مناطق سم‌پاشی شده، قبل از جذب آنها توسط آفات سبب ورود سموم به منابع آب سطحی می‌گردد. علاوه بر آن آفت‌کش‌ها می‌توانند از طریق لایه‌های خاک و در حین نفوذ آب به سفره‌های زیرزمینی راه پیدا کنند. در مواردی نیز برخی آفت‌کش‌ها می‌توانند وارد هوا شده و در نتیجه از طریق بارندگی، منابع آب سطحی و خاک را آلوده سازند.

ورود این مواد آلاینده به منابع تأمین آب شرب به لحاظ پایداری شدید در برابر عوامل محیطی، محلول بودن در آب، می‌تواند اثرات زیان‌باری بر سلامت انسان و محیط زیست داشته باشد. میزان بروز اثرات زیان‌بار آن به کیفیت ماده شیمیایی، مدت زمان مورد استفاده، زمان در معرض قرار گرفتن، غلظت سموم ورودی و میزان سمیت آن برای انسان بستگی دارد. عوارض بهداشتی مهم ناشی از ورود سموم آفت کش به بدن شامل عوارض کوتاه مدت مانند درد در ناحیه شکمی، سرگیجه، سردرد، دوبینی، حالت تهوع و مشکلات چشمی و پوستی است و از عوارض دراز مدت می‌توان به افزایش احتمال بروز مشکلات تنفسی، اختلالات حافظه، افسردگی، ناهنجاری‌های عصبی و سرطان اشاره نمود. بنابراین حذف آن‌ها قبل از ورود به منابع آبی امری ضروری است. تصفیه فیزیکی، بیولوژیکی و شیمیایی و جذب سطحی از روش‌های مرسوم و سنتی و فرایندهای اکسایش پیشرفته از روش‌های جدید و پیشرفته تصفیه آلاینده‌های آب هستند. روش اکسایش پیشرفته به دلیل اکسایش تمامی آلاینده‌ها، تشکیل نشدن محصولات چندحلقه‌ای و حذف آلاینده‌ها در محدوده‌های ppb بر روش‌های سنتی ارجحیت دارند [۱]. یکی از واکنش‌های اکسایش پیشرفته فرایندهای فوتوکاتالیزوری است که در این روش از مواد نیمه رسانا به عنوان کاتالیزور مانند تیتانیوم دی‌اکسید استفاده می‌شود. تمامی این فرایندها در نهایت منجر به تولید یون‌های هیدروکسیل مطابق شکل ۱ می‌شود و این امر میزان تخریب آلاینده‌ها را افزایش می‌دهد که ناپایداری، طول عمر کوتاه و عدم انتخابی بودن و سرعت بالای واکنش رادیکال‌ها از مهمترین مزایای آن است [۲،۳]. دلیل برتری TiO_2 و کاربرد وسیع آن به عنوان فوتوکاتالیزور، غیرسمی بودن، فعالیت نوری بالا، پایداری بالای آن در برابر نور، در دسترس و اقتصادی بودن آن می‌باشد [۴].



شکل ۱: شمای کلی مکانیسم فوتوکاتالیزوری تیتانیوم دی‌اکسید [۲]

در طی سال‌های گذشته آلاینده‌های زیادی با استفاده از این روش از منابع آبی حذف گردیده است. در سال ۲۰۰۷ دانشور و همکارانش [۵]، حذف آفت‌کش ایمیداکلوپراید^۱ از آب‌های آلوده به روش اکسایش پیشرفته الکتروفنتون را بررسی کردند و تأثیر

1. Imidacloprid

پارامترهای عملیاتی را گزارش نموده و نتیجه گرفتند که برای محلول حاوی ۲۰ میلی‌گرم برلیتر ایمیداکلوپراید در شرایط pH محلول حدود ۵/۲، مقدار یونهای آهن (III) ۲۰ میلی‌گرم بر لیتر و در مدت زمان الکترولیز ۱۸۰ دقیقه، بیش از ۵۸٪ آلاینده حذف گردید. در فرایند فوتوالکتروفتون تحت همان شرایط میزان حذف به ۷۶٪ رسید. در سال ۲۰۱۱ دینگ و همکارانش [۶]، به وسیله‌ی کروماتوگرافی مایع و طیف‌سنجی جرمی محصولات حاصل از تخریب فوتوکاتالیزوری ایمیداکلوپراید را شناسایی نموده و نتیجه گرفتند که محصولات حاصل از تخریب این ماده تحت تأثیر تابش UV بسیار کمی و برای انسان مضر می‌باشند. در سال ۲۰۱۲ ناوارو^۱ و همکارانش [۷]، تخریب فوتوکاتالیزوری سه حشره‌کش ایمیداکلوپراید، تیامتوکسام^۲ و کلوتیانیدین^۳ را با تیتانیوم‌دی‌اکسید تثبیت‌شده مطالعه و میزان معدنی شدن را با اندازه‌گیری نیتروژن کل و کل کربن‌های آلی^۴ بررسی کردند آن‌ها نتیجه گرفتند که تیتانیوم‌دی‌اکسید تثبیت شده یک کاتالیزور خوب در حذف حشره‌کش‌هاست و سینتیک حذف تمام حشره‌کش‌ها از مرتبه‌ی اول می‌باشد. در سال ۲۰۱۷ (۱۳۹۶) الهی‌فرد [۸]، فعالیت نانوالیاف تیتانیا (تیتانیوم‌دی‌اکسید) آغشته شده با نقره تهیه شده با روش الکترولیسی در تخریب علف‌کش آترازین بعنوان یک آلاینده مقاوم در محیط زیست در شرایط پرتودهی با نور فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. هر دو ترکیب نقره دوپ شده و رسوب داده شده در ساختار نانوالیاف تیتانیا با روش الکترولیسی، عملکرد بالایی در تخریب علف‌کش آترازین در شرایط پرتودهی فرابنفش از خود نشان دادند. با این وجود، نانوالیاف تیتانیایی که نانوذرات نقره روی آنها رسوب داده شده عملکرد بالاتری را نسبت به ترکیب نقره دوپ شده در نانوالیاف تیتانیا از خود نشان دادند. در سال ۲۰۱۷ شگری و اکبری [۹]، با استفاده از نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید تثبیت شده بر روی شیشه، آفت‌کش ایمیداکلوپراید را از محیط‌های آبی حذف نموده و با مطالعه پارامترهای عملیاتی از قبیل غلظت اولیه آلاینده، pH و شدت نور نتیجه گرفتند که نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید تثبیت‌شده بر روی شیشه کارایی خوبی در حذف این آلاینده از منابع آبی دارد. به طوری که برای محلول حاوی ۲۰ میلی‌گرم برلیتر ایمیداکلوپراید در شرایط pH محلول حدود ۵، شدت نور 17 Wm^{-2} و در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه، بیش از ۹۰٪ آلاینده حذف گردید. در سال ۲۰۱۸ (۱۳۹۷) مزینی و محمودی [۱۰]، کاربرد کامپوزیت تیتانیوم دی اکسید/ژئولیت به عنوان فوتوکاتالیزور ارزان قیمت و مؤثر در حذف عامل رنگزای متیل نارنجی از محلول آبی را مورد بررسی قرار دادند. در ابتدا محلول تیتانیوم‌دی‌اکسید تهیه و سپس با مقادیر مناسبی از ژئولیت کلینوپتیولیت مخلوط و در دماهای مختلف کلسینه شدند. همچنین تأثیر پارامترهای دمای کلسیناسیون و مقدار ژئولیت موجود در کامپوزیت بر روی ساختار کریستالی، ریخت شناسی و عملکرد فوتوکاتالیزوری کامپوزیت‌های تهیه شده در حذف عامل رنگزای متیل نارنجی بررسی گردید. بررسی نتایج آزمایش‌ها نشان داد که اضافه کردن

2. Navoro
2. Thiamethoxam
4. Clothiandin
4. Total Organic Carbon

ژئولیت به تیتانیوم‌دی‌اکسید سبب افزایش فعالیت فوتوکاتالیزوری می‌شود. مقدار بهینه ژئولیت موجود در کامپوزیت ۰/۱ گرم (۳۳/۰ درصدوزنی) و دمای بهینه کلسیناسیون 300°C به دست آمد. نتایج نشان داد که در شرایط بهینه، کامپوزیت تیتانیوم دی‌اکسید/ژئولیت به صورت یکنواخت و تقریباً کروی، ساختار کریستالی آن فاز آاناتاز و دارای مقدار اندکی کلوخه می‌باشد. مقدار تجزیه متیل نارنجی به مدت ۶۰ دقیقه و در شرایط بهینه دمای کلسیناسیون و مقدار ژئولیت، ۶۰٪ حاصل گردید. آفت کش پیریمیکارب^۱ حشره‌کش انتخابی از گروه دی‌متیل کاربامات با خاصیت تدریجی و سریع‌الاثرب، طیف وسیعی از آفات گیاهی مانند شته را در بسیاری از محصولات زراعی، باغبانی، سبزی‌ها، غلات و جالیز کنترل می‌کند و باعث سردرد، سرگیجه، تهوع و عدم تعادل در انسان می‌گردد. این ماده متعلق به گروه ترکیبات با احتمال بالقوه سرطان‌زایی و جهش‌زایی در انسان بوده و برای پستانداران سمی و زیان‌آور گزارش شده است [۱۱،۱۲]. اثرات بالای سمی پیریمیکارب به عنوان یکی از حشره‌کش‌های متداول گروه کاربامات‌ها بر روی جانداران آبی (برخی گونه‌های بی‌مهرگان، سخت پوستان و ماهیان) گزارش گردیده است [۱۳]. این ماده حلالیت بالایی در آب داشته و در شرایط طبیعی پایدار است. با توجه به کاربرد فراوان آن، پیریمیکارب در آب‌های محیط زیست غالباً تشخیص داده شده است و از این رو نیاز به توسعه یک روش حذف ساده و مؤثر افزایش می‌یابد [۱۴].

در میان پژوهش‌های متعدد انجام یافته در زمینه حذف آفت‌کش‌ها از محلول‌های آبی، مطالعاتی نیز در مورد آفت‌کش پیریمیکارب به چشم می‌خورد. در جدول ۱ خلاصه‌ای از مهمترین پژوهش‌های مربوط به حذف آفت‌کش پیریمیکارب در محلول‌های آبی با بهره‌گیری از فرآیندهای اکسایش پیشرفته شامل روش‌های فوتوکاتالیز $\text{ZnO}/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ در حضور نور مرئی [۱۵]، فوتوفنتون [۱۶]، ازونولیز ناهمگن [۱۷]، فوتولیز (UV و نورخورشید) [۱۸] و فوتوکاتالیز $\text{BiVO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ [۱۴] ارائه گردیده است.

در کار تحقیقی حاضر، با بهره‌گیری از نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید در دو سیستم دوغابی و تثبیت‌شده برروی شیشه، حذف آفت‌کش پیریمیکارب در محلول‌های آبی و تحت تابش نور UV-C مطالعه گردیده و تأثیر عواملی نظیر غلظت آفت‌کش، شدت تابش، pH محلول و مقدار فوتوکاتالیزور در میزان حذف آفت‌کش مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

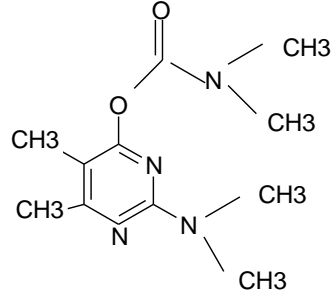
آفت کش پیریمیکارب مورد استفاده در این پژوهش ساخت شرکت دویدایال آگروکیمیکال^۱ هند است که مشخصات آن مطابق جدول ۲ می باشد. تیتانیوم دی اکسید (P-25) ۸۰٪ آاناتاز و ۲۰٪ روتایل ساخت دگوسای آلمان که مساحت آن به روش BET بطور تقریبی 50 ± 10 متر مربع بر گرم و قطر متوسط ۲۱ نانومتر است. دیگر مواد به کار رفته در این کار همچون سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید و نیتریک اسید از شرکت مرک تهیه شده است.

جدول ۱: مهمترین پژوهش های مربوط به حذف آفت کش پیریمیکارب در محلول های آبی با بهره گیری از فرآیندهای اکسایش پیشرفته

ردیف	موضوع	شرایط	نتایج
۱	تخریب پیریمیکارب در آب حاصل از خاک شویی با استفاده از ZnO تحت نور خورشید	Pirimicarb Aphox 50% WG ✓ ✓ غلظت اولیه آلاینده: در محدوده ۰/۳۳ تا ۰/۵۵ ppm Alfa Aesar, ZnO ✓ (Germany) ۹۹٪/۱۹ Panreac Na ₂ S ₂ O ₈ ✓ (Spain) ۹۸٪	- استفاده از Na ₂ S ₂ O ₈ با افزایش سرعت واکنش تخریب، زمان حذف را بطور مؤثری کاهش داد. - افزایش H ₂ O ₂ بهبودی در سرعت اکسایش نوری ایجاد نکرد. - واکنش حذف از سینتیک درجه اول براساس مدل لانگمویر هینشل وود تبعیت می کند. - اثر هم افزایی اکسیدکننده Na ₂ S ₂ O ₈ (mgL ⁻¹) ZnO (۱۰۰ ^۱) بر روی ZnO (۱۵۰ mgL ⁻¹): - در مدت حدود ۱۰ دقیقه ۵۰٪ حذف - تخریب کامل در مدت ۲ ساعت
۲	حذف پیریمیکارب از آب حاصل از خاک شویی در مقیاس نیمه صنعتی به روش فوتو فنتون	Pirimicarb Aphox 50% WG ✓ ✓ غلظت آفت کش 0.5 mgL^{-1} ✓ $\frac{[Fe^{2+}]}{[H_2O_2]} = 0.5$ ✓ نور خورشید	درصد حذف پیریمیکارب: - فوتولیز: در مدت ۶۰ دقیقه حدود ۱۰٪ - فوتوکاتالیز: در مدت حدود ۵ دقیقه بالای ۹۰٪
۳	ازونولیز ناهمگن پیریمیکارب	Pirimicarb 99.5% Dikma ✓ ✓ در این مطالعه واکنش های ناهمگن O ₃ با پیریمیکارب جذب شده بر روی ذرات سیلیس مورد بررسی قرار گرفته است.	- نیمه عمر مربوط به پیریمیکارب ۵/۶ روز است، با فرض اینکه متوسط غلظت ازن در تروپوسفریک ۴۰ ppbv باشد. - ثابت های سرعت مؤثر برای ازونولیز ناهمگن پیریمیکارب در دمای اتاق برابر با $1.45 \times 10^{-18} \text{ cm}^3 \text{ molecules}^{-1} \text{ s}^{-1}$ می باشد، که بالاتر از نرخ ثابت گزارش شده برای ازونولیز انواع دیگر آفت کش های حاوی نیترو است.

	درصد حذف پیریمیکارب:		
۱۸	(۱) در مقابل نور UV: - در مدت ۱ ساعت به میزان ۱۴/۸٪ - در مدت ۲ ساعت ۳۵/۱٪ - در مدت ۳ ساعت ۳۱/۶۲٪ (۲) در مقابل نور خورشید: - در مدت ۲ روز ۳۱/۶۲٪ - در مدت ۴ روز ۶۵/۵۹٪	Pirimicarb Afox DG 50% ✓ ✓ غلظت اولیه آلاینده: ppm ✓ ۱۰۰ لامپ UV (۲۵۴ نانومتر) با فاصله ۱۰ cm ✓ نور خورشید	اثرات نور UV و نور خورشید بر روی پایداری پیریمیکارب با گذشت زمان
۱۴	درصد حذف پیریمیکارب تحت شرایط مقدار 0.5 gL^{-1} کاتالیزور و $1/0.5 \text{ gL}^{-1}$ H_2O_2 و pH= ۵: - در مدت یک ساعت ۴۵٪ - در مدت دو ساعت ۷۰٪ - چهار ساعت ۹۷/۶٪	Pirimicarb (Sigma, USA) ✓ ✓ غلظت اولیه آلاینده: ppm ۱۰۰ ✓ BiVO_4 در غلظت‌های ۰/۱ تا 1 gL^{-1} ✓ مقادیر pH مختلف (۵ تا ۹) ✓ H_2O_2 در غلظت‌های ۰/۳۵ تا $1/75 \text{ gL}^{-1}$ ✓ دو لامپ فلورسنت (Philips, USA) 1420 lux	تخریب پیریمیکارب به وسیله فوتوکاتالیز BiVO_4 ناهمگن

جدول ۲: ساختار شیمیایی و مشخصات آفت کش پیریمیکارب

 <p>2-dimethylamino-5,6-dimethylpyrimidin-4-yl dimethylcarbamate</p> <p>۲۳۸/۹۲۹ گرم برمول ۱/۸ گرم بر سانتی متر مکعب</p>	ساختار شیمیایی نام علمی جرم مولی دانسیته
--	---

۲-۲- تثبیت نانوذرات تیتانیم دی اکسید بر روی شیشه

برای تهیه نانوذرات تیتانیم دی اکسید تثبیت شده بر روی شیشه (۷×۱۰ سانتی متر) از روش اتصال حرارتی^۱ استفاده شده است. ابتدا سوسپانسیون تیتانیم دی اکسید در آب مقطر تهیه شده و با نیتریک اسید pH محلول در حدود ۳ تثبیت می‌گردد. سوسپانسیون دگوسای تهیه شده در یک حمام اولتراسونیک (T/460 Alma) تحت فرکانس ۳۵ کیلوهرتز قرار می‌گیرد.

1 . Heat Attachment

سپس ۲۰۰ میلی لیتر از محلول به دقت بر روی صفحات شیشه‌ای ریخته شده و در دمای ۱۵۰ درجه به مدت ۹۰ دقیقه خشک می‌شود. بعد از فرآیند خشک شدن صفحات در کوره با دمای ۴۷۵ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳ ساعت مورد کلسیناسیون قرار می‌گیرد.

۳-۲- شناسایی

نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید استفاده شده به صورت دوغابی و تثبیت شده به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) - هیتاچی S-4160 و (MIRA3 TESCAN)، میکروسکوپ نیروی اتمی^۲ (AFM) DME Danish Micro Engineering و (A/S - Nanosurf Mobiles, version 2.2.1)، پراش اشعه‌ی X^۳ (Siemens D5000 XRD) و کل کربن‌های آلی و معدنی (TOC-IC)^۵ با دستگاه (Skalar - Formacs^{HT} ساخت کشور هلند) مورد ارزیابی قرار گرفته است.

۴-۲- مطالعه فرآیند فوتوکاتالیزوری

در روش دوغابی نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید در محلول‌های آبی حاوی آلاینده پرمیکارب با غلظت‌های معین با کمک حمام اولتراسونیک دیسپرس و پس از ۳۰ دقیقه هم زدن در تاریکی جهت رسیدن به تعادل جذب سطحی، نور UV (لامپ UV-C ساخت فیلیپس با شدت ۱۵ وات بر متر مربع و طول موج ۲۵۴ نانومتر) بر آن تابانده شده و فعالیت فوتوکاتالیزوری آن در حذف آلاینده پرمیکارب در شرایط مختلف از نظر غلظت اولیه آلاینده، شدت نور، مقدار فوتوکاتالیزور و pH محلول مورد آزمایش قرار می‌گیرد. به منظور جداسازی تیتانیوم‌دی‌اکسید، نمونه‌های برداشته شده در زمان‌های مختلف، در سانتریفوژ به مدت ۳۰ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه قرار می‌گیرند. لازم به توضیح است مقدار فوتوکاتالیزور در تمامی آزمایش‌ها به استثنای آزمایش‌های بررسی تأثیر مقدار فوتوکاتالیزور (بند ۳-۲-۴)، 200 mgL^{-1} در نظر گرفته شده است.

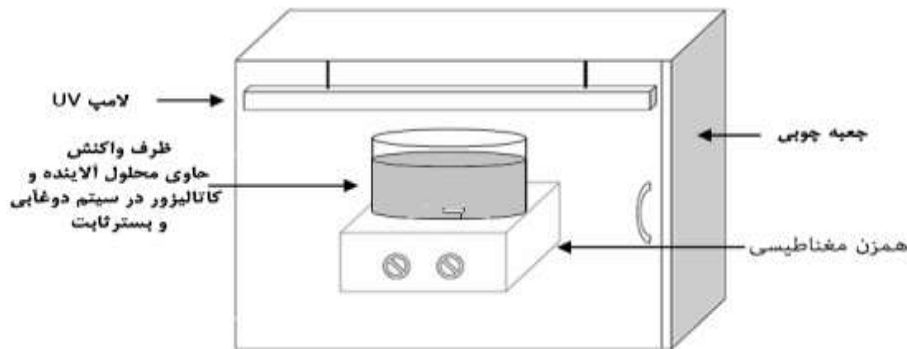
غلظت آفت‌کش با استفاده از رابطه بیر لامبرت و با اندازه‌گیری جذب نمونه‌های برداشته شده، به وسیله اسپکتروفوتومتر تک شعاعی Unico 2100 ساخت کشور ژاپن در طول موج ۲۴۵ نانومتر بدست آمده است.

در روش تیتانیوم‌دی‌اکسید تثبیت‌شده محلولی با غلظت مشخص از آلاینده تهیه شده و به ظرف حاوی تیتانیوم‌دی‌اکسید تثبیت‌شده انتقال می‌یابد. پس از ۳۰ دقیقه هم زدن در تاریکی، مشابه با حالت دوغابی نور مورد نظر بر آن تابانده شده و نمونه‌برداری در فواصل زمانی مورد نظر انجام می‌گیرد.

حجم نمونه‌های مورد آزمایش در هر دو سیستم (دوغابی و بستر ثابت) ۴۰۰ میلی لیتر بوده است.

- 1 . Scanning Electron Microscopy
2. Atomic Force Microscopy
- 3 . X Ray Diffraction
5. Total Organic Carbon- Inorganic Carbon

طرح شمایی فوتوراکتور مورد استفاده، در شکل ۲ نمایش داده شده است.



شکل ۲: طرح شمایی فوتوراکتور مورد استفاده برای تخریب آفت کش پرمیکارب در مجاورت لامپ UV-C

۲-۵- نحوه ارایه نتایج

برای رسم نمودارهای لازم در این کار تحقیقی، از درصد حذف (R%) استفاده شده است. R% در واقع بیانگر میزان حذف ماده اولیه است و از معادله (۱) بدست می‌آید.

$$R\% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه C_0 ، غلظت اولیه و C غلظت پرمیکارب در هر لحظه و R% نیز درصد حذف در آن لحظه می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

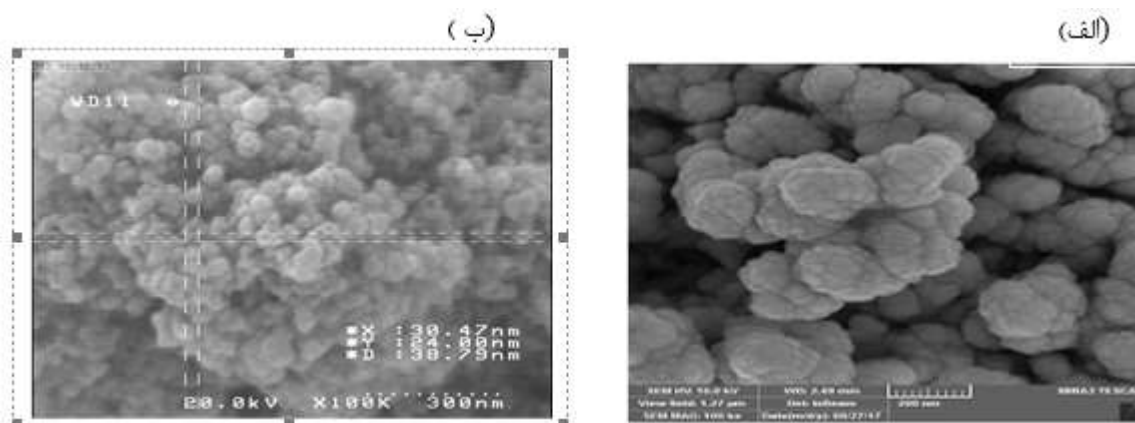
۳-۱- شناسایی نانوذرات TiO_2

شکل ۳- الف ویژگی‌های نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید و شکل ۳-ب ویژگی‌های بافت سطحی نانوذرات پوشش داده شده بر روی شیشه را که توسط SEM بدست آمده است نشان می‌دهد. مورفولوژی نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید نشان می‌دهد که نانوذرات به طور یکنواخت بر روی شیشه پوشش داده شده‌اند. تصاویر مورد نظر، اندازه نانوذرات موجود بر روی بستر را در محدوده ۲۰ تا ۴۰ نانومتر نشان می‌دهند.

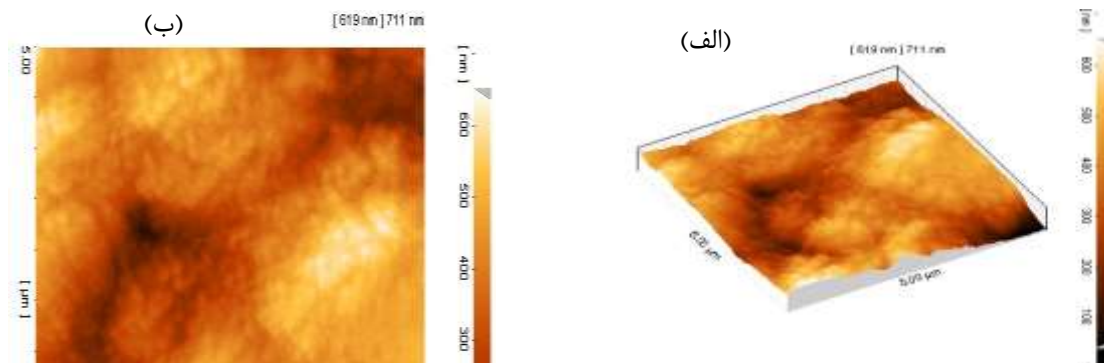
زبری سطح، انباشتگی ذرات و سایر خصوصیات مورفولوژیکی تیتانیوم‌دی‌اکسید پوشش داده شده بر روی شیشه، با تصاویر دوبعدی و سه‌بعدی AFM در شکل ۴ (الف و ب) نشان داده شده است. داده‌های دریافت شده از جدول ۳ مربوط به آنالیز AFM، بستری با زبری^۱ مناسب ۴۶/۷ نانومتر و توزیع ارتفاع مناسب را نشان می‌دهد. Ssk عدم تقارن نمودار توزیع ارتفاع را نشان می‌دهد و زمانی که مقدار آن بزرگتر از صفر است نمایانگر سطحی یکنواخت می‌باشد. همچنین Sku توزیع ارتفاع سطح را نشان می‌دهد. تمامی اطلاعات مربوط به زبری سطح، با استفاده از نرم افزار دستگاه AFM (Nanosurf Mobiles,)

1. Roughness

شکل ۵ نمودارهای XRD نانوذرات تیتانیوم دی اکسید را قبل و بعد از تثبیت بر روی شیشه نشان می‌دهد. در این شکل زاویه دیفراکسیون نمونه‌های XRD در محدوده مقادیر 2θ از 20° تا 70° نشان داده شده است. نمودارهای XRD بیان می‌نمایند که کریستال‌های نانوذرات تیتانیوم دی اکسید با 2θ برابر با 25.2° ، 38.4° ، 48.2° و 55.6° مربوط به آناتاز و 2θ برابر با 27.5° ، 36.3° و 54.6° مربوط به روتایل است. با توجه به نمودارهای مذکور مشاهده می‌شود که هیچ گونه تغییر قابل ملاحظه‌ای در فازهای آناتاز و روتایل نانوذرات در قبل و بعد از تثبیت وجود ندارد [۷].



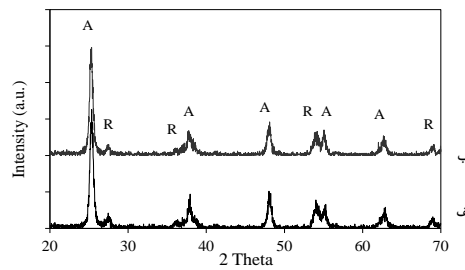
شکل ۳: (الف) تصویر SEM نانوذرات تیتانیوم دی اکسید (ب) تصویر SEM نانوذرات تیتانیوم دی اکسید تثبیت شده بر روی شیشه



شکل ۴: (الف) تصویر AFM سه بعدی نانوذرات TiO_2 (ب) تصویر AFM دوبعدی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید،

جدول ۳: اطلاعات مورفولوژیکی و زبری سطح بدست آمده از تصاویر AFM

Projected Area (μm^2)	RMS Roughness (nm)	Average Roughness (nm)	Surface Skewness, Ssk	Surface Kurtosis, Sku	Ten Point Height, S10z (nm)	Maximum Peak Height, Sp (nm)
۲۵	۴۶/۷	۳۷/۵	۰/۲۳	۲/۷۴	۲۷۹	۳۱۵

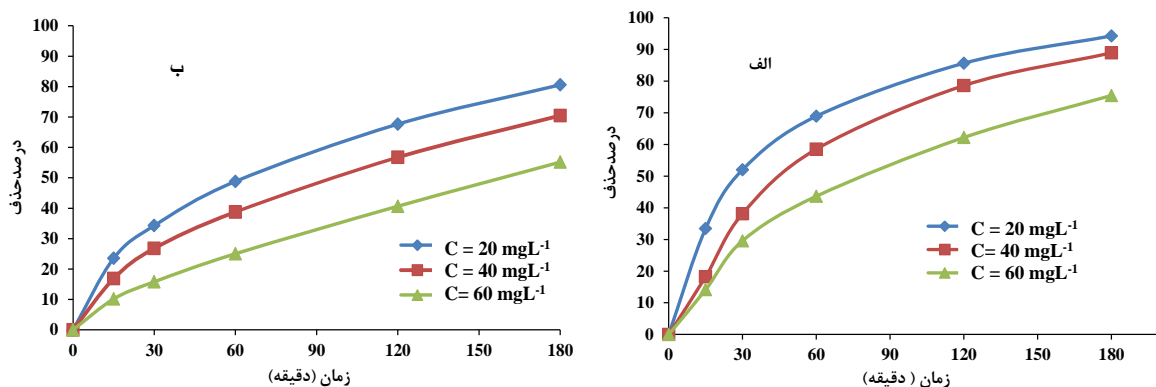


شکل ۵: تصاویر XRD تیتانیم دی اکسید (الف) قبل و (ب) بعد از تثبیت بر روی شیشه

۲-۳- اثر پارامترهای عملیاتی بر فعالیت فوتوکاتالیزوری

۱-۲-۳- غلظت اولیه پرمیکارب

شکل ۶ روند کاهش سرعت تخریب فوتوکاتالیزور را با افزایش غلظت اولیه آفت‌کش نشان می‌دهد. در غلظت‌های بالای پرمیکارب، سطح فوتوکاتالیزور تیتانیم دی‌اکسید با محلول آلاینده اشباع می‌شود که این سبب رسیدن نور اندک به سطح کاتالیزور می‌شود. تحقیقات متعدد نشان داده است که با افزایش غلظت آلاینده مولکول‌های زیادی از ترکیب بر سطح فوتوکاتالیزور جذب می‌شود. با این حال تشکیل رادیکال‌های $\cdot\text{OH}$ و $\cdot\text{O}_2^-$ بر روی سطح کاتالیزور برای شدت نور، مقدار کاتالیزور و مدت زمان تابش فرآیند ثابت باقی می‌ماند. از این رو رادیکال‌های فعال $\cdot\text{OH}$ در دسترس برای تخریب آلاینده در غلظت‌های بالا ناکافی هستند. در نتیجه سرعت تخریب آلاینده در غلظت‌های بالا کاهش می‌یابد. به علاوه یک افزایش غلظت در ماده موجب تولید حدواسط‌ها می‌شود که ممکن است بر روی سطح کاتالیزور حذب شود. نفوذ کلیه گونه‌های حدواسط تولید شده از سطح کاتالیزور می‌تواند خنثی شدن موقعیت‌های فعال کاتالیزور و کاهش سرعت تخریب را موجب شود. در مقابل در غلظت‌های پایین‌تر، تعداد موقعیت کاتالیزوری عامل محدود کننده خواهد بود [۱۹].

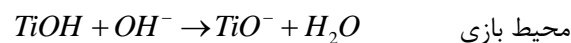
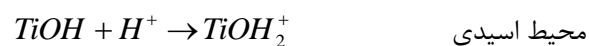


شکل ۶: درصد حذف بر حسب زمان برای آفت کش پرمیکارب در غلظت‌های مختلف، تحت شرایط $\text{pH}=6$ و شدت نور $I=17 \text{ Wm}^{-2}$ (الف) : سیستم دوغابی، ب: سیستم تثبیت شده)

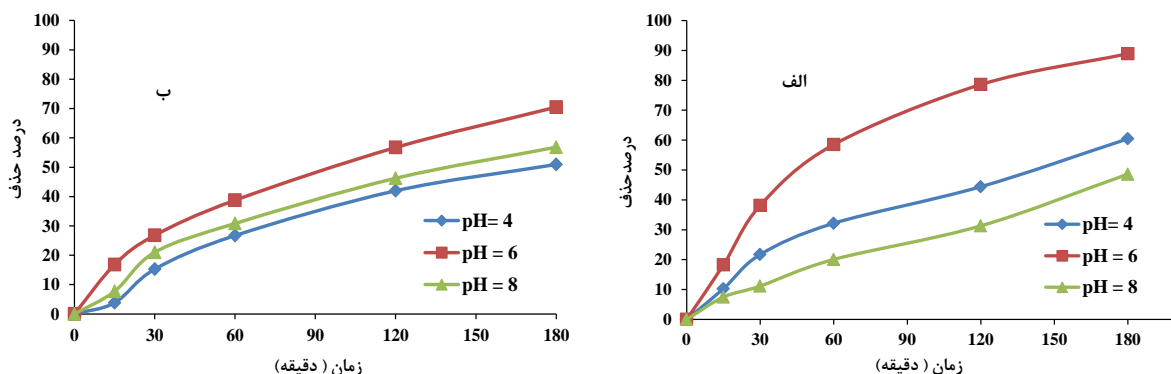
۲-۲-۳- pH

pH محلول عامل مهمی است که بر جذب سطحی آفت‌کش پرمیکارب بر روی سطح کاتالیزور تیتانیم‌دی‌اکسید و تخریب فوتوکاتالیزوری تاثیر می‌گذارد. اثر pH در محدوده ۴ تا ۸ تحت تابش نور UV مطالعه گردیده و نتایج تخریب پرمیکارب در

مقادیر مختلف pH در شکل ۷ نشان داده شده است. معلوم شده است که کاهش pH محلول از ۸ به ۴ بازده حذف را بالا می‌برد. pH محلول به طور قابل توجهی بار سطحی فوتوکاتالیزور را تغییر می‌دهد که این می‌تواند نقش مهمی را در تخریب فوتوکاتالیزوری آلاینده آلی ایفا نماید. اثر متقابل الکترواستاتیک بین سطح یک نیمه‌رسانا، مولکول‌های حلال، سوبسترا و رادیکال باردار، تشکیل شده در طی اکسایش فوتوکاتالیزوری به شدت وابسته به pH محلول است. به علاوه پروتونه و دپروتونه شدن آلاینده‌های آلی می‌تواند در خلال واکنش صورت گیرد. بعضی مواقع محصولات پروتونه شده تحت تابش نور UV-C بسیار پایدارتر نسبت به ساختارهای اصلی هستند. از این رو pH محلول می‌تواند نقش مهمی را در جذب سطحی و اکسایش فوتوکاتالیزوری آلاینده بگذارد. حالت یونیزاسیون سطح فوتوکاتالیزور می‌تواند به ترتیب تحت شرایط اسیدی و بازی صورت پذیرد. پروتونه و دپروتونه شدن به ترتیب مطابق واکنش‌های زیر نشان داده می‌شوند [۲۰].



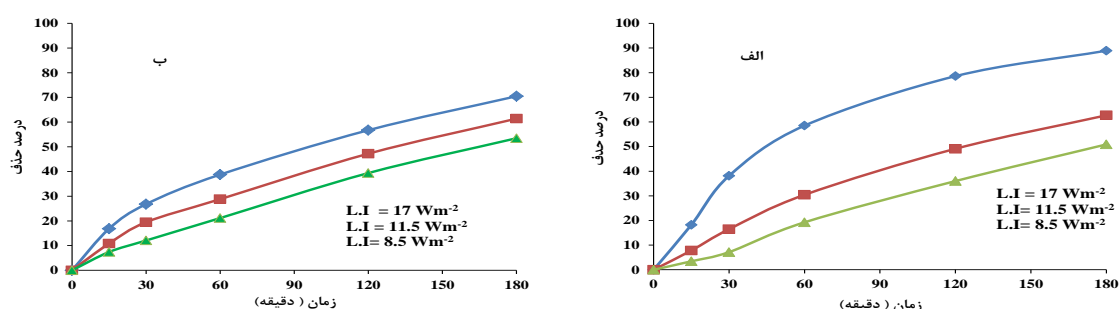
در تحقیقات زیاد انجام شده نقطه بار صفر (zpc) تیتانیوم دی‌اکسید به طور وسیعی در pH=۶/۲۵ ذکر شده است. در pHهای کوچکتر از ۶/۲۵ سطح دارای بار مثبت و در pHهای بزرگتر از ۶/۲۵ دارای بار منفی است [۲۱]. از سوی دیگر pka برای پریمیکارب ۴/۵۳ می‌باشد. بنابراین در pH برابر ۴، سطح هردوی TiO_2 و پریمیکارب دارای بار مثبت بوده و در pH برابر ۸، سطح هردوی آن‌ها دارای بار منفی بوده و در نتیجه جذب سطحی آلاینده بر روی فوتوکاتالیزور محدود می‌شود. در pH برابر با ۶، سطح TiO_2 دارای بار مثبت ولی سطح پریمیکارب دارای بار منفی بوده که این موضوع به جذب سطحی آلاینده بر روی فوتوکاتالیزور کمک می‌کند [۲۲].



شکل ۷: درصد حذف بر حسب زمان برای آفت کش پریمیکارب در pH های مختلف، غلظت آلاینده ۴۰ میلی گرم بر لیتر و شدت نور $I=17 \text{ Wm}^{-2}$ (الف: سیستم دوغابی ب: سیستم تثبیت شده)

۳-۲-۳- شدت نور

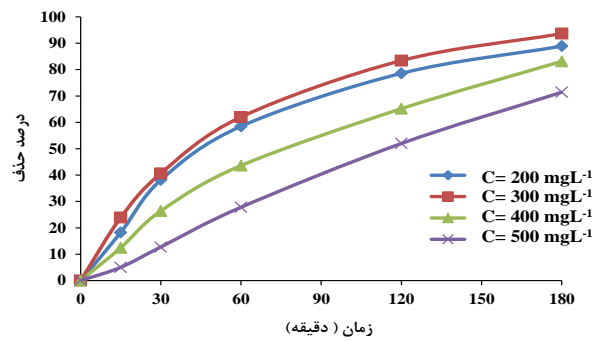
شدت نور یکی از مهمترین عواملی است که بر میزان تخریب فوتوکاتالیزوری آلاینده تأثیر می‌گذارد. بازده فوتوکاتالیزور به شدت به جذب نور توسط فوتوکاتالیزور وابسته است. همان‌طور که در شکل ۸ مشهود است سرعت تخریب با افزایش شدت نور زیاد می‌شود. این بدان دلیل است که تابش نور UV فوتون‌های لازم برای انتقال یک الکترون از باند والانس به باند رسانایی تیتانیم‌دی‌اکسید را فراهم می‌کند. بنابراین با افزایش شدت نور تولید الکترون و حفره تشدید شده و تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید می‌شود که با توجه به مکانسیم فرایند فوتوکاتالیزوری این امر تخریب فوتوکاتالیزوری را افزایش می‌دهد [۶]. در شدت‌های نور بالاتر، اشباع فعال‌سازی سطح TiO_2 رخ می‌دهد که منجر به محدودیت انتقال جرم در پدیده جذب- واجذب گردیده و در نهایت سبب محدود شدن اثر افزایش شدت نور می‌شود [۲۳].



شکل ۸: درصد حذف بر حسب زمان برای آفت‌کش پرمیکارب در شدت نورهای مختلف، $pH=6$ و غلظت آلاینده ۴۰ میلی گرم بر لیتر (الف): سیستم دوغابی ب: سیستم تثبیت شده)

۳-۲-۴- مقدار فوتوکاتالیزور

مقدار کاتالیزور یکی از عوامل مؤثر در میزان تخریب آلاینده در فرآیند اکسایش فوتوکاتالیزوری در سیستم دوغابی است. همان‌گونه که در شکل ۹ نشان داده شده است با افزایش غلظت کاتالیزور تا یک میزان (مقدار 300 mgL^{-1})، درصد تخریب آلاینده افزایش می‌یابد. این افزایش راندمان حذف ناشی از افزایش سایت‌های فعال در سطح فوتوکاتالیزور می‌باشد که باعث افزایش تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید و همچنین جذب سطحی می‌گردد. در غلظت‌های بالاتر، روند تغییرات معکوس شده و راندمان حذف کاهش می‌یابد. دلیل این امر می‌تواند افزایش کدورت فوتوکاتالیزور دوغابی تهیه شده و متعاقب آن پراکندگی نور تابش شده و کاهش نفوذ نور UV به دوغاب می‌باشد [۲۴، ۲۵].



شکل ۹: درصد حذف بر حسب زمان برای آفت کش پرمیکارب در مقادیر متفاوت از کاتالیزور، تحت شرایط $\text{pH}=6$ ، شدت نور $I = 17 \text{ Wm}^{-2}$ و غلظت آلاینده ۴۰ میلی گرم بر لیتر در سیستم دوغابی

۵-۲-۳- بررسی تغییرات TOC و IC

در حین فرآیند فوتوکاتالیزوری، ترکیبات آلاینده آلی اکسایش و تخریب یافته و به ترکیبات معدنی همچون H_2O ، CO_2 ، اسیدها و نمک‌های معدنی تبدیل می‌شوند [۲۶]. ارزیابی تغییرات میزان کربن آلی (TOC) و میزان کربن معدنی (IC) با گذشت زمان در نمونه‌های مورد آزمایش، اطلاعات مهمی در مورد بازده واکنش‌های اکسایش فراهم می‌کند. نتایج آزمایش گزارش شده در جدول ۴ نشان می‌دهد که میزان TOC نمونه حاوی آلاینده پرمیکارب با قرار گرفتن در معرض تابش و با گذشت زمان کاهش یافته و میزان کربن معدنی IC افزایش می‌یابد. بیش از ۸۴٪ کاهش TOC در زمان ۱۸۰ دقیقه بدست آمده است که نشان دهنده تخریب مناسب آلاینده پرمیکارب تحت شرایط آزمایشی می‌باشد. همچنین افزایش IC نشان از تشکیل ترکیبات معدنی در نتیجه تخریب آلاینده آلی پرمیکارب دارد.

جدول ۴: روند تغییرات TOC و IC در حین حذف آلاینده پرمیکارب توسط نانوذرات TiO_2 تحت شرایط $\text{pH}=6$ ، شدت نور $I = 17 \text{ Wm}^{-2}$ و غلظت آلاینده ۴۰ میلی گرم بر لیتر سیستم دوغابی

زمان نمونه برداری (min)	TOC (mgL^{-1})	IC (mgL^{-1})
۰	۰/۷۹	۰/۳۵
۱۰	۰/۷۷	۰/۳۷
۳۰	۰/۵۴	۰/۶
۱۸۰	۰/۲۳	۰/۹۱

۶-۲-۳- سینتیک فرآیند تخریب پرمیکارب

سینتیک اکسایش فوتوکاتالستی بسیاری از ترکیبات آلی با استفاده از معادله لانگمویر- هینشلوود آنالیز می‌شود. فرم اصلاح شده معادلات برای واکنش‌های انجام شده در سطح تبدالی جامد- مایع به ترتیب معادله‌های (۲)، (۳) و (۴) می‌باشد.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_{LH} \times k_c \times C_{PRM}}{1 + K_{LH} \times C_{PRM}} \quad (2)$$

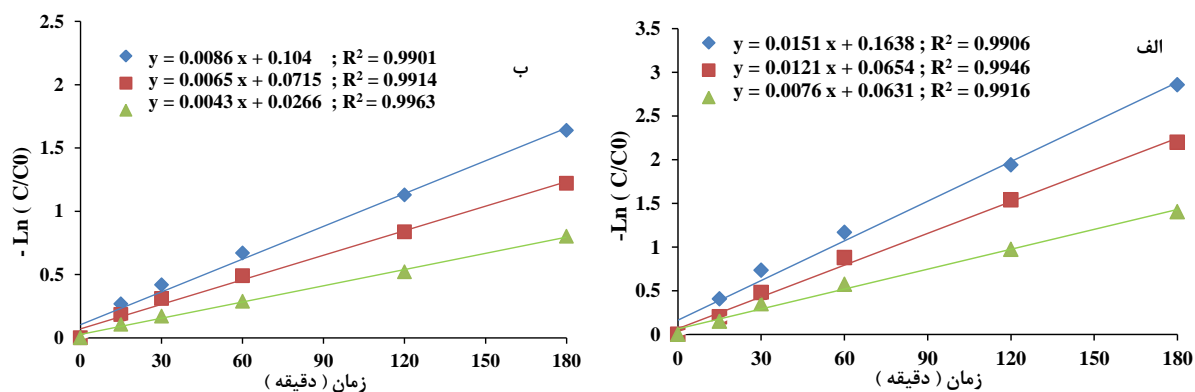
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{LH} \times k_c \times t \quad (۳)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{obs} \times t \quad (۴)$$

در این معادلات C_0 غلظت اولیه آلاینده پرمیکارب (PRM) بر حسب (mgL^{-1}) ، C غلظت آلاینده پرمیکارب (PRM) پس از گذشت زمان t از واکنش فوتوکاتالیزوری (mgL^{-1}) ، K_{obs} ثابت سرعت واکنش شبه درجه اول است که متأثر از غلظت اولیه آلاینده می‌باشد، K_{LH} ثابت جذب اکسایش فوتوکاتالیستی یا ثابت جذب لانگمویر (Lmg^{-1}) و k_c ثابت سرعت در سطح $(\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1})$ می‌باشد.

با رسم تغییرات $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ بر حسب t برای واکنش فوتوکاتالیزوری در غلظت‌های مختلف آلاینده و بدست آوردن معادلات خطوط حاصله و مقادیر K_{obs} از آنالیز رگرسیون فرم خطی این نمودارها، در صورت نزدیکی ضرایب همبستگی (R^2) معادلات حاصله به عدد ۱، واکنش‌های مذکور با واکنش شبه درجه اول مطابقت داشته و سینتیک واکنش‌ها از مدل لانگمویر-هینشلوود پیروی خواهد نمود [۹،۲۷].

در شکل ۱۰ روند تغییرات $-\ln(C/C_0)$ بر حسب زمان در غلظت‌های مختلف آلاینده برای دو حالت سیستم دوغابی و سیستم تثبیت شده نشان داده شده است. منحنی‌های حاصله در محدوده‌های مورد بررسی، تقریباً خط راست بوده و مقدار ضریب همبستگی (R^2) تقریباً در تمامی آزمایش‌های مورد بررسی بیشتر از ۰/۹۹ حاصل گردیده است. بر این اساس و با استناد به توضیحات فوق مشاهده می‌شود که سینتیک تخریب پرمیکارب با استفاده از نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید در مجاورت نور UV از سینتیک شبه درجه اول پیروی می‌کند.



شکل ۱۰: تغییرات $-\ln(C/C_0)$ بر حسب زمان برای تخریب آفت کش پرمیکارب در غلظت ۴۰ میلی گرم بر لیتر، $\text{pH}=6$ و شدت نور ۱۷ وات بر متر مربع (الف: سیستم دوغابی ب: سیستم تثبیت شده)

۴- نتیجه گیری

نتایج نشان می‌دهد که نانوذرات TiO_2 در سیستم‌های دوغابی و تثبیت شده بر روی شیشه کارایی قابل توجهی در حذف پیریمیکارب بعنوان آلاینده مدل از مواد آفت‌کش دارد. تحت شرایط آزمایشی مورد نظر در این پژوهش، راندمان حذف در حالت دوغابی بیشتر از حالت تثبیت شده می‌باشد. پارامترهای عملیاتی نظیر غلظت اولیه پیریمیکارب، مقدار TiO_2 ، pH و شدت تابش نور در راندمان حذف تأثیر قابل توجهی دارند و مقادیر مطلوب آن‌ها در شرایط عملیاتی پژوهش بدست آمده است. بر اساس نتایج، درصد حذف 40 mgL^{-1} از پیریمیکارب توسط نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید در سیستم دوغابی، تحت تابش نور UV-C با شدت 17 Wm^{-2} در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه حدود ۸۹/۹۱٪ و در سیستم بستر ثابت حدود ۷۰/۴۲٪ به دست آمده است. نتایج اندازه‌گیری‌های TOC و IC، بیانگر توانایی فرآیند UV/ TiO_2 در اکسایش مناسب پیریمیکارب می‌باشد.

۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از پژوهش‌سرای جابر ابن حیان ناحیه ۱ تبریز به دلیل در اختیار گذاشتن امکانات و از ستاد فناوری نانو به دلیل حمایت‌های ویژه، نهایت تقدیر و تشکر را می‌نمایند.

۶- منابع

- [1] S. Devipriya, S. Yesodharan, *Journal of Solar Energy Engineering-Transaction of The ASME*, **86** (2005) 309.
- [2] S. Ahmed, M.G. Rasul, R. Brown and M.A. Hashib, *Journal of Environmental Management*, **92** (2010) 311.
- [3] M. Shokri, A. Jodat, N. Modirshahla and M.A. Behnajady, *Environmental Technology*, **19** (2013) 1161.
- [4] Z. Xing, J. Zhang, J. Cui, J. Yin, T. Zhao, J. Kuang, Z. Xiu, N. Wan and W. Zhou, *Applied Catalysis B: Environmental*, **225**, 2018, 452.
- [5] N. Daneshvar, S. Aber, A. Khani and A.R. Khataee, *Journal of Hazardous Material*, **144** (2007) 47.
- [6] T. Ding, D. Jacobs and B. Lavine, *Journal of Hazardous Material*, **99** (2011) 535.
- [7] S. Navaro, J. Fenoll, E. Ruiz and G. Navaro, *Journal of Hazardous Material*, **172** (2009) 1303.
- [8] E. Mohammad reza, *J. Of Applied Chemistry*, (1397) 9.
- [9] A. Akbari Shorgoli, and M. Shokri, *Chemical Engineerig Communications*, **204** (2017) 1069.
- [10] M. afsaneh, M. jafar, *J. Of Applied Chemistry*, **48** (1397) 325, in Persian.
- [11] J. Vera-Candioti, S. Soloneski and M.L. Larramendy, *Toxicology and Industrial Health*, **31**(2015) 1051.
- [12] S.Könen, T. Cavaş, *Environmental and Molecular Mutagenesis*, **49** (2008) 434.

- [13] F.E. Kayhan, G. Kaymak and N.D. Yön, *International Journal of Advances in Engineering and Pure Sciences*, **25** (2013) 167.
- [14] Y. Wu, Ch. Chen, Y. Huang, W. Lin, Y. Yen and Ch. Lu, *Separation Science and Technology*, **51**(2016) 2284.
- [15] S. Navarro, J. Fenoll, N. Vela, E. Ruiz and G. Navarro, *Journal of Hazardous Materials*, **172** (2009) 1303.
- [16] S. Navarro, J. Fenoll, N. Vela, E. Ruiz and G. Navarro, *Chemical Engineering Journal*, **167** (2011) 42.
- [17] B. Yang, Y. Wang, W. Zhang, Ch. Liu, X. Shu and J. Shu, *Environmental Chemistry*, **9** (2012) 521.
- [18] M.M.M. Soliman, *Journal of Plant Protection Research*, **52** (2012) 275.
- [19] A. Amalraj, A. Pius, *Journal of Water Process Engineering*, **7** (2015) 94.
- [20] W. Bahneman, M.Muneer and M. Haque, *Catalysis Today*, **124** (2007) 301.
- [21] M. R.Hoffmann ,S.T.Martin,W.Choi and D.W, Bahnemann, *Chemical Reviews*, **95** (1995) 69.
- [22] S. Aghdasi, M. Shokri, *Iranian Journal of Catalysis*, **6** (2016) 481.
- [23] A. Srawa , T. Kaura , Y. Pandeyb , A. Soltib , R. K. Wanchoob and A.Toor, *Environmental Chemical Engineering*, **6** (2018) 7035.
- [24] M. Shokri, G. Isapour, M.A. Behnajady, S. Dorosti, *Desalination and Water Treatment*, **57** (2016) 12874.
- [25] A. Mirzaei, L. Yerushalmi, Z. Chen, F. Haghighat and J. Guo, *Water Research*, **132** (2018) 241.
- [26] D. Kanakaraju, B.D. Glass and M. Oelgemoller, *Journal of Environmental Management*, **219** (2018) 189.
- [27] L.V. Bora, R.K. Mewada, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **76** (2017) 1393.