

# بررسی کارایی فرایند نانو ذرات اکسید روی و فرابنفش برای حذف آفت کش دیازینون از محیط‌های آبی

عبدالمجید فدایی<sup>۲</sup>محمدهادی دهقانی<sup>۱</sup>

پذیرش ۹۲/۵/۷

(دریافت ۹۲/۲/۱۹)

## چکیده

وجود آلاینده‌های آلی مقاوم مانند آفت‌کش‌ها در منابع آب‌های سطحی، زیرزمینی و آب شرب و ناتوانی فرایندهای متداول تصفیه آب در حذف این آلاینده‌ها، منجر به طراحی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته شده است. پژوهش حاضر با هدف حذف آفت‌کش دیازینون از محیط‌های آبی با فرایند نانو ذرات اکسید روی و فرابنفش انجام شد. در این مطالعه حذف آفت‌کش دیازینون با غلظت‌های ۱۰۰ و ۵۰۰ میکروگرم در لیتر در حضور نانو ذرات اکسید روی با قطر ۶ تا ۱۲ نانومتر و غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر و لامپ فشار متوسط ۱۵۰ وات در پنج متغیر زمانی و در pH معادل ۹، ۷ و ۳ با یک راکتور ناپیوسته انجام شد. کمترین میانگین کارایی حذف دیازینون در pH برابر ۳،  $24/49 \pm 67/11$  و بیشترین میانگین در pH برابر ۷،  $30/3 \pm 80/92$  به دست آمد. بهترین کارایی حذف آفت‌کش با نانو ذرات ۶ تا ۱۲ نانومتر اکسید روی در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر به دست آمد. فرایندهای نانو فتوکاتالیستی، از جمله فرایندهای پاک و دوستدار محیط زیست هستند که امروزه می‌توان از آنها در مقیاس وسیع استفاده کرد.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات، اکسید روی، فرابنفش، دیازینون

## Survey Efficiency of Ultraviolet and Zinc Oxide Process (UV/ZnO) for Removal of Diazinon Pesticide from Aqueous Solution

M. H. Dehghani<sup>1</sup>A.M. Fadaei<sup>2</sup>

(Received May 9, 2013 Accepted July 29, 2013)

### Abstract

The presence of persistent organic pollutants and toxics (e.g., pesticides) in ground, surface, and drinking water resources combined with the inability of conventional treatment methods to remove these pollutants have led to the development of advanced oxidation processes. Nowadays, nanophotocatalyst processes are considered as clean and environmentally-friendly treatment methods that can be extensively used for removing contaminants. The objective of the present study was to determine the efficiency of the ultraviolet and zinc oxide (UV/ZnO) process in the removal of diazinon pesticide from aqueous solutions. For the purposes of this study, samples were adjusted in a batch reactor at five different detention times. The pH levels used were 3, 7, and 9. Irradiation was performed using a 125 W medium-pressure mercury lamp. The diazinon concentrations of the samples were 100 and 500  $\mu\text{g/L}$  and the concentrations of zinc oxide nanoparticles were 50, 100, and 150  $\text{mg/L}$ . The highest degradation efficiency was observed at pH 7 (mean =  $80.92 \pm 30.3$ ), while the lowest was observed for pH 3 (mean  $67.11 \pm 24.49$ ). Results showed that the optimal concentration of nanoparticles (6-12 nm) was 100  $\text{mg L}^{-1}$ .

**Keywords:** Nanoparticles, Zinc Oxide, Ultraviolet, Diazinon.

1. Assoc. Prof. of Environmental Health Eng., School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran (Corresponding Author) (98 21) 42933227 dehghanihadi@yahoo.com  
2. Assist. Prof. of Environmental Health Eng., School of Public Health, Shahrekord University of Medical Sciences, Shahrekord

۱- دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران (نویسنده مسئول) ۴۲۹۳۳۲۲۷ (۰۲۱) dehghanihadi@yahoo.com  
۲- استادیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهرکرد

رساندن آنها به حالت احیا است و در تصفیه آب و فاضلاب کاربرد دارد [۴ و ۵]. در حال حاضر فناوری‌های مختلفی برای تولید رادیکال هیدروکسیل در فاز آبی وجود دارند که از آن جمله می‌توان به فرایندهای فرابنفش و اکسید روی، فرابنفش و دی اکسید تیتانیوم، فرابنفش و آب اکسیژنه، اولتراسونیک و نانو ذرات آهن صفر و دو ظرفیتی اشاره کرد [۶ و ۷]. حذف آفت‌کش‌هایی مانند دیازینون و متامترون با فرایند فرابنفش و اکسید روی و آفت‌کش ۲ و ۴ دی کلرو فنوکسی استیک اسید، استات با فرایند فرابنفش و دی اکسید تیتانیوم گزارش شده است [۸، ۹ و ۱۰]. لذا این مطالعه با هدف حذف آفت‌کش دیازینون از آب با فرایند نانو ذرات اکسید روی و فرابنفش مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین اثر مقدار ZnO، pH، غلظت اولیه آفت‌کش و اثر سینرژیستی فرایند مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- مواد و روش‌ها

مطالعه حاضر از نوع کاربردی و توصیفی-تحلیلی بود و در آزمایشگاه به صورت پایلوت انجام شد.

محلول سنتتیک دیازینون با غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر با درجه خلوص ۹۵ درصد و سپس با غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۶۰۰ میکروگرم در لیتر برای کالیبراسیون دستگاه تهیه شد. محلول سنتتیک دیازینون با غلظت‌های ۱۰۰، ۵۰۰ میکروگرم در لیتر از روی محلول مادر ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر انجام ساخته شد. محلول اکسید روی با غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر به صورت روزانه تهیه و در ظروف شیشه‌ای نگهداری می‌شد. اکسید روی استفاده شده با اندازه ذرات ۶ تا ۱۲ نانومتر، سطح ویژه ۴ تا ۱۵ مترمربع بر گرم و چگالی ۱۰۵ کیلوگرم بر مترمربع بود. کلیه آزمایش‌ها در حضور نانو کاتالیزور اکسید روی محصول شرکت نانو اسپادانای اصفهان انجام شد.

برای تنظیم pH از اسید کلریدریک ۰/۱ نرمال و سود سوزآور ۰/۱ نرمال استفاده شد و میزان pH در ۳، ۷ و ۹ تنظیم شد. با استفاده از راکتور فرابنفش بر مبنای مطالعات انجام شده و اطلاعات مربوط به کمپانی سازنده لامپ و پوشش‌های کوارتزی آردای<sup>۲</sup> فرانسه و با توجه به امکانات موجود برای انجام آزمایش‌ها، راکتور مورد نظر برای تصفیه آب حاوی سموم توسط پرتوهای فرابنفش با لامپ‌های جیوه‌ای ۱۵۰ وات طراحی شد. علت انتخاب لامپ ۱۵۰ وات، موجود بودن آن و کاربرد لامپ فشار متوسط در تصفیه آب و فاضلاب بود. البته با توجه به محدودیت گرمای تولید شده در توان‌های بالا و اثر تخریبی بر روی پایلوت، با توجه به آزمایش‌هایی که از قبل صورت گرفت، این توان در محدوده

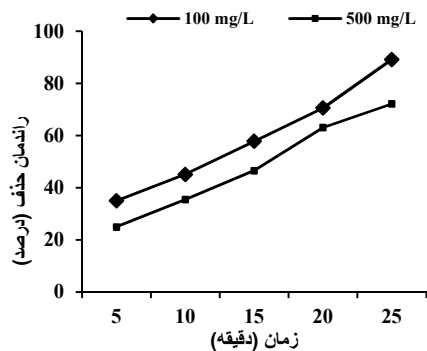
استفاده بی‌رویه از آفت‌کش‌ها باعث آلودگی خاک، هوا و آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود و مشکلات محیط زیستی زیادی ایجاد می‌کند و سلامت انسان را به خطر می‌اندازد [۱]. اثرات سوء بهداشتی آلاینده‌های آلی متقدم از جمله آفت‌کش‌ها شامل احتمال سرطان خون، کلیه، کبد و طحال است و ورود ترکیبات زنبوبیوتیک در آب آشامیدنی، آب‌های سطحی و زیرزمینی، مشکلات جدی برای سلامت انسان ایجاد می‌کند. دیازینون یکی از مهم‌ترین آفت‌کش‌های فسفره است. این حشره‌کش در طیف وسیعی برای دفع حشرات خانگی و آفات باغ، گیاهان زینتی، حیوانات دست‌آموز و حتی پشه و مگس در اصطبل‌ها استفاده می‌شود [۲]. برای مبارزه با آفات درختان میوه، مانند کهنه‌ها، شته‌ها، کرم گوجه، کرم سیب، کرم گلابی، مگس گیلاس و پسیل گلابی، ۱ تا ۱/۵ کیلوگرم پودر قابل تعلیق دیازینون ۴۰ درصد در هزار لیتر آب حل می‌شود [۳]. همین محلول برای سمپاشی عمومی پارک‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳]. روش‌های معمول تصفیه فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی، هر کدام مزایا و معایبی دارند؛ از جمله اینکه در فرایند جذب، فقط انتقال آلاینده از یک فاز به فاز دیگر اتفاق می‌افتد و تجزیه آلاینده صورت می‌گیرد. اکسیداسیون شیمیایی همه مواد آلی را تجزیه نمی‌کند و روش تصفیه بیولوژیکی با سرعت کم انجام می‌شود و دفع لجن آن با مشکلاتی روبرو است [۴].

امروزه از فناوری نانو به عنوان یک تکنولوژی کلیدی تأثیرگذار استفاده می‌شود. با توجه به وجود آلاینده‌های آلی مقاوم و سمی مانند آفت‌کش‌ها در منابع آب‌های سطحی، زیرزمینی و آب شرب و ناتوانی فرایندهای متداول تصفیه آب برای حذف این آلاینده‌ها و لزوم تأمین سلامت مردم و حفظ محیط زیست، طراحی فرایندهای پیشرفته، الزامی است. لذا یکی از روش‌های مطرح در سال‌های اخیر، استفاده از فناوری اکسیداسیون پیشرفته برای حذف آلاینده‌های مقاوم و سمی به خصوص آفت‌کش‌ها از محیط آبی است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته معمولاً شامل تولید و استفاده از رادیکال هیدروکسیل آزاد به عنوان یک اکسنده قوی برای تجزیه ترکیباتی است که نمی‌توانند به وسیله اکسیدان‌های معمولی مانند اکسیژن، ازن و کلر تجزیه شوند. رادیکال هیدروکسیل با مواد محلول واکنش می‌دهد و یک سری از واکنش‌های اکسیداسیون آغاز می‌شود تا اینکه مواد کاملاً مصرف شوند. در مقایسه با اکسیدان‌های دیگر، رادیکال هیدروکسیل، غیرانتخابی عمل نموده و قادر به بهره‌برداری در دماها و فشارهای معمول است. همچنین این رادیکال بدون محدودیت تقریباً قادر به اکسید کردن همه مواد و

<sup>2</sup> Arda

<sup>1</sup> Advanced Oxidation Technologies (AOP)

میانگین کارایی حذف در غلظت اولیه ۱۰۰ میکروگرم در لیتر،  $23/75 \pm 78/06$  و در غلظت اولیه ۵۰۰ میکروگرم در لیتر،  $18/45 \pm 67/41$  به دست آمد و نتایج نشان داد اختلاف، معنی دار نبود ( $P > 0/05$ ).



شکل ۱- مقایسه تأثیر غلظت اولیه آفت‌کش دیازینون با فرایند UV/ZnO (ZnO=100 mg/L و pH خنثی)

با افزایش غلظت اولیه آفت‌کش، تعداد بیشتری از سایت‌های فعال سطحی کاتالیست پوشیده می‌شود، که این امر موجب کاهش تولید اکسیدکننده شده و در نهایت منجر به سرعت پایین تجزیه آن می‌شود. غلظت‌های بالای آفت‌کش، فوتون‌های بیشتری از UV را جذب می‌کند و بنابراین باعث کاهش شار فوتون‌های UV برای فعال‌سازی کاتالیست شده و کمبود سایت‌های فعال سطحی کاتالیست، موجب کاهش تولید اکسیدکننده شده و سرعت تجزیه آفت‌کش کم می‌شود. در بسیاری از واکنش‌های فتوشیمیایی که اساساً اولین مرحله برای واکنش فعال‌سازی با جذب فوتون است، این اتفاق مشاهده می‌شود. همچنین با افزایش غلظت، تولید محصولات واسطه‌زیادتر می‌شود که ممکن است جذب سطح فعال کاتالیست شوند. انتشار آهسته محصولات واسطه در محیط، باعث غیرفعال شدن سایت‌های فعال کاتالیست و نهایتاً کاهش کارایی تجزیه می‌شود. ولی در غلظت‌های پایین، سایت‌های فعال کاتالیست، فاکتور محدودکننده نبوده و سرعت تجزیه متناسب با غلظت اولیه است [۱۰ و ۱۲]. در بسیاری از پژوهش‌های انجام شده در مورد تصفیه آلاینده‌های مختلف توسط فرایند فتوکاتالیزوری اکسید روی/فرابنفش، با افزایش غلظت اولیه آلاینده، کارایی تجزیه کاهش یافته است [۱۶-۱۳].

### ۳-۲- اثر pH

شکل ۲ مقایسه میانگین کارایی حذف آفت‌کش دیازینون با فرایند فتوکاتالیستی نسبت به pH، در pH مختلف اسیدی، قلیایی و خنثی با میانگین  $30/3 \pm 80/92$ ،  $23/07 \pm 70/4$ ،  $24/49 \pm$

مطلوب قرار داشت. اساس تخریب فتولیز سموم مورد نظر در این پروژه در راکتور فرابنفش به‌طور مجزا و نیز توأم با نانو ذرات در پایلوت آزمایشگاهی انجام شد. فرایندهای مورد نظر در یک ظرف استوانه‌ای شیشه‌ای به حجم ۱ لیتر به‌صورت ناپیوسته با استفاده از نانو ذرات به‌صورت مخلوط با محلول سنتتیک حاوی سموم انجام شد. به این صورت که نانو ذرات در محلول مورد نظر ریخته شد و عمل اختلاط با استفاده از مگنت انجام شد. یک عدد لامپ ۱۵۰ وات، به‌عنوان منبع تشعشع مورد استفاده قرار گرفت.

برای ارزیابی تأثیر مقدار کاتالیست در حذف سموم دیازینون توسط فرایند اکسید روی/فرابنفش، عملیات تصفیه در pH‌های مختلف ۳، ۷ و ۹ و غلظت‌های سم دیازینون ۵۰۰ و ۱۰۰ میکروگرم در لیتر با مقادیر اکسید روی ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر و نمونه‌برداری از فتوراکتور در زمان ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۲۵ دقیقه انجام و غلظت سم تعیین شد. فعال‌سازی نانو ذرات در کوره در دمای ۴۰۰ درجه سلسیوس به‌مدت نیم ساعت انجام شد. نانو ذرات در محلول مورد نظر ریخته شد و محلول در جای تاریک به‌مدت ۲۰ دقیقه برای اختلاط روی هم‌زن قرار گرفت. پس از مدت زمان ۲۰ دقیقه، محلول به‌داخل راکتور فتوکاتالیستی ریخته شد.

به‌طور کلی در فرایند UV به تنهایی و تلفیقی با مواد دیگر، برای خنک کردن لامپ و حفظ دمای یکنواخت در طول آزمایش‌ها (به‌دلیل تولید گرمای زیاد و در اثر توان مصرفی بالای لامپ) بشر دو لتری داخل یک ظرف شیشه‌ای حاوی آب خنک و دماسنج قرار می‌گیرد تا دما در طول آزمایش‌ها در حدود ۲۵ درجه سلسیوس ثابت بماند. جداسازی سموم انتخابی در نمونه‌های آب به روش میکرو استخراج مایع - مایع پخشی<sup>۱</sup> انجام شد [۱۱]. در این روش، ۵ میلی‌لیتر نمونه (سم + آب) به ۵۰۰ میکرولیتر متانول (محلول پخش‌کننده) و ۷۰ میکرولیتر کلروفرم (محلول استخراج‌کننده) و ۱۰ میکرولیتر استاندارد داخلی کلروپریفوس افزوده شد. بعد از سانتریفیوژ با ۴۰۰۰ دور بر دقیقه به‌مدت ۵ دقیقه، بخش رویی جدا شد و حدود یک میکرولیتر قسمت زیرین با میکروسرنج برداشته شد و به دستگاه GC-MS تزریق شد. در این روش، از متانول به‌عنوان حلال پخش‌کننده و از کلروفرم به‌عنوان حلال استخراج‌کننده استفاده شد. آنالیز آماری با استفاده از نرم‌افزار SPSS و آزمون‌های ANOVA one way، T-test انجام شد.

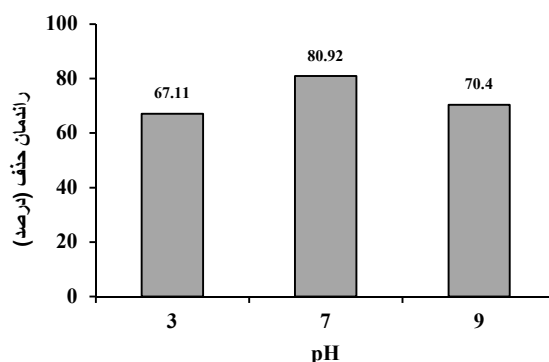
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- اثر غلظت اولیه آفت‌کش

شکل ۱ مقایسه میانگین کارایی حذف آفت‌کش دیازینون با فرایند فتوکاتالیستی UV/ZnO نسبت به غلظت اولیه را نشان می‌دهد.

<sup>۱</sup> Dispersive Liquid-Liquid Micro-Extraction

۶۷/۱۱ را نشان می‌دهد که این اختلاف معنی‌دار است ( $P < 0.001$ ).



شکل ۲- مقایسه تأثیر pH بر کارایی حذف آفت‌کش دیازینون با فرایند (ZnO=100mg/L), UV/ZnO

در واقع کارایی فرایند فتوکاتالیستی اکسید روی /فرانبنفش برای حذف آفت‌کش دیازینون، در pH خنثی، بیشتر از دیگر شرایط محیطی است.

pH محیط تأثیر پیچیده‌ای بر سرعت‌های اکسیداسیون فتوکاتالیستی دارد و اثرات آن به نوع آلاینده، نقطه شارژ صفر<sup>۱</sup> کاتالیست، بار سطحی فتوکاتالیست، شرایط یونیزاسیون و مقدار ثابت اسیدی (pka) و در واقع برهم‌کنش الکترواستاتیک بین سطح کاتالیست و آلاینده بستگی دارد. در pH پایین‌تر از ثابت اسیدی (pka)، یک ماده آلی خنثی است و در بالاتر از pka بار ماده آلی، منفی است و به این ترتیب ترکیبات آلی، بار مثبت، منفی و یا خنثی پیدا می‌کنند. به علاوه حالت پروتونه آلاینده‌های آلی به pH محیط وابسته است؛ برخی محصولات پروتونه، زمانی که در معرض فتولیز قرار می‌گیرند، نسبت به ساختمان اصلی خودشان پایدارتر هستند. بنابراین pH محیط می‌تواند نقش اصلی در جذب و اکسیداسیون فتوکاتالیستی آلاینده داشته باشد [۶].

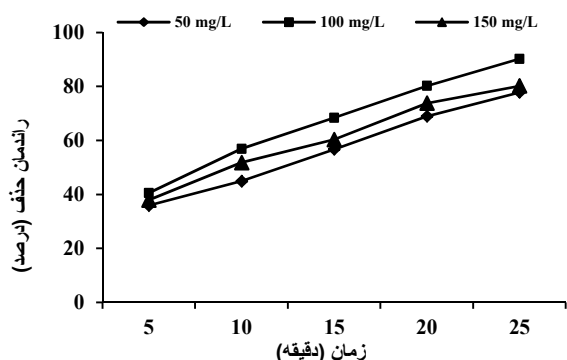
مولکول‌های آفت‌کش به خوبی جذب نانو ذرات اکسید روی در pH های اسیدی دارای بار سطحی مثبت و در pH های قلیایی دارای بار سطحی منفی می‌شوند [۱]. نقطه شارژ صفر اکسید روی حدود ۹ است. در pH برابر ۹، سطح کاتالیست دارای بار مثبت است. با توجه به pka دیازینون که حدود ۲/۶ است، بار دیازینون منفی و pH بالاتر از ۲/۶ است. در این شرایط، اکسید روی با بار مثبت و دیازینون با بار منفی، یکدیگر را سریع‌تر جذب می‌کنند. به علاوه اکسید روی در pH های بالا و محیط‌های شدیداً قلیایی، رسوب

می‌کند و در pH های اسیدی، تمایل به انحلال و خوردگی فتوشیمیایی دارد [۱۷]. در مطالعه کیداک و لاینس در سال ۲۰۰۶ بر روی حذف آلاینده‌های آلی با استفاده کاتالیست اکسید روی مشاهده شد که بیشترین کارایی حذف رنگ در pH برابر ۷ اتفاق افتاده است [۱۷].

در نتایج تحقیق مایجین و همکاران در سال ۲۰۰۹، تجزیه فتوکاتالیستی علف‌کش میتامیترون با فرایند اکسید روی /فرانبنفش نشان داد که کارایی تجزیه فتوکاتالیستی در pH اسیدی زیادتر از pH قلیایی است [۱۰]. در مجموع، اثرات pH با توجه به خواص فیزیکی‌وشیمیایی ترکیبات موجود در آب و فاضلاب، متفاوت است.

### ۳-۳- اثر مقدار کاتالیست

شکل ۳ مقایسه تأثیر غلظت کاتالیست بر میانگین کارایی فرایند فتوکاتالیستی اکسید روی /فرانبنفش برای حذف سم دیازینون را در غلظت ۱۰۰ میکروگرم در لیتر در شرایط خنثی نشان می‌دهد. مطابق این شکل، در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر کاتالیست، کارایی حذف  $20/42 \pm 80/2$  و در غلظت ۵۰ میکروگرم در لیتر کاتالیست، کارایی حذف  $13/23 \pm 72/9$  به دست آمد که این اختلاف معنی‌دار نبود ( $P > 0.05$ ).



شکل ۳- مقایسه تأثیر مقدار کاتالیست بر کارایی حذف آفت‌کش دیازینون با فرایند UV/ZnO و غلظت اولیه ۱۰۰ میکروگرم در لیتر، (pH=7)

شکل ۴ مقایسه تأثیر غلظت کاتالیست بر میانگین کارایی فرایند فتوکاتالیستی اکسید روی /فرانبنفش برای حذف سم دیازینون را در غلظت ۵۰۰ میکروگرم در لیتر در شرایط قلیایی نشان می‌دهد. همانطور که در شکل مشخص است، در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر کاتالیست، کارایی حذف  $27/42 \pm 77/1$  و در غلظت ۵۰ میکروگرم در لیتر کاتالیست، کارایی حذف  $28/23 \pm 68/4$  به دست آمد که این اختلاف معنی‌دار نبود ( $P > 0.05$ ).

<sup>1</sup> Zero Point Charge

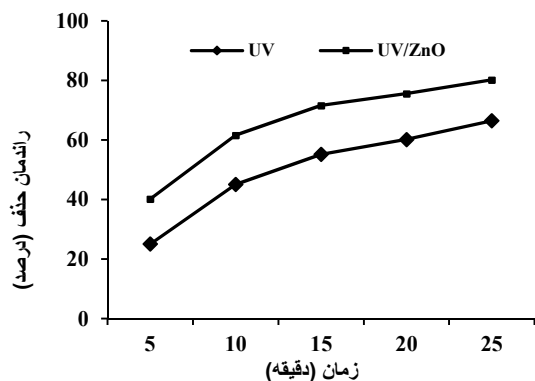
روی/فرابنفش بیشترین کارایی حذف در محدوده ۰/۶ تا ۰/۸ گرم در لیتر مشاهده شد [۱۸]. در مطالعه شافی و همکاران در سال ۲۰۱۰ تجزیه تری فتالیک اسید با فرایند اکسید روی/فرابنفش، مقدار کاتالیست بین ۰/۲ تا ۰/۳ گرم در لیتر و در شرایط بهینه ۲/۵ گرم در لیتر به دست آمد [۱۹].

در بسیاری از تحقیقات، حذف آلاینده‌های مختلف توسط فرایندهای فتوکاتالیزوری اکسید روی/فرابنفش در غلظت‌های مختلف کاتالیست انجام و شرایط بهینه برای هر کدام تعیین شده است [۱، ۶، ۱۷، ۱۸، ۱۹، ۲۰، ۲۱].

در مجموع افزایش کوچکی در مقدار کاتالیست (حد بهینه)، باعث کاهش در زمان فرایند فتوکاتالیستی می‌شود. لذا میزان کاتالیست باید بین دو اثر متضاد متعادل شود. به این منظور برای اطمینان از راندمان جذب نور (فوتون) و جلوگیری از مصرف مازاد کاتالیست، باید راکتور فتوکاتالیستی در شرایط بهینه بارگذاری و راهبری شود.

### ۳-۴- اثر سینرژیستی فرایند اکسید روی/فرابنفش

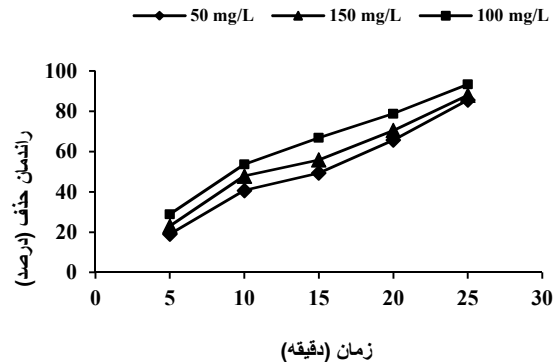
شکل ۵ مقایسه اثر سینرژیستی کارایی فرایند اکسید روی/فرابنفش برای حذف آفت‌کش دیازینون را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، فرایند تلفیقی، کارایی بالاتری برای حذف آفت‌کش دیازینون دارد.



شکل ۵- مقایسه اثر سینرژیستی کارایی فرایند UV/ZnO برای حذف آفت‌کش دیازینون در غلظت اولیه ۱۰۰ میکروگرم در لیتر، pH=7

کارایی حذف آفت‌کش دیازینون با نانو ذرات اکسید روی به تنهایی حدود ۱۰ درصد بود که قابل اغماض است. رادیکال‌های هیدروکسیل گونه فعال در تجزیه فوتوکاتالیستی بسیاری از ترکیبات آلی، هستند.

رادیکال‌های هیدروکسیل مطابق واکنش‌های زیر تولید می‌شوند [۱]



شکل ۴- مقایسه تأثیر مقدار کاتالیست بر کارایی حذف آفت‌کش دیازینون با فرایند UV/ZnO و غلظت اولیه ۵۰۰ میکروگرم در لیتر، (pH=9)

مقدار کاتالیست در فرایندهای فتوکاتالیستی یک عامل مهم است و در کارایی فرایند بسیار مؤثر است. با توجه به شکل‌های ۲ و ۱، کارایی حذف هر دو آفت‌کش در فرایند فتوکاتالیستی اکسید روی/فرابنفش در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر کاتالیست بیشتر از ۵۰ و ۱۵۰ میلی‌گرم در لیتر بود. دلیل کاهش سرعت واکنش در مقادیر بالا را می‌توان به در دسترس بودن سایت‌های فعال بر روی ذرات کاتالیست و میزان نفوذ نور فرابنفش در سوسپانسیون نسبت داد. مقادیر بالا و افزایش دانسیته ذرات در سوسپانسیون باعث پوشیدگی نفوذ نور و کاهش میزان فعال‌سازی سطح کاتالیست توسط UV می‌شود. به علاوه در مقادیر بالا، اغلب سایت‌های فعال اولیه واقع در سطح ذرات اکسید روی ممکن است در اثر برخورد غیرفعال شوند. همچنین تجمع و ترسیب اکسید روی در مقادیر بالا اتفاق می‌افتد و سایت‌های در دسترس برای حذف فوتون کاهش می‌یابد و در نتیجه افزایش مقدار کاتالیست بالاتر از ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، تأثیری در افزایش بازدهی حذف آفت‌کش‌ها ندارد. در مطالعات زیادی سرعت اولیه تجزیه فتوکاتالیست با افزایش مقدار کاتالیست افزایش یافته و سپس کاهش سرعت در بیشترین مقدار کاتالیست اتفاق افتاده است و به دلیل آن، اثر پراکندگی نور و تجمع ذرات و افزایش غلظت ذرات جامد و کاهش سطح فعال قابل دسترس برای جذب نور و نهایتاً کاهش راندمان حذف در فرایند فتوکاتالیستی است. با افزایش میزان کاتالیست، تعداد سایت‌های فعال در محلول بیشتر می‌شود و به حدی می‌رسد که نفوذ نور بی‌اثر<sup>۱</sup> می‌شود، زیرا غلظت ذرات بیشتر می‌شود. لذا در دو پدیده متضاد باید یک حالت بهینه برای غلظت کاتالیست به‌منظور انجام فرایند فتوکاتالیست اکسید روی/فرابنفش پیدا کرد [۶]. در مطالعه پاریدا و پاريجا در سال ۲۰۰۶، برای تجزیه ۴- نیتروفنل با اکسید

<sup>1</sup> Compromised

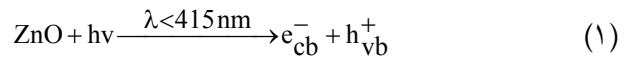
فرایند تلفیقی اکسید روی / فرابنفش از جمله حذف ۴ و ۲ دی نیتروفل، تری فتالیک اسید، متامیترون، ریمازول رد 3B، آکاردین اورنج، فنل، رنگ بریلیانت طلائی، پژوهش‌هایی صورت گرفته که نتایج این مطالعه را تأیید می‌کنند [۶، ۲۱، ۲۲، ۲۳ و ۲۴].

#### ۴- نتیجه‌گیری

در فرایند تلفیقی اکسید روی / فرابنفش، رادیکال‌های هیدروکسیل به‌عنوان عامل اصلی در تجزیه فوتوکاتالیتیکی بسیاری از ترکیبات آلی به‌شمار می‌روند، لذا فرایندهای نانوفتوکاتالیستی از جمله فرایندهای پاک و دوستدار محیط زیست هستند که امروزه می‌توان از آنها در مقیاس وسیع استفاده کرد و با توجه به هزینه بالای فرایندهای شیمیایی و احتمال تشکیل محصولات جانبی سمی در طی تصفیه، استفاده از فرایندهای نانوفتوکاتالیستی در آینده می‌تواند این مشکل را مرتفع نماید.

#### ۵- قدردانی

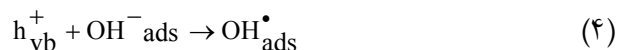
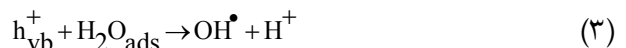
این تحقیق با حمایت‌های دانشگاه علوم پزشکی تهران و شهرکرد صورت گرفت. نویسندگان این مقاله بر خود واجب می‌دانند که مراتب تشکر و قدردانی خود را به‌عمل آورند.



جفت الکترون و حفره ایجاد شده می‌توانند مجدداً با هم ترکیب شوند



یا طبق واکنش‌های زیر به‌طور جداگانه با دیگر مولکول‌ها وارد واکنش شوند



در کل، اکسیداسیون ترکیبات آلی توسط فرایند اکسید روی / فرابنفش به تولید رادیکال‌های بسیار فعال هیدروکسیل نسبت داده می‌شود. در زمینه حذف ترکیبات آلی و آفتکش‌ها با

#### ۶- مراجع

1. Daneshvar, N., Hejazi, M.J., Rangarany, B., and Khataee, A.R. (2008). "Photocatalytic degradation of an organophosphorus pesticide phosalone in aqueous suspensions, titanium dioxide." *J. Environ. Sci. Health*, 39(2), 285-296.
2. Zang, Y., and Pagilla, K. (2010). "Treatment of malathion pesticide waste water with nanofiltration and photo-fenton oxidation." *J. of Desalination*, 263 (1-3), 36-44.
3. Fadaei, A.M., Dehghani, M. H., Nasser, S., Mahvi, A.H., Rastkari, N., and Shayeghi, M. (2012). "Organophosphorous pesticides in surface water of Iran." *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 88 (6), 867-869.
4. Oller, I., Malato, S., and Sanchez-perez, J.A. (2011). "Combination of advanced oxidation processes and biological treatment for wastewater decontamination: A review." *Sci. Total Environ.*, 407(20), 4141-4166.
5. Foo, K.Y., and Hameed, B.H. (2010). "Detoxification of pesticide waste via activated carbon adsorption process." *J. Hazard. Mater.*, 175 (1-3), 1-11.
6. Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R., and Hashib, M.A. (2011). "Influence of parameters on the heterogenous photocatalytic degradation of pesticide and phenolic contaminants in wastewater: A short review." *J. Environ. Manage.*, 92(3), 311-330.
7. Fadaei, A.M., Dehghani, M.H., Rastkari, N., Nasser, S., Mahvi, A.H., and Shayeghi, M. (2012). "Degradation of organophosphorus pesticides in water during UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment: Role of sulphate and bicarbonate ions." *E. Journal of Chemistry*, 9 (4), 2015-2022.
8. Abdennouri, M., Baa lala, M., Galadi, A., El Makhfouk, M., Bensitel, M., Nohair, K., Sadiq, M., Boussaoud, A., and Barka, N. (2011). "Photocatalytic degradation of pesticides by titanium dioxide and titanium pillared purified clays." *Arab. J. Chem.* (In press).

9. Daneshvar, N., Aber, S., Seyed Dorraji, M.S., Khataee, A.R., and Rasoulifard, M.H. (2007). "Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light." *Sep. Purif. Technol.*, 58, 91-98.
10. Mijin, D., Savic, M., Snezana, P., Smiljanic, A., Glavaski, O., Jovanovic, M., and Petrovic, S.A. (2009). "Study of the photocatalytic degradation of metamitron in ZnO water suspensions." *Desalination*, 249(10), 286-292
11. Farajzadeh, M.A., Seyedi, S.E., Shalamzari, M.S., and Bamorowat, M. (2009). "Dispersive liquid-liquid microextraction using extraction solvent lighter than water." *J. Sep. Sci.*, 32(18), 3191-3200.
12. Devipriya, S., and Yesodharan, S. (2005). "Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water." *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 86(3), 309-348.
13. Pardeshi, S.K., and Patil, A.B. (2009). "Effect of morphology and crystallite size on solar photocatalytic activity of zinc oxide synthesized by solution free mechanochemical method." *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 308 (1-2), 32-40.
14. Rahman. Atiqur, M., Qamra, M., Muneer, M., and Bahnemann, D. (2006). "Semiconductor mediated photocatalysed degradation of a pesticide derivative, acephate in aqueous suspensions of titanium dioxide." *J. Adv. Oxid. Technol.*, 9(1), 103-109.
15. Paride, K.M., Dash, S.S., and Das, D.P. (2006). "Physico-Chemical Characterization and photocatalytic activity of zinc oxide presented by various methods." *J. Colloid Interface Sci.*, 298 (2), 787-793.
16. Qamar, M., and Muneer, M.A. (2009). "Comparative photocatalytic activity of titanium dioxide and zinc oxide by investigating the degradation of vanillin." *J. Desalination*, 249(2), 535-540.
17. Kidak, R., and Lince, N.H. (2007). "Catalysis of advanced oxidation reactions by ultrasound: A case study with phenol." *J. Hazard. Mater.*, 146 (3), 630-635.
18. Parida, K.M., and Parija, S. (2006). "Photocatalytic degradation of phenol under solar radiation using microwave irradiation zinc oxide." *Solar Energy*, 80 (8), 1048-1054.
19. Shafaei, A., Nikazar, M., and Arami, M. (2010). "Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide photocatalytic: comparative study." *J. Desalination*, 252 (1-3), 8-16.
20. Vora, J.J., Chauhan, S.K., Parmar, K.C., Vasava, S.B., Sharma, S., and Bhtadiya, L.S. (2009). "Kinetic study of application of ZnO as a photocatalyst in heterogeneous medium." *E. Journal of Chemistry*, 6 (2), 531-536.
21. Lathasree, S., Nageswara Rao, A., SivaSankar, B., and Rengaraj, K. (2004). "Heterogeneous photocatalytic mineralization of phenols in aqueous solution." *J. Mol. Catal. A: Chem.* 223 (1-2), 101-105.
22. Habib, M.A., Ismail, I.M.I., Mahmood, A.J., and Ullah, M.R. (2012). "Photocatalytic decolorization of brilliant Golden yellow TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions." *J. of Saudi Chemical Society*, 16 (4), 423-429.
23. Shukla, P.R., Wang, S., Ang, H.M., and Tade, M.O. (2010). "Photocatalytic oxidation of phenolic compounds using zinc oxide and Sulphate radicals under artificial solar light." *Sep. Purif. Technol.*, 70 (3), 338-344.
24. Pare, B., Jonnalayadda, S.B., Tomar, H., Singh, P., and Bhagwat, V.W (2008). "ZnO assisted photocatalytic degradation of acridine orange in aqueous solution using visible irradiation." *J. Desalination*, 232 (1-3), 80-90.