

## بررسی و بهینه سازی حذف آلاینده کشاورزی پاراکوات (گراماکسون)

### با استفاده از نانوفتوکاتالیست بهبود یافته $TiO_2/La,S$

سید محمد اسماعیل ذاکری<sup>۱</sup>، مرتضی اصغری<sup>۲\*</sup>، منوچهر وثوقی<sup>۳</sup>، قدرت اله صباحی<sup>۴</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

۲- دانشیار مهندسی شیمی، آزمایشگاه پژوهشی فرآیندهای جداسازی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کاشان، کاشان، ایران

۳- استاد مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران

۴- استادیار دانشکده گیاه پزشکی پردیس کشاورزی و منابع طبیعی دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۹۲/۱۰/۲۹- تاریخ پذیرش ۹۶/۱۲/۳)

#### چکیده:

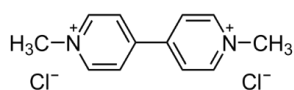
افزایش روزافزون پساب‌های کشاورزی به‌ویژه آفت‌کش‌ها در روان آب‌ها، آب‌های سطحی و زیر سطحی و ایجاد خطرات زیست‌محیطی ناشی از این آلاینده‌ها سبب گردیده است که حذف آن‌ها از پساب‌های صنعتی، شهری و روستایی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار گردد. وجود آفت‌کش‌ها در پساب‌ها و مخاطرات زیست‌محیطی ناشی از آن، نگرانی‌های عمیقی را درباره سلامت عمومی ایجاد کرده است. پاراکوات (از جمله پرمصرف‌ترین علف‌کش‌ها در ایران و جهان می‌باشد که به‌دلیل فعالیت‌های انسانی، به‌طور پیوسته مقدار آن در آب در حال افزایش می‌باشد. از عوارض عمده این آلاینده، بیماری پارکینسون می‌باشد. در سال‌های اخیر، استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، بر پایه تولید گونه‌های اکسنده قوی برای حذف کامل این ترکیبات پیچیده و خطرناک، بسیار مورد توجه قرار گرفته است. در میان روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، فرایندهای فتوکاتالیستی کارایی بالایی در تخریب انواع مواد آلی به مواد زیست‌تخریب‌پذیر، کربن‌دی‌اکسید و آب دارند. در این پژوهش، نخست به بررسی دقیق فرایند فتوکاتالیستی پرداخته و سپس با استفاده از نانوفتوکاتالیست تیتانیوم‌اکسید ( $TiO_2$ ) بهینه‌شده با لانتانید و گوگرد، اقدام به حذف آلاینده خطرناک کشاورزی پاراکوات (گراماکسون) با تابش نور مرئی گردید. همچنین اثر پارامترهای عملیاتی شامل میزان نانوفتوکاتالیست، مقدار هیدروژن‌پراکسید و حجم آلاینده بر روی بازدهی حذف فتوکاتالیستی مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با به‌کارگیری ۰/۱ گرم نانوفتوکاتالیست و دو میلی‌لیتر هیدروژن‌پراکسید در ۵۰ میلی‌لیتر آلاینده، می‌توان ۷۱/۸ درصد از آلاینده گراماکسون را در چهار ساعت تابش نور مرئی، تجزیه کرد.

**کلیدواژگان:** نانوفتوکاتالیست، آفت‌کش‌ها، پاراکوات، نور مرئی، محیط‌زیست، هیدروژن‌پراکسید

## ۱. مقدمه

خواهد گردید. استفاده پیوسته از یک علفکش خاص موجب تکامل گونه‌های علف هرز مقاوم به علفکش و تغییر در فلور علف‌های هرز منطقه می‌شود (Talebi Jahromi, 2012 & Chinnamuthu, 2009).

پاراکوات<sup>۱</sup> (N,N'-dimethyl-4,4'-bipyridinium-dichloride، شکل شماره ۱) از جمله پرمصرف‌ترین علفکش‌ها در جهان است. این علفکش از گروه ترکیبات پیریدین می‌باشد که بافت گیاهی را از طریق تماس و به صورت غیرانتخابی از بین می‌برد. با توجه به مصرف بالای این علفکش در مزارع کشاورزی، این آفتکش به‌طور پیوسته به داخل محیط‌های آبی از طریق فعالیت‌های انسانی وارد می‌شود. پاراکوات کاربردهای سوء و در نتیجه مضراتی داشته و نگرانی‌های عمیقی به علت داشتن عوارض زیست محیطی برای سلامتی انسان و آبیان ایجاد کرده است. به همین دلایل این علفکش اکنون در اروپا ممنوع گردیده است. با این حال در دیگر قاره‌ها و به‌ویژه آسیا در حال استفاده می‌باشد و در نتیجه مقدار آن در آب در حال افزایش می‌باشد. مهم‌ترین نگرانی ایجاد شده، وجود این آلاینده در آب به‌ویژه آب‌های آشامیدنی می‌باشد. از عوارض عمده این آلاینده می‌توان به ایجاد اختلال در سیستم‌های عصبی اشاره کرده که در نهایت منجر به بیماری پارکینسون خواهد شد (Tizaoui et al., 2011 & Leite et al., 2013).



شکل شماره ۱: ساختار شیمیایی پاراکوات

امروزه در کشاورزی، به منظور از بین بردن آفات عمدتاً از سموم آفتکش استفاده می‌شود. در اوایل دهه ۱۹۴۰، بسیاری از آفتکش‌ها بدون توجه به معضلات زیست محیطی و بهداشتی که در نتیجه استفاده گسترده از آن‌ها ایجاد می‌شدند، توسعه یافتند. این در حالی است که باگذشت زمان گزارش‌های متعددی مبنی بر مسمومیت شدید گیاهان و سایر موجودات غیر هدف به وسیله بقایای برخی از آفتکش‌های بادوام، که اثرات آن‌ها حتی تا ده سال پس از کاربرد سم نیز در محیط باقی می‌ماند، ارائه گردید. انسان‌ها نیز همانند سایر گونه‌های غیرهدف در معرض خطرات ناشی از تجمع آفتکش‌های پایا در زنجیره‌های غذایی قرار دارند (Chinnamuthu et al., 2009).

آفتکش‌ها بر اساس نوع آفت هدف به موشکش‌ها، حشره‌کش‌ها، کنه‌کش‌ها، نماتدکش‌ها، قارچکش‌ها، باکتری‌کش‌ها و علفکش‌ها تقسیم‌بندی می‌شوند. بر اساس نحوه ورود آفتکش‌ها به موجود میزبان گروه‌های تماسی، گوارشی، تنفسی و سیستمیک تقسیم‌بندی می‌شوند. حشره‌کش‌ها و علفکش‌ها از جمله ترکیبات پرمصرف آفتکش محسوب می‌گردند. مصرف بیش از حد علفکش‌ها سبب باقی ماندن اثرات این سموم شیمیایی در خاک و صدمه دیدن گیاهان زراعی کشت شده در فصل کشاورزی بعد

<sup>1</sup> Paraquat

وجود دارد (Padmanabhan *et al.*, 2006). فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته<sup>1</sup> (AOPs) فناوری ایمنی است که براساس تولید زیاد رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش پذیر و غیرگزینشی، با قدرت اکسیداسیون خیلی زیاد ( $E_0=2.8V^2$ ) عمل می‌نماید. به علت توانایی قوی برای اکسید کردن ترکیبات آلی به  $CO_2$  و آب، این فرایند در بسیاری از کاربردهای مختلف استفاده می‌شود (Sievers, & Pera-Titus *et al.*, 2004). در میان روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی بازده بالایی در تخریب انواع مواد آلی به مواد زیستی تخریب پذیر مانند کربن دی‌اکسید و آب دارد (Herman, 1999). از مهم‌ترین ویژگی‌های فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی می‌توان به موارد زیر اشاره کرد. (Ohtani, 2010)

امکان تخریب کامل مواد بدون تولید ماده ثانویه آلاینده

عدم حساسیت به سمی بودن آلاینده انجام در شرایط دمایی و فشاری محیط امکان انجام فرایند تصفیه در بازه وسیعی از  $pH^3$  هزینه‌های عملیاتی پایین و امکان استفاده از انرژی رایگان، پاک و پایدار خورشیدی در این پژوهش، نخست به بررسی دقیق فرایند فتوکاتالیستی پرداخته و سپس با استفاده از نانوفتوکاتالیست  $TiO_2$  بهینه شده با لانتانید و گوگرد، اقدام به حذف علف‌کش خطرناک گراماکسون با تابش نور مرئی گردید. اثر پارامترهای عملیاتی شامل میزان نانوفتوکاتالیست و مقدار هیدروژن پراکسید و حجم

معضلات ناشی از اثرات باقی مانده علف‌کش‌هایی مانند آترازین، پاراکوات و... بیانگر آن هستند که کاربرد گسترده این گونه سموم علف‌کش می‌تواند آثار مخرب فراوانی روی محیط زیست، تنوع زیستی، سلامتی و بهداشت حیوانات و انسان‌ها برجای بگذارد و از طرفی سبب محدود شدن دامنه‌ی انتخاب گیاهان جهت استفاده در دوره‌های کشاورزی نیز می‌گردد (Chinnamuthu *et al.*, 2009).

وجود پی‌درپی آفت‌کش‌ها در پساب‌ها و مخاطرات زیست محیطی وابسته به آن، نگرانی‌های عمیقی را درباره سلامت عمومی به علت سمیت خطرناک این مواد و طبیعت سرسخت آنها، ایجاد کرده است. تنوع، سمیت و ماندگاری آفت‌کش‌ها، می‌تواند مستقیماً به سلامت اکوسیستم ضربه زده و با آلوده کردن آب‌های مورد نیاز همانند آب‌های سطحی و زیر سطحی تهدیدی برای بشر محسوب گردد (Zhang *et al.*, 2010 & Ahmed *et al.*, 2011).

به منظور کاهش آلودگی‌های ناشی از نفوذ پاراکوات و دیگر آفت‌کش‌ها به درون آب‌های سطحی و زیر سطحی، فرایندهای تصفیه عملی، نیرومند و فشرده ایجهت تجزیه آلاینده درون آب موردنیاز است. تصفیه شیمیایی سنتی و بیولوژیکی برای بسیاری از آفت‌کش‌ها به طور رضایت بخشی مطلوب نیستند (Esplugas *et al.*, 2002). به علاوه، سیستم‌های تصفیه مرسوم پساب‌ها، درحین عملیات تصفیه، ممکن است آلاینده‌های جدیدی تولید کرده که نیازمند تصفیه دوباره و هزینه‌ای اضافی می‌باشد. از طرف دیگر، در برخی فرایندهای فیزیکی تنها انتقال آلودگی از یک فاز به فاز دیگر بدون هیچ گونه تخریبی

<sup>3</sup> measure of the acidity or basicity of an aqueous solution

<sup>1</sup> Advanced Oxidation Processes

<sup>2</sup> Standard reduction potential

یک واکنش گرمایی است، با این تفاوت که در کاتالیست، ایجاد ترکیبات میانی (گذرا) مناسب منجر به پیشبرد واکنش می‌شود، در حالی که در فتوکاتالیست، اساساً بر اثر تابش نور، یک جفت الکترون-حفره ایجاد می‌شود که در واکنش شرکت می‌کنند و باعث تسریع واکنش می‌شوند (Fujishima et al., 2008).

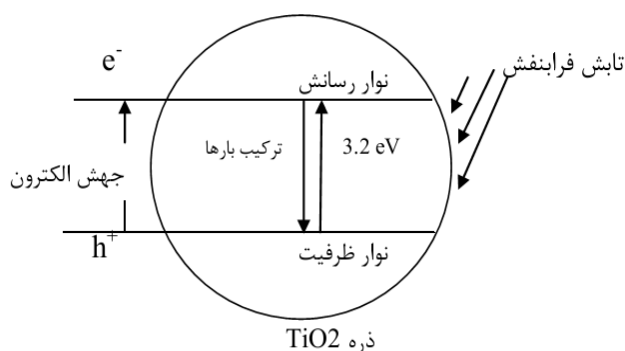
فتوکاتالیست‌ها نوعی بستر یا ذرات نیمه‌رسانا بوده که در حالت عادی نوار ظرفیت الکترون‌ها پر بوده و در نوار هدایت هیچ الکترونی وجود ندارد و حدفاصل بین این دو نوار، ناحیه ممنوعه (گاف انرژی  $E_g$ ) قرار دارد. مطابق با شکل شماره ۲ بر اثر برخورد نور با یک نیمه‌رسانا به شرطی که انرژی نور بیشتر یا برابر با گاف انرژی نیمه‌رسانا باشد ( $h\nu \geq E_g$ ) یک جفت الکترون-حفره ( $e^- - h^+$ ) ایجاد می‌گردد. به این ترتیب که الکترون موجود در نوار ظرفیت با دریافت انرژی کافی به نوار هدایت رفته و در نتیجه یک حفره در نوار ظرفیت و یک الکترون در نوار هدایت ایجاد می‌شود (Chong et al., 2010).

آلاینده، بر روی بازدهی حذف فتوکاتالیستی نیز مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفتند.

## ۱.۱. فتوکاتالیست‌ها و سازوکار فرایند آنها

شروع مطالعات در مورد فتوکاتالیست‌ها به دهه‌ی ۱۹۷۰ بازمی‌گردد. در این زمان، فوجیشیما<sup>۱</sup> و هوندا<sup>۲</sup> به اثر فتوکاتالیستی الکترودهای تیتانیوم‌اکسید در واکنش تجزیه آب به هیدروژن و اکسیژن پی بردند. از آن سال به بعد پژوهش‌ها در مورد فتوکاتالیست‌ها در راستای ارائه راهکارهایی برای ایجاد منابع تجدیدپذیر بسیار پیشرفت نمود. در سال‌های اخیر استفاده از فتوکاتالیست‌های ناهمگن به ویژه  $TiO_2$  برای کاهش آلودگی‌های محیط زیست مانند ترکیبات آلی آلوده کننده پساب‌ها و هوا بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است (Fujishima et al., 2008).

واژه فتوکاتالیست ترکیبی از دو واژه فتو و کاتالیست است و نقش هم‌زمان نور و کاتالیست را در تسریع یک واکنش شیمیایی نشان می‌دهد. نقشی را که نور در تسریع واکنش دارد، مانند نقش گرما در



شکل شماره ۲: برهمکنش نور با نیمه‌رسانا

<sup>3</sup> Energy gap

<sup>1</sup> Fujishima

<sup>2</sup> Honda

افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می‌گردد. همچنین دوپ کردن می‌تواند دامنه طول موج فعال‌سازی ماده را تغییر داده و آن را به سمت طول موج مرئی سوق دهد. طبق پژوهش‌های پیشین، دوپ کردن فلزات لانتانید و گوگرد به درون ساختار تیتانیوم‌دی‌اکسید می‌تواند خواص فتوکاتالیزگری این نیمه‌رسانا را به شدت افزایش داده و بازده جذب طول موج  $TiO_2$  را به سمت امواج مرئی انتقال دهد (Zhao *et al.*, 2010 & Bidayee *et al.*, 2010).

## ۲. مواد و روش‌ها

### ۲.۱، ۲. مواد

تتراایزوپروپیل ارتوتیتانات (مرک،  $C_{12}H_{28}O_4Ti$ )، استیک‌اسید (مرک،  $C_2H_4O_2$ )، لانتانیدنیترات ۶ آبه  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ، تیواوره (مرک،  $CH_4N_2S$ )، پاراکوات تهیه شده از گراماکسون تجاری با خلوص ۲۰ درصد وزنی (Gramoxone PP910)، آب دوبار تقطیر.

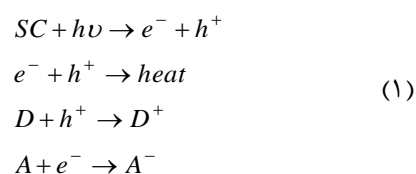
### ۲.۲. سنتز نانوفتوکاتالیست $TiO_2$ دوپ شده با

#### لانتانید و گوگرد

نانو فتوکاتالیست تیتانیوم‌دی‌اکسید دوپ شده در این آزمایش را بوسیله روش سنتز سل-ژل و با استفاده از تترا ایزوپروپیل ارتوتیتانات به‌عنوان پیش‌ماده تیتانیوم، سنتز می‌کنیم. ابتدا ۱۵ میلی‌لیتر اتانول و ۵ میلی‌لیتر اتانول آمین را به ۵ گرم تترا ایزوپروپیل ارتوتیتانات اضافه کرده و آن را به مدت دو ساعت به هم می‌زنیم (مخلوط ۱). برای دوپ

الکترون- حفره ایجاد شده با شرکت در واکنش‌های اکسیداسیون-احیاء و تولید رادیکال‌های هیدروکسیل با قدرت اکسندگی بالا، موجب پیشروی واکنش و تسریع در حذف و تجزیه آلاینده‌ها می‌گردد (Chong *et al.*, 2010).

واکنش‌های زیر (فرمول شماره ۱) به طور شماتیک وقوع واکنش‌های اکسیداسیون و احیاء را در یک فتوکاتالیست نشان می‌دهند:



در میان تمامی فتوکاتالیست‌های موجود، تیتانیوم‌دی‌اکسید ( $TiO_2$ ) به دلیل خواص منحصر به فردی چون پایداری شیمیایی و نوری، قیمت ارزان، عدم انحلال در آب، غیرسمی بودن و ... بسیار مورد توجه می‌باشد. با این وجود، یکی از اصلی‌ترین مشکلات  $TiO_2$  (با وجود مزایای مهم و مختلفش) این است که حساسیت آن به نور مرئی که بخش قابل توجهی از طیف خورشید را شامل می‌شود، کم می‌باشد. به دلیل وجود یک چنین محدودیتی مجبوریم تا به اصلاح سطح این نیمه‌رسانا پردازیم. در سال‌های اخیر تلاش‌های زیادی برای حل این مشکل انجام شده است که "دوپ کردن"<sup>۱</sup> یکی از مهم‌ترین آنها می‌باشد (Mitorajet *et al.*, & Zaleska, A., 2008). ماده‌ای که به فتوکاتالیست دوپ می‌شود، غالباً باعث کاهش برخورد دوباره حفره و الکترون می‌گردد که این عدم برخورد و عدم خنثی شدن باعث

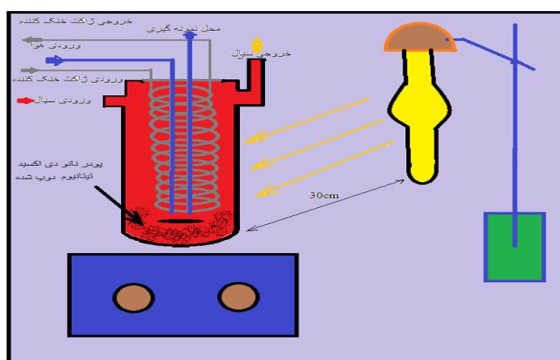
<sup>۱</sup> وارد کردن عناصر فلزی و نافلزی به درون شبکه تیتانیوم‌دی‌اکسید

گراماکسون (50,100,150mL)، با غلظت 25ppm و pH طبیعی تهیه می‌نمائیم. سپس با مقادیر مشخصی از نانوفتوکاتالیست (50,100,150mg) مخلوط می‌نمائیم. آنگاه محلول تهیه شده به مدت ۱۰ دقیقه جهت پخش نمودن ذرات، درون آلتراسونیک قرار می‌گیرد. سپس محلول آماده شده را درون فتوراکتور ریخته (شکل شماره ۳) و به مدت نیم ساعت در تاریکی همزده و هوادهی می‌گردد تا جذب سطحی آلاینده بر روی فتوکاتالیست انجام شود. پس از آن یک نمونه اولیه (۴ میلی‌لیتر) از محلول به عنوان نمونه صفر جدا می‌نمائیم. در این زمان به محلول حاوی پاراکوات، میزان مشخصی از هیدروژن-پراکسید (0,2,4mL) اضافه کرده و سپس لامپ (اسرام با طول موج بیشتر از ۴۰۰ نانومتر) را روشن می‌نمائیم. در این زمان، عملیات اکسیداسیون فوتوکاتالیستی آغاز می‌گردد. در ادامه تا پایان مدت آزمایش (کل مدت زمان آزمایش: ۲۷۰ دقیقه) از محلول در بازه‌های مشخص (هر نیم ساعت یک بار) نمونه‌گیری می‌شود. در انتها، نمونه‌های گرفته شده از محلول سانتریفیوژ شده و سپس در دستگاه اسپکتوفتومتری (پاراکوات: ۵۹۰ نانومتر) مورد آنالیز قرار می‌گیرند تا میزان جذب و نهایتاً درصد حذف بدست آید.

کردن فلز و نافلزات، از لانتانید نترات (La:Ti=0.3%) جهت دوپ لاتنانید و تیاوره (S/Ti=1) جهت دوپ گوگرد، استفاده می‌نماییم. مخلوط شماره ۲ را به این صورت تهیه می‌کنیم که درصدهای مولی ذکر شده از فلز و نافلز را برداشته، در ۱۵ میلی‌لیتر اتانول حل کرده و سپس ۰/۵ میلی‌لیتر آب به آن اضافه می‌نمائیم. سپس مخلوط ۲ را به صورت قطره قطره به مخلوط ۱ اضافه کرده و به مدت دو ساعت به هم می‌زنیم. سپس سل به دست آمده را به مدت یک شبانه‌روز برای تشکیل ژل در محیط آزمایشگاه نگه می‌داریم. ژل تشکیل شده را به مدت ۳ ساعت در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد خشک کرده و سپس به مدت سه ساعت در دمای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد کلسینه می‌کنیم. تیتانیوم خالص نیز با همین روش تهیه می‌گردد، با این تفاوت که ماده‌ای به مخلوط ۲ اضافه نمی‌شود و تنها ۰,۵ میلی‌لیتر آب با ۱۵ میلی‌لیتر اتانول جهت سنتز تیتانیوم خالص به کار گرفته می‌شود.

### ۳,۲. روش انجام آزمایشات

برای بررسی بازده حذف آلاینده پاراکوات توسط نانوفتوکاتالیست‌های سنتز شده در شرایط آزمایشگاهی، نخست حجم‌های مشخصی از آلاینده



شکل شماره ۳: شماتیک فتوراکتور و نحوه انجام آزمایش

## ۴,۲. مشخصه یابی نانوفتوکاتالیست سنتز شده

مشخصه یابی<sup>۱</sup> در تعیین ویژگی های فیزیکی و شیمیایی فتوکاتالیست های سنتز شده و یافتن رابطه بین این ویژگی ها با فعالیت کاتالیست ها، اهمیت فراوانی دارد از این روی، می توان عملکرد کاتالیست هایی را که متعلق به دسته یکسانی هستند، با توجه به نتایج مشخصه یابی مقایسه کرد. روش های مشخصه یابی مورد استفاده در این پژوهش عبارتند از: PL<sup>۲</sup>، XRD<sup>۳</sup>، SEM<sup>۴</sup>، DRS<sup>۵</sup>.

تست پراش اشعه ایکس XRD جهت مطالعه ساختار بلوری کاتالیست ها در زاویه ۲θ برابر با ۱۰ تا ۸۰ درجه انجام شد. پیک های به دست آمده از الگوی XRD با پیک های استاندارد مقایسه شد تا بتوان ذرات موجود در نمونه را تعیین کرد. به منظور ریخت شناسی کاتالیست، از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. انتظار می رود تصویر SEM بتواند نشان دهد که در نمونه کاتالیست، عناصر دوپ شده با چه کیفیتی توانسته روی ماده پایه TiO<sub>2</sub> پخش شود. برای بررسی میزان جذب نور توسط فتوکاتالیست ها در طول موج های مختلف، از تست UV-visDRS در طول موج های ۴۰۰ الی ۸۰۰ استفاده گردید. با به کار بردن DRS می توان میزان انتقال پیک ماکزیمم را به سمت نور مرئی مشاهده نمود. همچنین جهت بررسی میزان باز ترکیب الکترون- حفره، تست PL به کار گرفته شد.

نتایج مشخصه یابی TiO<sub>2</sub>/S/La (شکل شماره ۴) در پژوهش های پیشین ما بر روی ساختار این نانوفتوکاتالیست انجام گردیده است (Zakeriet al.,).

۲۰۱۴). بر پایه این پژوهش ها، اندازه ذرات بلوری این نانوفتوکاتالیست ۲۳ نانومتر می باشد. بازه جذب این نانونیمه رسانا به نور مرئی بسیار بیشتر از تیتانیم خالص می باشد.

## ۳. نتایج

نتایج حاصل از اثر پارامترهای میزان نانوفتوکاتالیست، غلظت پراکسید هیدروژن و میزان حجم در شکل شماره a، b، c و ۵. نشان داده شده است. همانطور که در شکل شماره a، b مشاهده می شود، بازدهی حذف فتوکاتالیستی تا میزان (حدود ۱۰۰ میلی گرم) افزایش و سپس کاهش می یابد. شکل شماره b، اثر پراکسید هیدروژن بر روی حذف آلاینده در حالی که پارامترهای دیگر در مقدار میانگین خود ثابت شده است، نشان می دهد. چنانچه مشاهده می شود میزان حذف با افزایش پراکسید هیدروژن از صفر تا یک نقطه بهینه افزایش می یابد. با افزایش حجم محلول از ۵۰ میلی لیتر تا ۱۵۰ میلی لیتر، بازدهی حذف به آرامی کاهش می یابد (شکل شماره ۵. c).

## ۴. بحث و نتیجه گیری

### ۴,۱. بررسی اثر میزان نانوفتوکاتالیست

#### بر روی بازده حذف فتوکاتالیستی پاراکوات

با توجه به شکل a، b، c، افزایش بازدهی در ابتدا می تواند به علت افزایش سطح فعال در محلول با افزایش میزان فتوکاتالیست باشد. با افزایش بیش از

<sup>۴</sup>scanning electron microscope

<sup>۵</sup>diffuse reflection spectroscopy

<sup>۱</sup> Characterization

<sup>۲</sup>Photoluminescence emission spectroscopy

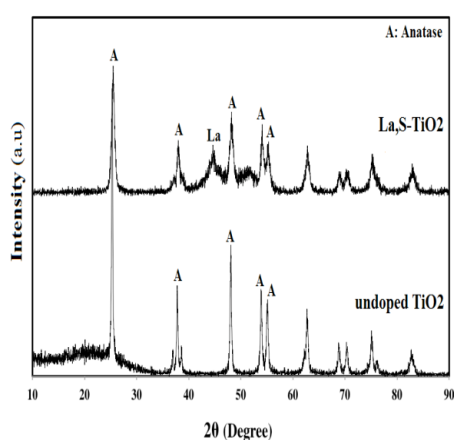
<sup>۳</sup>X-ray Diffraction

حساس به نور و کاهش بازدهی فتوکاتالیست می‌گردد (So et al., 2002 & Ahmed et al., 2010).

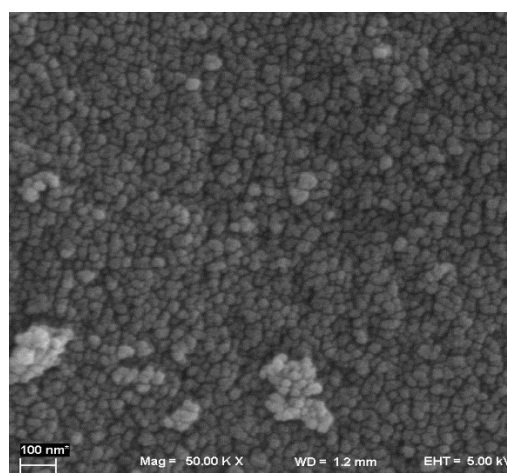
اندازه مقدار کاتالیست، میزان حذف کاهش می‌یابد. دلایل زیر را می‌توان برای این رفتار عنوان کرد:

- ۱- تمایل به سمت آگلومره شدن فتوکاتالیست و در نتیجه کاهش سطح فعال برای جذب نور
- کاهش نفوذ نور به محلول به دلیل اثر پوششی مواد اضافی که موجب پوشیده شدن بخشی از سطوح فعال

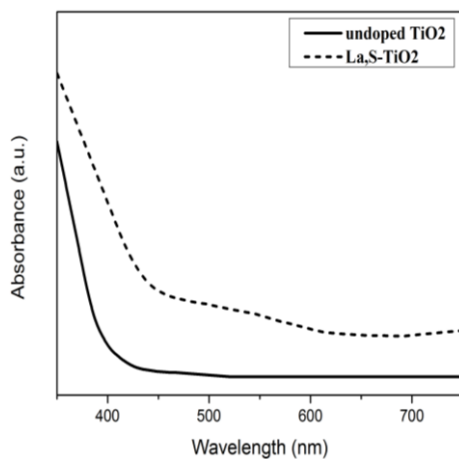
b



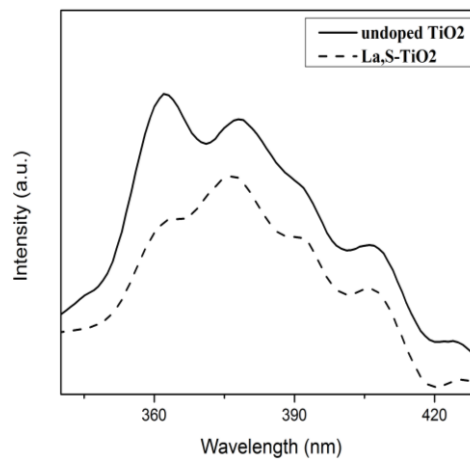
a



d

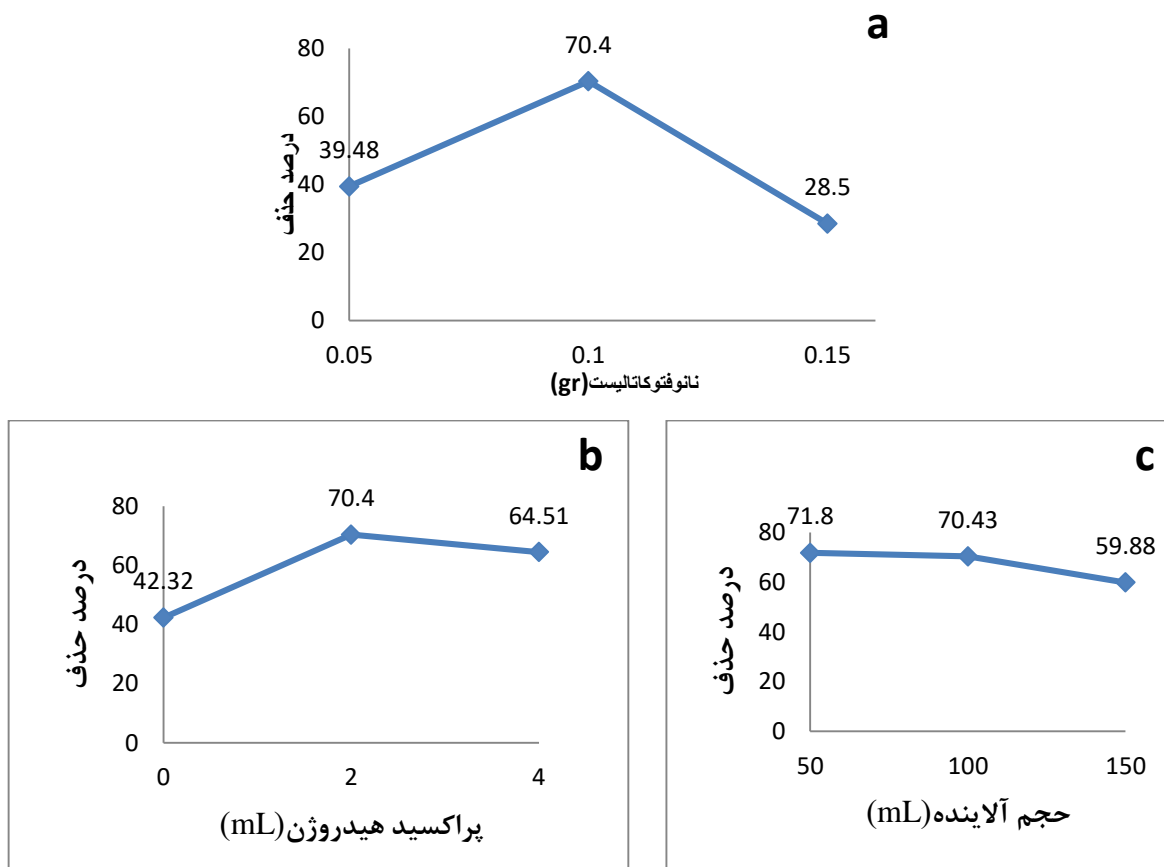


c



شکل شماره ۴: مشخصه‌یابی نانوفتوکاتالیست  $\text{TiO}_2/\text{S}/\text{La}$ : a: تست SEM، b: تست XRD، c: تست P.L، d: تست DRS





شکل شماره ۵: a: اثر میزان نانوفتوکاتالیست بر روی بازده حذف فتوکاتالیستی، b: اثر میزان پراکسید هیدروژن بر روی بازده حذف فتوکاتالیستی، c: اثر میزان حجم آلاینده بر روی بازده حذف فتوکاتالیستی.

رادیکال‌های هیدروکسیل توسط هیدروژن پراکسید باشد (فرمول شماره ۴) (Chong *et al.*, 2010 & Sun *et al.*, 2009 & Monteagudo *et al.*, 2005 &  $H_2O_2 + OH^\bullet \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$  (۴)

### ۳،۴. بررسی اثر میزان حجم آلاینده بر روی

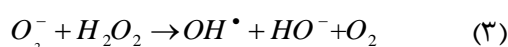
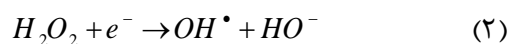
#### بازده حذف فتوکاتالیستی پاراکوات

با افزایش میزان حجم محلول (با توجه به ثابت بودن غلظت آلاینده)، مقدار بیشتری از آلاینده بایستی با شرایطی ثابت نسبت به قبل (مقدار کاتالیست و پراکسید ثابت) کاهش یابد درحالی که منبع انرژی که موجب فعال شدن سطوح فتوکاتالیستی می‌باشد

### ۲،۴. بررسی اثر میزان پراکسید هیدروژن

#### بر روی بازده حذف فتوکاتالیستی پاراکوات

دلیل افزایش حذف با افزودن پراکسید هیدروژن تا نقطه بهینه را می‌توان علاوه بر جلوگیری از ترکیب الکترون-حفره، به افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل با توجه به واکنش زیر دانست (فرمول شماره ۳ و ۲) که در نتیجه موجب افزایش میزان اکسندهای فعال در محیط می‌گردد.



هرچند که با افزایش زیاد پراکسید، بازدهی حذف کاهش می‌یابد. که این می‌تواند به دلیل اثر ربایشی

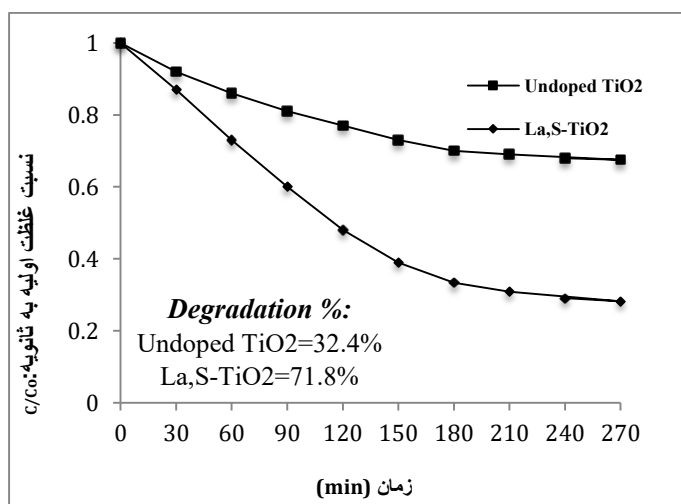
در نقطه بهینه (میزان نانوفتوکاتالیست: ۱۰۰ میلی گرم، میزان پراکسید هیدروژن: ۲ میلی لیتر و حجم آلاینده: ۵۰ میلی لیتر) و تیتانیوم دی اکساید خالص ساخته شده برای حذف پاراکوات در نقطه بهینه انجام شد. شکل شماره ۶ حذف فتوکاتالیستی پاراکوات برای دو نوع فتوکاتالیست را نشان می دهد. مطابق با این شکل میزان حذف پاراکوات توسط نانوفتوکاتالیست بهینه شده تحت نور مرئی برابر ۷۱/۸ درصد طی ۲۷۰ دقیقه می باشد درحالیکه طی این مدت تنها ۳۲/۴ درصد پاراکوات توسط تیتانیوم خالص حذف گردید.

تغییری نکرده است و لذا همان میزان اولیه ای که رادیکال هیدروکسیل تولید می شد (در حالت حجم کم) اکنون نیز همان میزان تولید می گردد (در حالت حجم زیاد) و در نتیجه میزان حذف کاهش می یابد.

#### ۴,۴. مقایسه نانوفتوکاتالیست بهینه شده با

#### تیتانیوم دی اکسید خالص

به منظور ارزیابی فتوکاتالیست سنتز شده (La,S-TiO<sub>2</sub>)، مقایسه های بین نانوفتوکاتالیست بهینه شده



شکل شماره ۶: مقایسه حذف فتوکاتالیستی پاراکوات توسط TiO<sub>2</sub> و La,S-TiO<sub>2</sub>

مرئی را دارد. جهت بررسی کارایی فتوکاتالیستی، آلاینده گراماکسون که یکی از پرکاربردترین علف کش ها در صنعت کشاورزی ایران می باشد، مورد بررسی و تجزیه قرار گرفت. اثر پارامترهای عملیاتی شامل: میزان نانوفتوکاتالیست، میزان پراکسید هیدروژن و حجم آلاینده مورد تحلیل و ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان می دهد که با به کارگیری مقدار ۰,۱ گرم نانوفتوکاتالیست بهینه شده، ۲ میلی لیتر هیدروژن پراکسید در ۵۰ میلی لیتر آلاینده، می توان

#### ۵,۴. نتیجه گیری

در این پژوهش، یکی از مهم ترین آلاینده های خطرناک کشاورزی (پاراکوات)، با استفاده از فناوری نانو و با بکارگیری نانوفتوکاتالیست های بهینه شده تحت تابش نور مرئی تجزیه و حذف گردید. بدین منظور نانوفتوکاتالیست (La,S-TiO<sub>2</sub>) سنتز و مشخصه یابی گردید. نتایج نشان داد که این نانوفتوکاتالیست دارای اندازه ذرات ۲۳ نانومتر می باشد و توانایی حذف انواع آلاینده ها تحت تابش نور

- ساخت یک نمونه پایلوت از فتوراکتور جهت بررسی امکان صنعتی شدن این فرایند
- بررسی بیشتر مکانیسم و سنتیک فرایند فتوکاتالیستی

### تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله، از پژوهشگرده انرژی دانشگاه کاشان برای حمایت از این پژوهش و از دکتر مهرزاد فیلی زاده و همکاران آزمایشگاه محیط زیست و بیوتکنولوژی دانشگاه صنعتی شریف به ویژه سرکار خانم عسکری بابت همکاری در این پژوهش کمال تشکر و قدردانی را می نمایند.

۷۱٫۸ درصد از آلاینده گراماکسون را طی مدت چهار ساعت با تابش نور مرئی، تجزیه کرد که دوبرابر میزان حذف توسط تیتانیوم دی اکسید خالص می باشد.

### ۶٫۴. پیشنهادات

با توجه به نوین بودن فرایند نانوفتوکاتالیستی در سطح دنیا و ایران، فعالیت های عمده ای می توان در این زمینه انجام داد که شماری از آنها بیان می گردد:

- بررسی اثر فعالیت فتوکاتالیستی بر روی سایر آلاینده ها به ویژه آلاینده های کشاورزی
- سنتز ترکیبات جدید از نانوفتوکاتالیست ها که قابلیت حذف آلودگی را افزایش دهند.

### References

- Ahmed, S., Rasul, M.G., Martens, W.N., Brown, R., Hashib, M.A., 2010. *Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments*. Desalination 261, 3-18
- Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R., Hashib, M.A., 2011. *Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review*. Journal of Environmental Management 92, 311-30
- Bidaye, P.P., Khushalani, D., Fernandes, J. B., 2010. *A simple method for synthesis of S-doped TiO<sub>2</sub> of high photocatalytic activity*. Catal. Lett 134, 169-174
- Chinnamuthu, C.R., Murugesu Boopathi, P., 2009. *Nanotechnology and Agroecosystem*. Madras Agricultural Journal 96, 17-31
- Chong, M.N., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., 2010. *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review*. Water Research 44, 2997-3027
- Esplugas, S., Giménez, J., Contreras, S., Pascual, E., Rodríguez, M., 2002. *Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation*. Water Res 36, 1034-1042
- Fujishima, A., Zhang, X., Tryk, D., 2008. *TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena*. Surface Science Reports 63, 515 – 582
- Herman, J.M., 1999. *Water treatment by heterogeneous photo-catalysis*. In: Janssen FJJG (Eds.), van Santen RA, editors, *Environmental catalysis*, London: Imperial College Press, p. 171–193
- Leite, M.P., dos Reis, L.G.T., Robaina, N.F., Pacheco, W.F., Cassella, R.J., 2013. *Adsorption of paraquat from aqueous medium by Amberlite XAD-2 and XAD-4 resins using dodecylsulfate as counter ion*. Chemical Engineering Journal 215, 691-698
- Mitoraj, D., Beranek, R., Kisch, H., 2010. *Mechanism of aerobic visible light formic acid oxidation catalyzed by poly(tri-s-triazine) modified titania*. Photochem. Photobiol 9, 31
- Monteagudo, J.M., Carmona M., Durán A., 2005. *Photo-Fenton-assisted ozonation of p-Coumaric acid in aqueous solution*. Chemosphere 60, 1103-1110
- Padmanabhan, P.V.A., Sreekumar, K.P., Thiyagarajan, T.K., Satpute, R.U., Bhanumurthy, K., Sengupta, P., Dey, G.K., Warriar, K.G.K., 2006. *Nano-crystalline titanium dioxide formed by reactive plasma synthesis*. Vacuum 80, 11
- Pera-Titus, M., Garcı́a-Molina, V., Baños, M.A., Giménez, J., Esplugas, S., 2004. *Degradation of*

*chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review.* Appl. Catal. B: Environ 47, 219

So, C.M., Cheng, M.Y., Yu, J.C., Wong, P.K., 2002. *Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation.* Chemosphere 46, 905-12

Sun, J.H., Shi, S.H., Lee, Y.F., Sun, S.P., 2009. *Fenton oxidative decolorization of the azo dye Direct Blue 15 in aqueous solution.* Chemical Engineering Journal 155, 680-3

TalebiJahromi, K., 2012. *pesticides Toxicology*, University. Press, Tehran, 579 p, in Persian

Tizaoui, C., Mezughi, K., Bickley, R., 2011. *Heterogeneous photocatalytic removal of the*

*herbicide clopyralid and its comparison with UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone oxidation techniques.* Desalination 273, 197-204

Zakeri, S.M.E., Asghari, M., Feilizadeh, M., Vossoughi, M., 2014. *A Visible Light Driven Doped TiO<sub>2</sub> Nanophotocatalyst: Preparation and Characterization.* International Journal of Nano Dimension (IJND) 5(4) 329-335

Zaleska, A., 2008. *Doped-TiO<sub>2</sub>: A Review.* Recent Patents on Engineering 2, 157-164

Zhao, N.M., Yao, M., Li, F., Lou, F. P., 2011. *Microstructures and photocatalytic properties of Ag<sup>+</sup> and La<sup>3+</sup> surface codoped TiO<sub>2</sub> films prepared by sol-gel method.* J. Sol. Stat. Chem 184, 2770-2775