

تجزیه آلاینده ارگانوفسفره تری اتیل فسفات با استفاده از نانو فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم

پویا ارباب^۱ محسن سعیدی^۲ حسین فخرایی^۳

(دریافت ۸۹/۶/۳۱ پذیرش ۹۰/۵/۴)

چکیده

در این تحقیق تجزیه ترکیب ارگانوفسفره تری اتیل فسفات با استفاده از نانوفتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم و به کارگیری اشعه فرابنفش بررسی شد. به این منظور تأثیر پارامترهایی از قبیل غلظت آلودگی، غلظت نانوکاتالیست، pH محلول و شدت تابش فرابنفش به ترتیب در بازه‌های ۱۰ تا ۵۰ میلی گرم در لیتر، ۰ تا ۱۰۰ میلی گرم در لیتر، ۲ تا ۱۲ و ۳۰ تا ۹۰ وات بر فرایند فتوکاتالیست مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین جذب نانوفتوکاتالیست در سطوح مختلف pH، به کارگیری آب اکسیژنه به جای فتوکاتالیست و مقایسه راندمان نانو دی اکسید تیتانیوم و میکرو دی اکسید تیتانیوم بررسی گردید. نتایج حاکی از آن بود که افزایش غلظت آلودگی کاهش تجزیه را در پی دارد. افزایش نانوکاتالیست در ابتدا باعث افزایش راندمان و سپس کاهش آن می‌گردد. با دور شدن از pH خنثی، تجزیه کاهش یافته و افزایش منبع تابشی افزایش تجزیه را در بر دارد. جایگزینی فتوکاتالیست به میزان ۴۰۰ میلی گرم در لیتر با آب اکسیژنه به میزان ۲۴ میلی گرم در لیتر نیز نتیجه مشابهی به دست می‌دهد. همچنین جذب در محدوده بازی بیشتر بوده و راندمان ذرات نانو به مراتب بالاتر از ذرات میکرو بود.

واژه‌های کلیدی: تجزیه، تری اتیل فسفات، نانو فتوکاتالیست، جذب، آب اکسیژنه

Photocatalytic Degradation of Triethyl phosphate Using Nano TiO₂

Pooya Arbab¹

Mohsen Seedi²

Hossein Fakhraie³

(Received Sep. 21, 2010 Accepted July. 25, 2011)

Abstract

Nanophotocatalysts such as titanium dioxide (TiO₂) have been successfully used to degrade pollutants during the past few years. Photocatalysts have some benefits such as non toxicity, high stability, high efficiency and low cost. In this study, photocatalytic decomposition of organophosphorus compound, triethyl phosphate (TEP), in water using nano-TiO₂ powders as a catalyst has been investigated. Besides, adsorption of TEP on nano-TiO₂ in different pH levels, comparison of micro-and nano-TiO₂ efficiencies and effect of Hydrogen peroxide (H₂O₂) on TEP decomposition has been investigated. The results showed that at 30 mg/l triethyl phosphate dosage, 400 mg/l nanocatalyst, 90 watt power of radiation source, pH about 7 and 4 hours of exposure time, decomposition of over 99 percent is achieved.

Keywords: Decomposition, Triethyl Phosphate, Nanophotocatalyst, Adsorption, H₂O₂.

1. Grad. M.Sc. Student of Civil and Environmental Engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran
2. Assoc. Prof. of Water and Environmental, School of Civil Eng., Iran University of Science and Technology, Tehran (Corresponding Author) (+98 21) 77240399 m_saeedi@iust.ac.ir
3. Member of Institute Health Safety Environmental, Malek Ashtar University of Technology, Tehran

- ۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد مهندسی عمران- محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران
- ۲- دانشیار گروه آب و محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران (نویسنده مسئول) ۷۷۲۴۰۳۹۹ (۰۲۱) m_saeedi@iust.ac.ir
- ۳- کارشناس استیتو بهداشت ایمنی و محیط زیست، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

افزایش مصرف آب و آلوده‌سازی آن به دلیل رشد صنایع مختلف و تولید پسابها، منابع اولیه تأمین آب را تهدید می‌کند. این امر موجب پیدایش مواد و آلودگی‌های خاصی گردیده که در برابر فرایندهای معمول تصفیه، نظیر تجزیه زیستی مقاوم‌اند. از جمله این صنایع می‌توان به کشاورزی اشاره داشت. سموم کشاورزی که حاوی ترکیبات آلی، آروماتیک و حلقوی هستند، از جمله ترکیبات آلوده کننده و مضر برای موجودات زنده محسوب می‌شوند.

به علت استفاده بی‌رویه سموم در کشاورزی، میزان آلودگی‌های آلی آبهای سطحی و زیرزمینی در سالهای اخیر چند برابر افزایش یافته است. منابع این آلودگی را می‌توان به این صورت طبقه‌بندی نمود:

۱- استفاده سموم به‌عنوان یک عملکرد عادی کشاورزی؛

۲- آب شستشوی آلوده به سموم از مخازن و تجهیزات پاشیدن؛

۳- فاضلاب صنایع کشاورزی (تمیز کردن و شستشوی میوه‌ها و سبزی‌ها پس از برداشت محصولات)؛

۴- باقیمانده گیاهان آلوده به سموم.

تمامی این موارد نهایتاً منجر به آلوده کردن پیکره‌های آبی با سموم می‌شود [۱].

از این میان ترکیبات ارگانوفسفره، بیش از یک سوم کل حشره‌کشهای مورد استفاده در جهان را تشکیل می‌دهند [۲]. تری اتیل فسفات^۱ با فرمول شیمیایی $C_6H_{15}O_4P$ از جمله ترکیبات ساده ارگانوفسفره است. این ماده اثر مخدر دارد و در مقادیر بالا منجر به تخریب سیستم اعصاب می‌گردد. این ماده اکثراً در ساخت ماده شیمیایی آلی کیتین^۲ و در صنعت پلاستیک به‌عنوان تعویق انداز اشتعال و شکل دهنده و در دیگر صنایع به‌عنوان حلال و یا واسطه برای تولید داروها، آفت‌کشها و نیز برای تولید یک نوع جلادهنده به نام لاکر^۳ مورد استفاده قرار می‌گیرد [۳].

نتایج تجربی نشان داده که روش جدید تجزیه فتوکاتالیستی یک روش مؤثر برای تصفیه پسابهای آلوده با آلودگی‌های آلی و غیر آلی است. در این روش، فتوکاتالیست با سیستم ذره‌ای نیمه رسانا تحت تابش فرابنفش برانگیخته شده و متعاقب آن با تولید رادیکال‌های آزاد منجر به تخریب آلاینده‌های آلی می‌گردد. این فرایند به‌عنوان روشی برای رفع آلودگی‌های آبی پایدار از قبیل سمومی که پایداری شیمیایی نشان می‌دهند و در مقابل تجزیه بیولوژیکی مقاوم‌اند، توجه بسیاری از محققان را در سالهای اخیر به‌خود جذب کرده است [۱]. در تحقیقات بسیاری، از محلولهای آبی حاوی نیمه

رساناها که تحت تابش اشعه فرابنفش قرار می‌گیرند، استفاده شده تا آلودگی‌ها تجزیه گردد. این روش فواید بسیاری در مقایسه با تکنیک‌های تجزیه سنتی فاضلاب از قبیل جذب با کربن فعال، اکسیداسیون شیمیایی و تجزیه بیولوژیکی در بر دارد. برای مثال جذب از طریق کربن فعال شامل انتقال فازی آلودگی‌ها بدون تجزیه است و بنابراین مشکل آلودگی دیگری را تحمیل می‌کند. اکسیداسیون شیمیایی قادر به معدنی کردن تمام مواد آلی نیست و فقط از نقطه نظر اقتصادی برای رفع آلودگی‌ها در غلظت بالا مناسب است. برای تجزیه بیولوژیکی نیز موانع اصلی شامل: نرخ پایین واکنش، معضل دفع لجن و نیاز به کنترل دقیق pH مناسب و دما است. در این زمینه فرایندهای فتوکاتالیستی مزایای بسیاری برای رفع آلودگی‌های با غلظت پایین از آب به‌دست می‌دهد که شامل موارد زیر است: اکسیداسیون کامل آلاینده‌های آلی در ساعاتی معدود، شکل نیافتن محصولات چند سیکنه، در دسترس بودن کاتالیست‌های با فعالیت بالا، ارزان و قابلیت سازگاری با سیستم‌های راکتور با طراحی خاص و اکسید کردن آلودگی‌ها در محدوده میکروگرم در لیتر و غیره [۴].

تاکنون مواد مختلفی مانند اکسید تنگستن^۴، اکسید آهن^۵، دی سولفید مولیبدنوم^۶، سولفید کادمیم^۷، اکسید زیرکونیوم^۸، اکسید روی^۹، دی اکسید تیتانیوم^{۱۰} و کامپوزیت‌های آنها به‌عنوان فتوکاتالیست تاکنون برای تجزیه آلاینده‌های مختلف مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۵]. در این بین دی اکسید تیتانیوم به‌دلیل پایداری آن در شرایط سخت، در دسترس بودن آن از نقطه نظر تجاری، فرم‌های چند شکلی مختلف با فعالیت نوری^{۱۱} بالا، امکان پوشش نازک بر روی جسم جامد نگهدارنده و سهولت آماده‌سازی در آزمایشگاه یکی از معروف‌ترین و امیدبخش‌ترین مواد است. همچنین طیف موج جذبی این ماده با طیف خورشیدی همپوشانی دارد و طول موج کمتر از ۴۲۰ نانومتر را جذب می‌کند و بنابراین امکان استفاده از انرژی خورشیدی را به‌عنوان منبع تابشی مهیا می‌سازد [۱].

در تحقیق انجام شده توسط دونگ^{۱۲} و چانگ^{۱۳} در سال ۱۹۹۷، تجزیه فتوکاتالیستی سموم ارگانوفسفره متامیدوفس^{۱۴}، فرات^{۱۵}، مالاتیون^{۱۶}، دیازینون^{۱۷} و ای پی ان^{۱۸} با استفاده از

⁴ WO₃

⁵ Fe₂O₃

⁶ MoS₂

⁷ CdS

⁸ ZrO₂

⁹ ZnO

¹⁰ TiO₂

¹¹ Photoactivity

¹² Doong

¹³ Chang

¹⁴ Methamidophos

¹⁵ Phorate

¹⁶ Malathion

¹⁷ Diazinon

¹⁸ EPN

¹ Tri Ethly Phosphate (TEP)

² Ketene

³ Laquer

دی اکسید تیتانیوم دگوسا پی ۲۵^۱ بررسی شده که نتایج نشان می دهد افزایش شدت نور با استفاده از لامپ با بالاتر، تجزیه را افزایش داده و زمان تجزیه را از حدود ۲۵۰ دقیقه به ۱۵۰ دقیقه کاهش می دهد [۶]. در تحقیق انجام شده توسط رابیندراناتان و همکاران^۲ در سال ۲۰۰۳، تجزیه فسفامیدون^۳ با استفاده از دی اکسید تیتانیوم بررسی شده و نتایج نشان می دهد که تجزیه با کاهش pH کاهش می یابد و میزان فتوکاتالیست بهینه با تغییر مقادیر در بازه ۰/۲۵ تا ۲ گرم در لیتر، ۱/۲۵ گرم در لیتر به دست آمده است [۷]. در تحقیق انجام شده توسط کوزلوا و همکاران^۴ در سال ۲۰۰۴، اکسیداسیون دی ام ام پی^۵، تری متیل فسفات^۶، تری اتیل فسفات^۷ و دی ای پی ای^۸ با استفاده از دی اکسید تیتانیوم تیتانیوم پودری دگوسا پی ۲۵^۱ بررسی گردیده، نتایج نشان می دهد که در غلظتهای به نسبت پایین نرخ واکنش تجزیه با افزایش غلظت افزایش یافته و سپس در غلظتهای بالاتر کاهش می یابد و دی اتیل فسفات، اتیل فسفات و اسید فسفریک جزء ترکیبات غالب تجزیه تری اتیل فسفات هستند [۸].

شایان ذکر است که مطالعه مذکور تاکنون، تنها پژوهشی است که در آن تجزیه ترکیب تری اتیل فسفات از طریق فرایند فتوکاتالیستی مورد مطالعه قرار گرفته است و تنها اثر غلظت اولیه آلودگی بر روی میزان تجزیه این ترکیب بررسی شده است. در تحقیق انجام شده توسط شیفو^۹ و گنگیو^{۱۰} در سال ۲۰۰۵، اکسیداسیون دی کلرووس^{۱۱}، منوکروتفس^{۱۲}، پاراتیون^{۱۳} و فرات با استفاده از دانه های سیلیکا- دی اکسید تیتانیوم^{۱۴} به عنوان فتوکاتالیست شناور و به وسیله نور خورشید انجام شده است که در آن اندازه گیری میزان تجزیه از طریق اندازه گیری فسفات^{۱۵} تولیدی، با روش رنگ سنجی^{۱۶} انجام شده، نتایج نشان می دهد که تجزیه منوکروتفس در pH اسیدی و فرات در pH بازی مطلوب تر است [۹]. در تحقیق انجام شده توسط وو و همکاران^{۱۷} در سال ۲۰۰۹، تجزیه فتوکاتالیستی تریوفس^{۱۸} با استفاده از دی اکسید

تیتانیوم پودری دگوسا پی ۲۵^۱ صورت گرفته است و در آن همچنین بهترین بازده تجزیه در pH برابر ۸ به دست آمده است. فتوکاتالیست از ۰/۱ تا ۲ گرم در لیتر تغییر داده شده که میزان بهینه آن ۰/۵ گرم در لیتر تعیین شده است [۲]. در تحقیق انجام شده توسط رحمانی و عنایتی در سال ۱۳۸۵، تجزیه فتوکاتالیستی فنل^{۱۹} با استفاده از دی اکسید تیتانیوم و اشعه فرابنفش مطالعه شده است. طبق نتایج این مطالعه افزایش pH باعث افزایش راندمان حذف می گردد [۱۰]. در تحقیق انجام شده توسط خرسندی و همکاران در سال ۱۳۸۷، بررسی حذف مواد هیومیکی^{۲۰} با استفاده از دی اکسید تیتانیوم انجام شده است. نتایج نشان می دهد که فرایند فتوکاتالیستی در شرایط دی اکسید تیتانیوم برابر با ۰/۱ گرم در لیتر و pH برابر با ۵، از بیشترین کارایی در حذف این ترکیبات برخوردار است [۱۱].

در تحقیق انجام شده توسط قنبریان و همکاران در سال ۱۳۸۸، رنگبری ماده رنگزای راکتیو^{۲۱} با استفاده از فرایند فتوکاتالیستی و به کارگیری نانو دی اکسید تیتانیوم انجام شده و نتایج نشان داده که راندمان تجزیه با افزایش غلظت رنگ کاهش می یابد و pH محلول، پارامتری تأثیرگذار در انجام واکنش بوده و میزان دی اکسید تیتانیوم بهینه ۰/۴۵ گرم در لیتر بوده است [۱۲]. در تحقیق انجام شده توسط صمدی و همکاران در سال ۱۳۸۸، حذف سموم آفت کش ارگانوفسفره کلرپیریفوس^{۲۲} و دیازینون و سم کاربامات^{۲۳} کارباریل^{۲۴} با استفاده از آب اکسیژنه و اشعه فرابنفش مطالعه شده است. نتایج نشان می دهد که با افزایش pH و کاهش غلظت آلودگی راندمان افزایش می یابد و این فرایند در تجزیه سموم مطالعه شده موثر است [۱۳].

هدف از این تحقیق، تجزیه ترکیب ارگانوفسفره تری اتیل فسفات از طریق فرایند فتوکاتالیست، مطالعه تأثیر عوامل غلظت اولیه آلودگی، غلظت نانو ذرات تیتانیوم، شدت تابش اشعه ماوراء بنفش و pH اولیه محلول، بررسی جذب نانو دی اکسید تیتانیوم در مقادیر مختلف pH، تجزیه با استفاده از آب اکسیژنه و مقایسه اثربخشی نانو دی اکسید تیتانیوم با میکرو دی اکسید تیتانیوم بود.

۲- مواد و روشها

۲-۱- طراحی آزمایش

به منظور مطالعه تجزیه ترکیب تری اتیل فسفات با استفاده از فرایند فتوکاتالیست، چهار فاکتور تأثیرگذار غلظت اولیه آلودگی، غلظت

¹⁹ Phenol

²⁰ Humic Materials

²¹ Reactive Orange 16

²² Chlorpyrifos

²³ Carbamates

²⁴ Carbaryl

¹ Degussa P25

² Rabindranathan et al.

³ Phosphamidon

⁴ Kozlova et al.

⁵ DMMP

⁶ TMP

⁷ TEP

⁸ DEPA

⁹ Shifu

¹⁰ Gengyu

¹¹ Dichlorvos

¹² Monocrotophos

¹³ Parathion

¹⁴ TiO₂.SiO₂

¹⁵ PO₄³⁻

¹⁶ Molybdenum blue method

¹⁷ Wu et al.

¹⁸ Terbufos

نانو ذرات تیتانیوم، شدت تابش اشعه ماوراء بنفش و pH اولیه محلول انتخاب گردید که سطوح انتخابی این چهار فاکتور مطابق جدول ۱ می باشد.

جدول ۱- متغیرها و سطوح انتخابی برای بررسی تجزیه تری اتیل فسفات

ردیف	متغیرها	مقادیر
۱	غلظت اولیه تری اتیل فسفات (mg/L)	۱۰ ۳۰ ۵۰
۲	غلظت نانو کاتالیست TiO ₂ (mg/L)	۰ ۱۰۰ ۴۰۰ ۷۰۰ ۱۰۰۰
۳	pH محلول	۲ ۴ ۷ ۱۰ ۱۲
۴	شدت تابش اشعه UV (W)	۳۰ ۶۰ ۹۰

با توجه به تحقیقات مرتبگی که در این زمینه انجام شده است برای ساده سازی روند بررسی تأثیر متغیرها بر روی فرایند فتوکاتالیست، به این صورت عمل گردید که یک عامل درحالی که مابقی عوامل ثابت است، تغییر داده شد و در هر مرحله با توجه به میزان تجزیه آلودگی، چگونگی تأثیر عامل مربوطه مشخص گردید، بنابراین طی چهار مرحله روند تأثیرگذاری فاکتورهای ذکر شده در جدول ۱ مورد بررسی قرار گرفت [۲، ۶-۹].

در ادامه برای مطالعه بیشتر تأثیر pH، با توجه به این که فتوکاتالیستها به ویژه دی اکسید تیتانیوم خاصیت جذب داشته و قادراند مولکولهای آلاینده را جذب سطحی نمایند، اثر این عامل بر روی میزان جذب آلودگی توسط دی اکسید تیتانیوم بررسی شد [۱۴]. همچنین برای بررسی عملکرد آب اکسیژنه در تجزیه تری اتیل فسفات، آزمایشهایی نیز با جایگزینی آب اکسیژنه به جای دی اکسید تیتانیوم انجام گرفت و میزان معادل آن به دست آمد و در پایان، به منظور مقایسه بین عملکرد ذرات نانو فتوکاتالیست و میکروفوتوکاتالیست، در شرایط یکسان با تغییر نوع نانو به میکرو میزان تجزیه آلودگی توسط نانو دی اکسید تیتانیوم با نوع میکرو آن مقایسه گشت.

۲-۲- مواد و تجهیزات

تری اتیل فسفات مصرف شده از شرکت مرک^۱ آلمان و به صورت مایع، با درجه خلوص ۹۹/۹ درصد برای آنالیزهای دقیق آزمایشگاهی تهیه شد. آب اکسیژنه مصرفی نیز تولید شرکت مرک آلمان بود. نانو دی اکسید تیتانیوم از نوع پی ۲۵ محصول شرکت

^۱ Merck

دگوسا و میکرو دی اکسید تیتانیوم نیز محصول شرکت کارلو اربا^۲ است.

راکتور مورد استفاده در این پژوهش، توسط نگارنده ساخته شده و به صورت ناپیوسته بود به این صورت که ۶ بشر ۲۰۰ سی سی در محفظه‌ای که برای گردش آب طراحی شده، قرار گرفته و به عنوان راکتور استفاده گردید. به منظور یکنواختی محلول، به عنوان همزن از یک دستگاه تکان دهنده ساخت شرکت شیمی فن^۳ ایران استفاده شد و این مجموعه بر روی آن سوار گردید. در داخل هر بشر نیز ۲ گوی کوچک شیشه‌ای برای اختلاط بهتر انداخته شد. از ۶ لامپ ماوراء بنفش با توان ۱۵ وات از نوع UV-C ساخت شرکت فیلیپس^۴ برای ایجاد توان‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ وات استفاده شد که به صورت افقی در بالای این مجموعه نصب گردید. همچنین وجه بالا و سه وجه کناری با آینه و بدنه جلویی آن از طریق یک ورق قابل جمع شدن از جنس آلومینیوم به منظور جلوگیری از خروج نور پوشیده گردید. در پایان هر آزمایش نمونه مورد نظر برای جداسازی ذرات نانو تیتانیوم در دستگاه سانتریفوژ سپند^۵ ساخت ایران قرار گرفت و برای اندازه‌گیری میزان فسفات تولید شده بر اساس کتاب روشهای استاندارد، از معرف فسفات و دستگاه طیف سنج نوری مدل پالین تست ۷۰۰۰^۶ ساخت انگلستان استفاده شد [۱۵]. pH محلولهای ساخته شده از طریق دستگاه اندازه‌گیری pH با نام متروهم^۷ ساخت سویس قرائت گردید. دی اکسید تیتانیوم نیز از طریق ترازوی دیجیتالی شرکت سارتوریوس^۸ انگلستان توزین گردید که دقت آن تا ۴ رقم اعشار بر حسب گرم بود.

۲-۳- روش کار

در ابتدای هر آزمایش در داخل هر بشر میزان نانو تیتانیوم و یا آب اکسیژنه مورد نیاز ریخته شد. سپس محلول استوک ۱ لیتری از تری اتیل فسفات با غلظت مورد نظر تهیه شد و در حدود ۱۵ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت و در هر بشر به میزان ۱۰۰ سی سی از آن ریخته شد و پس از انجام تنظیمات pH با استفاده از باز هیدروکسید سدیم^۹ و اسید هیدرو کلریک^{۱۰} بشرها در جای خود قرار قرار گرفت. جریان سیرکوله آب برقرار و شیکر و لامپها روشن گردید. هر کدام از ۶ نمونه مربوط به یک زمان خاص پرتودهی بودند که پس از سپری شدن آن، مجموعه خاموش شده، بشر مورد

^۲ Carlo Erba

^۳ Shimifann Shaker

^۴ Philips

^۵ Sepand.T.A

^۶ Palintest (Photometer 7000)

^۷ Metrohm

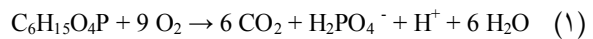
^۸ Sartorius

^۹ NaOH

^{۱۰} HCl

نظر به منظور بررسی خارج و پس از جایگزینی با بشری دیگر حاوی ۱۰۰ سی سی آب، مجموعه برای ادامه کار مجدد روشن می‌گردید. مراحل و روند کار طوری در نظر گرفته شد که در محدوده‌های بین زمان‌های پرتو دهی، بتوان بررسی نمونه خارج شده را از نظر قرائت pH، سانتریفوژ به منظور ته‌نشینی ذرات دی اکسید تیتانیوم، حل کردن معرفهای فسفات، زمان دهی برای گسترش رنگ معرف فسفات (۱۰ دقیقه) و قرائت میزان فسفات توسط دستگاه پالین تست انجام داد. همچنین برای آزمایش مربوط به جذب تری اتیل فسفات بر روی نانو دی اکسید تیتانیوم، نمونه‌های آماده شده پس از ۱/۵ ساعت اختلاط بر روی شیکر در تاریکی و انجام سانتریفوژ، برای انجام تست جی سی^۱ به منظور تعیین میزان تری اتیل فسفات ارسال شد.

واکنش مربوط به معدنی شدن تری اتیل فسفات به این صورت است [۱۶]

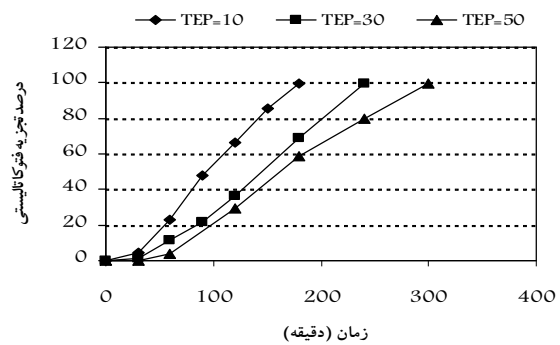


همان‌طور که ملاحظه می‌گردد تجزیه این ترکیب، تولید فسفات را در پی خواهد داشت، بنابراین میزان تجزیه را می‌توان از طریق اندازه‌گیری فسفات تولید شده و تقسیم آن بر کل فسفات معادل با ترکیب ارگانو فسفره محاسبه نمود [۹].

۳- نتایج و بحث

۳-۱- اثر غلظت اولیه آلودگی

برای بررسی اثر غلظت اولیه آلودگی، مطابق جدول ۱ سه غلظت مختلف تری اتیل فسفات با ثابت نگه داشتن دیگر پارامترها مورد آزمایش قرار گرفت. همان‌طور که شکل ۱ نشان می‌دهد، غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر زودتر و غلظت ۵۰ میلی‌گرم در لیتر دیرتر از بقیه

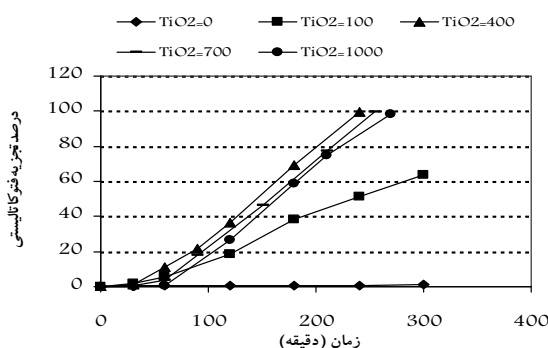


شکل ۱- اثر غلظت اولیه آلودگی بر روی میزان بازده فرایند فتوکاتالیستی (TiO₂= 400 mg/L , pH=7 , W=90)

به بازده می‌رسد، بنابراین واضح است که افزایش غلظت اولیه آلودگی افزایش در زمان پرتو دهی را در پی خواهد داشت. در غلظتهای بالا، مولکول‌های جذب شده ماده واکنش دهنده ممکن است کل سطح کاتالیست را به اشغال خود در آورد که این کمبود سطح باعث پایین آمدن نرخ تجزیه می‌گردد [۷]. همچنین حد واسط‌های تولید شده در طی فرایند نیز، بر روی سرعت ترکیبات مادر (اولیه) تأثیرگذاراند. به‌طور مثال در دو آزمایش با غلظتهای متفاوت C₁ و C₂ (C₁ بزرگ‌تر از C₂)، هنگامی که آزمایش با C₁ شروع شده و تا C₂ کاهش یابد، برخی حد واسط‌ها تشکیل می‌شوند و در پی آن به‌طور رقابتی بر روی سطح کاتالیست جذب می‌گردند. در حالی که برای آزمایش دیگر با غلظت اولیه C₂، حد واسطی در ابتدای کار وجود ندارد. حضور مواد واسط در آزمایش اول، میزان مؤثر ترکیبات مادر روی سطح کاتالیست را کاهش می‌دهد و در نتیجه به کاهش سرعت منجر می‌گردد [۱۷]. در تحقیقی که توسط کوزلوا و همکاران در سال ۲۰۰۴ بر روی تجزیه تری اتیل فسفات با استفاده از دی اکسید تیتانیوم انجام شده، این روند گزارش شده است [۸].

۳-۲- اثر میزان نانو کاتالیست

اثر میزان کاتالیست در غلظتهای ۰، ۱۰۰، ۴۰۰، ۷۰۰ و ۱۰۰۰ میلی‌گرم در لیتر بررسی گردید. با توجه به شکل ۲ و مقایسه نتایج مربوط به دو غلظت دی اکسید تیتانیوم برابر با ۰ و ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، مشخص می‌گردد که با افزایش غلظت از ۰ به ۱۰۰ راندمان تجزیه در مدت زمان ۵ ساعت از حدود ۱ درصد به حدود ۶۴ درصد افزایش می‌یابد که بیانگر مؤثر بودن نقش کاتالیست در تجزیه است و در غیاب نانو کاتالیست عملاً تجزیه‌ای رخ نمی‌دهد. همچنین افزایش در میزان نانو کاتالیست در ابتدا با افزایش بازده همراه بود، ولی ادامه این روند و افزایش بیش از حد آن نه تنها سبب افزایش بازده نمی‌گردد بلکه آن را کاهش نیز می‌دهد.



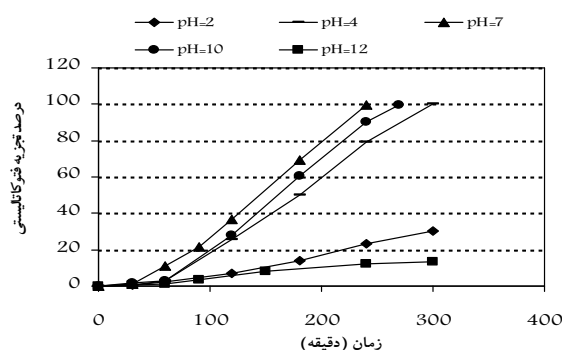
شکل ۲- اثر میزان نانو کاتالیست بر روی میزان بازده فرایند فتوکاتالیستی (TEP= 30 mg/L , pH=7 , W=90)

^۱ Gas Chromatography (GC)

علت این پدیده این است که افزایش بیش از حد کاتالیست، کدورت محیط را افزایش می‌دهد. این امر به علت کاهش نفوذ نور و افزایش پراکندگی آن، تأثیرات مثبتی که از افزایش نانو فتوکاتالیست به دست می‌آید را بی اثر کرده و در نتیجه عملکرد کلی را کاهش می‌دهد [۲]. از طرف دیگر کاهش بیش از حد میزان نانو کاتالیست هم تأثیر کاهنده بر میزان تجزیه و حذف آلودگی دارد زیرا در این صورت میزان سطوح فعال در دسترس برای جذب آلودگی موجود و متعاقب آن انجام فرایند فتوکاتالیستی، کم شده و این کاهش، افت تجزیه را در پی خواهد داشت.

۳-۳- اثر pH اولیه

نتایج تأثیر pH بر روی تجزیه تری اتیل فسفات در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با دور شدن از محدوده pH خنثی، بازده تجزیه کاهش می‌یابد به طوری که pH های ۲ و ۱۲ تجزیه پایین تری را به نسبت pH های ۴ و ۱۰ به دست می‌دهد.



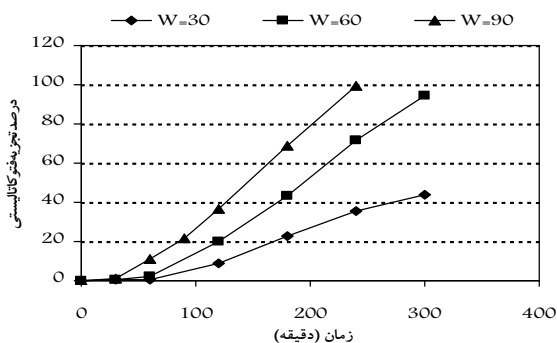
شکل ۳- اثر pH اولیه بر روی میزان بازده فرایند فتوکاتالیستی (TEP= 30 mg/L, TiO₂= 400 mg/L, W=90)

این نکته توسط بسیاری از محققان گزارش شده است که pH محیط، یک پارامتر مهم در تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی است. به این دلیل که pH با تأثیر بر روی بار سطحی نیمه رسانا، بر روی انتقال الکترون و فرایند فتوکاتالیست تأثیر گذار است [۱۸]. البته نتایج کار محققان نشان می‌دهد که تأثیرگذاری pH در ساختارهای مختلف سموم ارگانوفسفره متفاوت است [۹]. تحقیقات متعددی در ارتباط با اثر pH بر روی تجزیه آلودگی‌های مختلف انجام شده که در هر یک بسته به نوع آلودگی، pH مناسبی برای تجزیه گزارش شده است. در تحقیق وو و همکاران در سال ۲۰۰۹، بر روی تجزیه فتوکاتالیستی ترپوفس، بهترین بازده تجزیه در pH برابر ۸ گزارش شده است [۲]. در تحقیق شیفو و گنگیو در سال ۲۰۰۵، گزارش شده که تجزیه منوکروئفس در pH اسیدی و فرات در pH بازی مطلوب‌تر است و نتایج تحقیق رابیندراناتان و

همکاران در سال ۲۰۰۳، بر روی تجزیه فسفامیدون حاکی از آن است که تجزیه با کاهش pH کاهش می‌یابد [۷ و ۹]. پیش از این تحقیق، در رابطه تأثیر این عامل بر روی تجزیه تری اتیل فسفات بررسی‌ای صورت نگرفته است.

۳-۴- اثر شدت پرتودهی

به منظور بررسی اثر این پدیده، آزمایش‌هایی در ۳ توان پرتودهی ۳۰، ۶۰ و ۹۰ وات از طریق روشن نمودن تعداد معینی از لامپ‌های فرابنفش انجام شد. با توجه به شکل ۴ مشاهده می‌شود که با افزایش شدت پرتودهی از طریق افزایش دادن توان منبع، بازده تجزیه افزایش می‌یابد. یا به عبارت دیگر، نتیجه در مدت زمان کوتاه‌تری حاصل می‌شود. در مطالعه دونگ و چانگ در سال ۱۹۹۷، بر روی تجزیه فتوکاتالیستی سموم ارگانوفسفره متامیدوفس، فرات، مالاتیون، دیازینون و ای پی ان و در تحقیق رابیندراناتان و همکاران در سال ۲۰۰۳، بر روی تجزیه فسفامیدون وقوع این پدیده گزارش شده است [۶ و ۷]. این ازدیاد تجزیه به تهییج بالاتر فتوکاتالیست و متعاقب آن تشکیل بیشتر رادیکال‌های فعال مربوط می‌شود که ناشی از شدت و نفوذ بیشتر نور به محیط واکنش است و در نهایت تجزیه سریع‌تر آلاینده را در پی دارد.

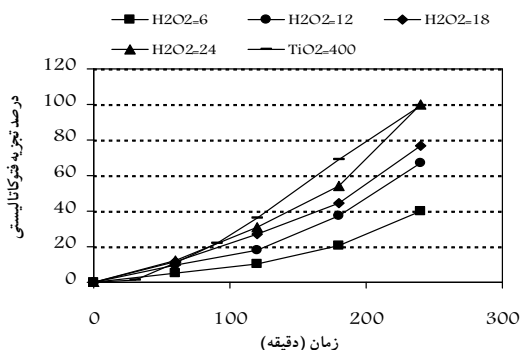


شکل ۴- اثر شدت پرتودهی بر روی میزان بازده فرایند فتوکاتالیستی (TEP= 30 mg/L, TiO₂= 400 mg/L, pH=7)

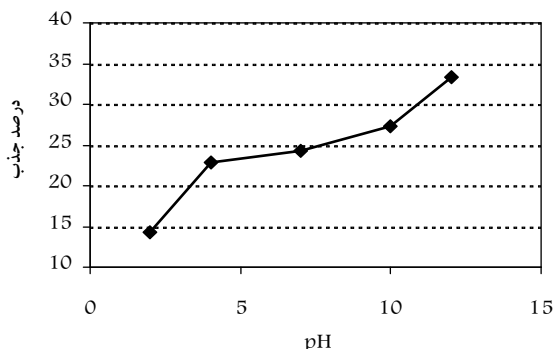
۳-۵- اثر pH بر روی میزان جذب نانو دی اکسید تیتانیوم

برای بررسی میزان جذب، نمونه‌هایی در pH های اولیه متفاوت (همانند بررسی تجزیه) ساخته شد و در تاریکی به مدت یک ساعت و نیم بر روی شیکر قرار گرفت و پس از جداسازی ذرات نانو کاتالیست، میزان تری اتیل فسفات باقیمانده در نمونه‌ها اندازه‌گیری شد و درصد جذب محاسبه گردید. نتایج این بررسی در شکل ۵ ارائه شده است.

همان‌گونه که از شکل بر می‌آید با افزایش میزان pH محیط، میزان جذب نانو دی اکسید تیتانیوم افزایش می‌یابد.



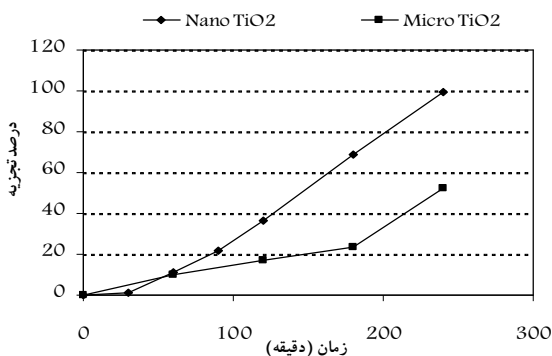
شکل ۶- نقش آب اکسیژنه در تجزیه تری اتیل فسفات (TEP= 30 mg/L , pH= 7 , W=90)



شکل ۵- اثر pH بر روی میزان جذب نانو دی اکسید تیتانیوم (TEP= 30 mg/L , TiO₂= 400 mg/L , Time=1.5 h)

اکسید کننده‌ای موجود نیست و ماده اکسید کننده صرف انجام واکنش شده است درحالی که در سیستم دی اکسید تیتانیوم پس از واکنش همچنان فتوکاتالیست در دسترس است و می‌توان با روشهایی آن را برای استفاده مجدد احیا کرد که این یکی از برتری‌های این سیستم محسوب می‌شود.

۳-۷- مقایسه نانو دی اکسید تیتانیوم و میکرو دی اکسید تیتانیوم برای مقایسه بین کارایی دو نوع کاتالیست نانو و میکرو، تحت شرایط یکسان و با به کار بردن دی اکسید تیتانیوم میکرو به جای نانو، آزمایش انجام شد. همان‌گونه که از شکل ۷ مشخص است فتوکاتالیست میکرو پس از گذشت ۴ ساعت پرتودهی به تجزیه‌ای تقریباً معادل نصف تجزیه مربوط به فتوکاتالیست نانو می‌رسد.



شکل ۷- مقایسه نانو دی اکسید تیتانیوم و میکرو دی اکسید تیتانیوم (TEP= 30 mg/L , TiO₂= 400 mg/L, pH= 7 , W=90)

آفت‌کش ارگانوفسفره کلرپیریفوس و دیازینون و سم کاربامات کارباریل گزارش داده‌اند [۱۳]. البته لازم به ذکر است که در این مورد این نکته قابل بیان است که سطح مخصوص فتوکاتالیست نانو بسیار بالاتر از نوع میکرو است و بنابراین افزایش تجزیه در حالت استفاده از نانو دی اکسید تیتانیوم به دلیل سطح مخصوص بالاتر آن

گزارش شده است که نقطه بی باری دی اکسید تیتانیوم در حدود pH بین ۶/۲ تا ۷/۵ است و در pH اسیدی سطح آن دارای بار مثبت و در pH بازی دارای بار منفی می‌گردد [۱۴، ۱۹-۲۱].

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمایش جذب و نیز راندمان تجزیه مشخص است که افزایش در جذب لزوماً افزایش در میزان تجزیه را نتیجه نمی‌دهد. همچنین نتایج کار محققان نشان می‌دهد که تأثیرگذاری پارامتر pH بسته به نوع و ساختار آلودگی‌ها، متفاوت است [۹]. شاید بتوان این‌گونه تفسیر نمود که pH اسیدی کاهش جذب و متعاقب آن کاهش تماس آلودگی با سطح کاتالیست را در پی داشته و منجر به پایین آمدن میزان تجزیه می‌گردد و در نقطه مقابل pH بازی با بالا بردن جاذبه میان مولکول‌های آلودگی و فتوکاتالیست از فروپاشی و تجزیه مولکول‌ها جلوگیری به عمل آورده و بازده فرایند را کاهش می‌دهد.

۳-۶- نقش آب اکسیژنه در تجزیه تری اتیل فسفات

در ارتباط با تجزیه ترکیب تری اتیل فسفات با استفاده از عامل اکسید کننده آب اکسیژنه به جای فتوکاتالیست، آزمایش‌هایی با شروع از مقادیر پایین آب اکسیژنه انجام گردید و در هر مرحله میزان آن افزوده شد تا تجزیه با استفاده از دی اکسید تیتانیوم حاصل شد. با توجه به شکل ۶ مشخص شد که در غلظت آب اکسیژنه برابر با ۲۴ میلی‌گرم در لیتر پس از ۴ ساعت پرتودهی، درصد تجزیه تقریباً معادلی با نانو دی اکسید تیتانیوم برابر با ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر، دست می‌آید که بیانگر این است که در این سیستم و با این شرایط، کارایی نانو دی اکسید تیتانیوم به مقدار ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر با آب اکسیژنه به میزان ۲۴ میلی‌گرم در لیتر برابری می‌کند. بنابراین مشخص می‌گردد که سیستم آب اکسیژنه و اشعه فرابنفش نیز در تجزیه تری اتیل فسفات موثر است همچنان‌که صمدی و همکاران در سال ۱۳۸۸، از مؤثر بودن این سیستم در حذف سموم در سیستم آب اکسیژنه، پس از انجام واکنش، دیگر عامل

بوده که باعث تماس بیشتر بین آلودگی و فتوکاتالیست شده و افزایش تجزیه را در پی دارد، همچنان که لی و وو در سال ۲۰۰۵ وقوع این اثر را بر روی تجزیه ترکیب ارگانوفسفره پاراتیون متیل^۱ گزارش داده اند [۲۲].

۴- نتیجه گیری

با توجه به نتایج آزمایش‌ها مشخص گردید که افزایش نانوکاتالیست در ابتدا باعث افزایش راندمان و سپس کاهش آن می‌گردد. با دور شدن از pH خنثی تجزیه کاهش می‌یابد و افزایش توان منبع تابشی، افزایش تجزیه را به دنبال دارد. جایگزینی فتوکاتالیست به میزان ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر با آب اکسیژنه به میزان

۲۴ میلی‌گرم در لیتر نتیجه مشابهی به دست می‌دهد. فرایند فتوکاتالیست در تجزیه ترکیب تری اتیل فسفات مؤثر بوده و در شرایط غلظت اولیه تری اتیل فسفات برابر با ۳۰ میلی‌گرم در لیتر، میزان نانوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم برابر ۴۰۰ میلی‌گرم در لیتر، pH خنثی و توان منبع تابش برابر با ۹۰ وات، پس از گذشت ۴ ساعت، تجزیه بالغ بر ۹۹ درصد به دست می‌آید. جذب دی اکسید تیتانیوم در pH بازی بیشتر است البته این به معنی درصد تجزیه بیشتر نیست و همان طور که در مورد تری اتیل فسفات دیده شد، بالاترین میزان تجزیه در محدوده pH طبیعی به دست می‌آید. همچنین سائز ذرات فتوکاتالیست در راندمان تجزیه تأثیرگذار است و کوچک شدن اندازه، افزایش سطح و متقابلاً افزایش تجزیه را به دنبال دارد.

¹ Parathion-methyl

۵- مراجع

- 1- Devipriya, S., and Yesodharan, S. (2005). "Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 86(3), 309-348.
- 2- Wu, R. J., Chen, C. C., Chen, M. H., and Lu, C. S. (2009). "Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: Parameter study and reaction pathways." *J. of Hazardous Materials*, 162(2-3), 945-953.
- 3- OECD SIDS. (2008). *Triethyl phosphate*, UNEP Pub., Paris.
- 4- Konstaninou, I.K., and Albanis, T.A. (2003). "Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways." *Applied Catalysis B: Environmental*, 42(4), 319-335.
- 5- Kabra, K., Chaudhary, R., and Sawhney, R.L. (2004). "Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, 7683-8696.
- 6- Doong, R.A., and Chang, W.H. (1997). "Photoassisted titanium dioxide mediated degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide." *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 107 (1-3), 239-244.
- 7- Rabindranathan, S., Devipriya, S., and Yesodharan, S. (2003). "Photocatalytic degradation of phosphamidon on semiconductor oxides." *J. of Hazardous Materials*, 102 (2-3), 217-229.
- 8- Kozlova, E.A., Smirniotis, P.G., and Vorontsov, A.V. (2004). "Comparative study on photocatalytic oxidation of four organophosphorus simulants of chemical warfare agents in aqueous suspension of titanium dioxide." *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162 (2-3), 503-511.
- 9- Shifu, C., and Gengyu, C. (2005) "Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst $TiO_2 \cdot SiO_2$ /beads by sunlight." *Solar Energy*, 79 (1), 1-9.
- 10- Rahmani, A., and Enayati Movafegh, A. (2006). "Investigation of photo catalytic degradation of phenol through UV/ TiO_2 Process." *J. of Water and Wastewater*, 58, 32-37. (In Persian)
- 11- Khorsandi, H., Bina, B., and Amin, M.M. (2009). "Removal of humic substances from water by advanced oxidation process using UV/ TiO_2 photo catalytic technology." *J. of Water and Wastewater*, 68, 25-32. (In Persian)

- 12- Ghanbarian, M., Mahvi, A.H., Nabizadeh, R., and Saeedniya, S. (2009). "A pilot study of RO16 discoloration and mineralization in textile effluent using the nanophotocatalytic process." *J. of Water and Wastewater*, 69, 45-51. (In Persian)
- 13- Samadi, M. T., Khodadadi, M., Rahmani, A., Allahresani, A., and Saghi, M. H. (2010). "Comparison of the efficiency of simultaneous application of UV/O₃ for the removal of organophosphorus and carbamat pesticides in aqueous solution." *J. of Water and Wastewater*, 73, 69-75. (In Persian)
- 14- Xu, X.-R., Li, H.-B., and Gu, J.-D. (2006). "Simultaneous decontamination of hexavalent chromium and methyl tert-butyl ether by UV/TiO₂ process." *Chemosphere*, 63(2), 254-260.
- 15- Clesceri, L.S., Greenberg, A.E., and Eaton, A.D. (1998). *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 20th Ed. American Public Health Association, Washington, D.C.
- 16- Herrmann, J. M., and Guillard, C. (2000). "Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters." *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIC - Chemistry*, 3 (6), 417-422.
- 17- Chen, D., and Rey, A.K. (1999) "Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂." *Applied Catalysis B: Environmental*, 23 (2-3), 143-157.
- 18- Lu, M. C., Roam, G. D, Chen, J. N, and Huang, C.P. (1993). "Factors affecting the photocatalytic degradation of dichlorvos over titanium dioxide supported on glass." *J. of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 76 (1-2), 103-110.
- 19- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W.Y., and Bahnemann, D.W. (1995). "Environmental applications of semiconductor photocatalysis." *Chem. Rev.*, 95(1), 69-96.
- 20- Ku, Y., and Jung, I.L. (2001). "Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide." *Water Res.*, 35(1), 135-142.
- 21- Wang, X.L., Pehkonen, S.O., and Ray, A.K. (2004). "Removal of aqueous Cr (VI) by a combination of photocatalytic reduction and coprecipitation." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43(7), 1665-1672.
- 22- Li, L., Wu, Q. Y., Guo, Y. H., and Hu, C. W. (2005). "Nanosize and bimodal porous polyoxotungstate-anatase TiO₂ composites: Preparation and photocatalytic degradation of organophosphorus pesticide using visible-light excitation." *Microporous and Mesoporous Materials*, 87(1), 1-9.