Journal of Health

Vol. 9, No. 1, Spring 2018, Pages 87-99

Investigation of Malathion Removal from Aqueous Solutions by Photocatalytic Process Combined with Persulfate and Hydrogen Peroxide

Shokoohi R[1], Ahmadi S*[2], Samadi M.T[3], Seid Mohammadi A[1], Vanaei Tabar M[2]

1. Associate Professor of Environmental Health. Department of Health. Health Sciences Research Center, Hamadan University of Medical Sciences
2. M.Sc. Student Environmental Health, Department of Health, Hamadan University of Medical Sciences
3. Professor of Environmental Health. Department of Health. Health Sciences Research Center, Hamadan University of Medical Sciences

**** Corresponding author.*** Tel: +989180123750, Fax: +988138380509, E-mail: Sattarahmadi66@gmail.com

Received: Jun 26, 2016 Accepted: Oct 1, 2016

ABSTRACT

Background & objectives: Malathion known as one of the most used organophosphates, with contact, digestive, fumigants and non-systemic properties has detrimental effects on ones nervous system. Recently use of photocatalyctic processes has grown widely because of its desirable ability to remove organic pollutants. In this study efficiency of photocatalytic process with persulfate and hydrogen peroxide for the removal of malathion was studied.

Methods: this study was carried out in laboratory scale and in batch flow reactors of steel which the low-pressure mercury vapor lamps of 55 watts was placed in it. The influence of parameters such as pH(3-9), H_2O_2(1-8Mm/l), perslfate dose(0.01-0.05 gr/l), and malathion (1-60 mg/l) was investigated. The malathion concentration in solution has been determined with the HPLC.

Results: the results of this study showed that the discussed process has high efficiency in compare with other done studies, so that in optimum conditions – pH=3, concentration of persulfate 0.03 gr, consumed hydrogen peroxide 3mM and initial concentration of malathion 30mg/l – this process after 30 and 60 minutes, removed respectively 99.94% of malathion and 88.31% of COD.

Conclusion: photocatalytic process with persulfate and hydrogen peroxide as one of the advanced oxidation process alternatives has a high potential in reducing pollution load of different industries, including manufacture of pesticides and can be effective as a method for wastewater treatment and reduce the environmental problems.

Keywords: Photocatalytic Process; Persulfate; Hydrogen Peroxide; Malathion; Aqueous Solutions.

بررسی کارایی فرایند فتوکاتالیستی توام با پرسولفات و پراکسید هیدروژن در حذف مالاتیون از محیط‌های آبی

رضا شکوهی[۱]، ستار احمدی[۲]*، محمد تقی صمدی[۳]، عبدالمطلب صیدمحمدی[۱]، محمد ونائی تبار[۲]

۱. دانشیار گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۲. دانشجوی دوره کارشناسی ارشد،گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت،دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
۳. استاد گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران
* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۸۰۱۲۳۷۵۰ فکس: ۰۸۱ ۳۸۳۸۰۵۰۹ ایمیل: sattarahmadi66@gmail.com

چکیده

زمینه و هدف: مالاتیون بعنوان یکی از پرمصرف ترین سموم ارگانوفسفره، با خاصیت تماسی، گوارشی، تدخینی و غیرسیستمیک، اثرات مخربی بر روی سیستم عصبی انسان می‌گذارد. اخیراً استفاده از فرایندهای فتوکاتالیستی بدلیل توانایی مطلوب در حذف آلاینده های آلی، بطور گسترده ای افزایش یافته است. در این مطالعه کارایی فرایند فتوکاتالیستی توام با پرسولفات و پراکسید هیدروژن در حذف سم مالاتیون بررسی گردید.

روش کار: این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی و در راکتوری با جریان ناپیوسته از جنس استیل که داخل آن لامپ بخار جیوه کم فشار ۵۵ وات قرار داده شده بود، انجام گرفت. متغیرهای pH (۳-۹)، پرسولفات (۰/۰۵-۰/۰۱gr/l)، پراکسیدهیدروژن (۱-۸ mM/l) و مالاتیون (۱-۶۰ mg/l) بعنوان پارامترهای موثر بر فرایند، بررسی شدند. غلظت مالاتیون بوسیله دستگاه HPLC، با روش ارائه شده در کتاب استاندارد متد اندازه گیری شد.

یافته ها: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد که فرایند مورد نظر در مقایسه با تحقیقات انجام گرفته دارای کارایی بالایی می باشد، بطوریکه در شرایط بهینه pH= ۳، پرسولفات۰/۰۳ gr/l، پراکسید هیدروژن مصرفی ۳ mM و غلظت اولیه mg/l ۳۰ مالاتیون، این فرایند در مدت زمان ۳۰ و ۶۰ دقیقه به ترتیب ۹۹/۹٤ درصد از مالاتیون و ۸۸/۳۱ درصد از COD محلول مورد نظر را حذف نمود.

نتیجه گیری: فرایند فتوکاتالیستی توام با پرسولفات و پراکسید هیدروژن بعنوان یکی از گزینه های فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته قابلیت بالایی در کاهش بار آلودگی صنایع مختلف از جمله صنایع تولید سموم و... را داشته و می توان از آن بعنوان روشی کارامد جهت تصفیه فاضلاب صنایع و کاهش مشکلات زیست محیطی استفاده کرد.

واژه های کلیدی: فرایندهای فتوکاتالیستی، پرسولفات، پراکسیدهیدروژن، مالاتیون، محلول های آبی

دریافت: ۹۵/٤/۶ **پذیرش:** ۹۵/۷/۱۰

مقدمه

آلودگی‌ها، از مهمترین مشکلات جهان امروزی محسوب می‌شوند که روز به روز در حال افزایش بوده و محیط اطراف ما را در بر گرفته و در حال تماس با آن هستند. یکی از این مشکلات آلودگی محیط‌های آبی است که بخاطر فعالیت‌های انسان همیشه در معرض آلوده شدن قرار دارند (۱). در حال حاضر، مشکلات محیطی که در رابطه با آفت کش‌ها در حوضه کشاورزی و در رابطه با فاضلاب ناشی از آن تولید می‌شود، در حال تبدیل شدن به مشکل اصلی و شدید در کشورهای در حال توسعه می‌باشند (۲). سموم ارگانوفسفره که بطور گسترده در کشاورزی و بهداشت عمومی استفاده می‌شوند، حدود ۵۰ درصد از سموم مصرفی در جهان را به

اختصاص می‌دهند (۳). از جمله سموم ارگانوفسفره می‌توان به مالاتیون اشاره کرد، مالاتیون[1] به عنوان یک سم ارگانوفسفره که قابلیت حل شدن در آب را دارد، با هدف مبارزه با طیف وسیعی از آفت‌ها بطور گسترده در کشاورزی مورد استفاده می‌گیرد. این سم بطور شدید برای ارگانیسم‌های آبزی، دوزیستان ، مهره داران و حتی برای انسان نیز شدیداً خطرناک محسوب می‌شود (٤).

علاوه بر آن مالاتیون در بافت‌های ماهی‌ها تجمع کرده و باعث آسیب به DNA و بروز مشکلات ژنتیکی می‌شود و همچنین برای حشرات مفید مانند زنبورعسل و... بسیار سمی محسوب می‌گردد (۱). از آنجایی که آفت‌کش‌ها از راه‌های مختلفی مانند فعالیت‌های انسانی، کشاورزی و صنعتی وارد محیط زیست و آب می‌شوند، EPA و FDA قوانین سخت‌گیرانه ای برای کنترل میزان سموم و بخصوص سم مالاتیون در محیط وضع کرده و بطور گسترده ای ورود آن به محیط زیست را مورد کنترل و پایش قرار می‌دهند (۶،۵). بنابراین جهت جلوگیری از ورود این مواد به محیط باید روش‌های مناسب با هزینه کم و سازگار با محیط زیست به کار برده شود. روش‌ها و تکنیک‌های مختلفی برای حذف یا کاهش سموم ارگانوفسفره مورد استفاده قرار گرفته که از این روش‌ها و تکنیک‌ها می‌توان به جذب (۷)، فرایندهای الکترو شیمیایی و الکتروکواگولاسیون (۸و۹)، نانوفیلتراسیون (۱۰)، تجزیه زیستی (۱۱) و... اشاره کرد. استفاده از تکنولوژی‌هایی مانند اکسیداسیون پیشرفته در تصفیه آب و فاضلاب دارای مزایای زیادی می‌باشد. از جمله این مزایا می‌توان به واکنش سریع، تولید لجن کمتر، طیف گسترده برای انواع آلاینده‌های مختلف در محیط‌های آبی، معدنی‌سازی اکثر ترکیبات آلی موجود در این محیط‌ها و... اشاره نمود (۱۲). فتولیز با کمک UV در دهه اخیر بطور موثری برای حذف ترکیبات ارگانوفسفره مورد استفاده قرار گرفته است که باعث آشکارشدن سینتیک‌های مختلف، مکانیسم‌ها و همچنین تولیدات جانبی ناشی از تجزیه این ترکیبات شده است (۱۳).

استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل ترکیب منابع و موادی با پتانسیل اکسیداسیون بسیار بالا مانند H_2O_2، O_3، اشعه UV و استفاده از کاتالیست‌هایی مانند (Fe^{2+},Fe^{3+},TiO_2) است، هدف از این فرایندها تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل می‌باشد که رادیکال هیدروکسیل با مواد آلی و غیرآلی موجود در آب بصورت غیرانتخابی واکنش نشان می‌دهد (۱٤و۱۵). رادیکال‌های موجود در فرایند AOP معمولاً شامل رادیکال‌های هیدروکسیل OH° و رادیکال‌های سولفاتذ($SO^{\circ}_4^-$) می‌باشند(۱۶) که اولی می‌تواند از ترکیب هیدروژن پراکسید به همراه ازن، با کاتالیست‌هایUV یا تابش‌های مرئی ایجاد شود و رادیکال‌های پرسولفات نیز می‌توانند از تجزیه پرسولفات و مشتقات آن مانند پروکسی دی سولفات و پروکسی مونوسولفات به همراه گرما، در حضور فلزاتی مانند مس و آهن دو ظرفیتی، فرآیندهای فتوشیمیایی و تابش‌های UV/Visible ایجاد شوند (۱۷).

هدف از این تحقیق بررسی حذف آفت کش مالاتیون با استفاده از اشعه UV در حضور پرسولفات و پراکسید هیدروژن و مقایسه کارایی هرکدام از این عوامل میباشد. در این مطالعه تاثیراتpH، دوز پرسولفات و پراکسید هیدروژن و غلظت‌های مختلف سم در زمان‌های مختلف جهت بررسی کارایی فرایند مورد بررسی قرار گرفت.

روش کار

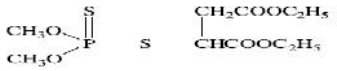
این مطالعه که از نوع مطالعات تجربی می‌باشد در آزمایشگاه شیمی آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان انجام شد. مشخصات فیزیکی و شیمیایی سم مالاتیون مورد مطالعه که با

[1] O,O-dimethyl Thiopho- 14 Sphate of Diethyl Mercaptosuccinate

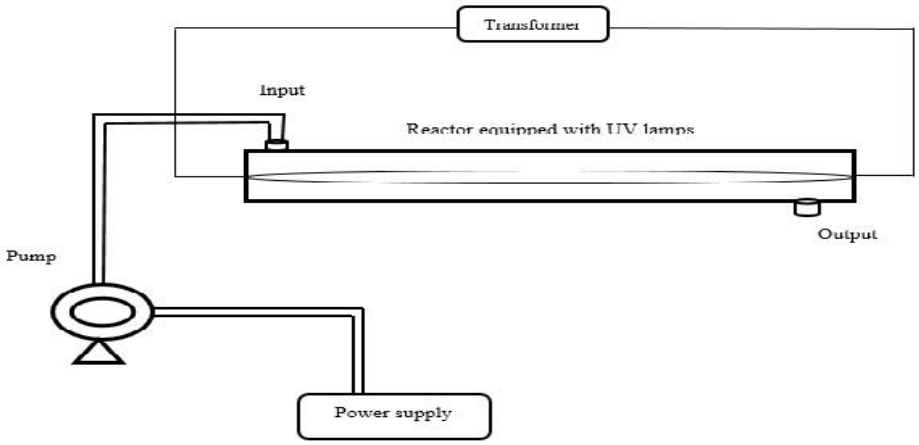
خلوص ۹۶٪ از نمایندگی سیگما آلدریچ در ایران خریداری شد، در جدول ۱ نشان داده شده است. محلول‌های مصرف شده برای استخراج و تغلیظ سم مالاتیون که همگی HPLC grade بوده شامل محلول‌های متانول، اتیل استات، استونیتریل و همچنین سدیم پرسولفات سدیم و پراکسید هیدروژن ۳۰٪ از نمایندگی شرکت مرک در کشور خریداری شد. برای تنظیم pH از اسید سولفوریک H_2SO_4 و هیدروکسید سدیم NaOH ۰/۱ مولار استفاده شد. جهت اندازه‌گیری pH از دستگاه pH متر مدل Selecta LaG استفاده گردید.

در تهیه تمامی محلول‌ها از آب مقطر استفاده و آزمایش در شرایط آزمایشگاهی انجام گردید. محلول سم مالاتیون و سایر محلول‌ها بصورت روزانه تهیه شده و مورد استفاده قرار گرفت. همچنین با استفاده از محلول سم مالاتیون پس از تهیه محلول سم مالاتیون (۱۰۰۰ppm) ساخته شد و محلول‌های مورد نظر از این محلول مادر ساخته شدند.

جدول ۱. مشخصات فیزیکی و شیمیایی سم مالاتیون

مشخصات فیزیکی	مقدار	مشخصات شیمیایی	
شکل طبیعی	مایع کهربایی	ساختار شیمیایی	
دمای ذوب	۲/۸۵°C	ترکیب شیمیایی	$C_{10}H_{19}O_6PS_2$
نقطه جوش	۱۵۶-۱۵۷°C	وزن مولکولی	۳۳۰/۳۶ g mol $^{-1}$
فشار بخار	۱۳۰°C (4*10^{-5} mm Hg)	نیمه عمر در خاک	۲٤ ساعت تا ۶ روز
گرانروی مخصوص	۱/۲۳ (۲۵°C)	نیمه عمر در آب	۱/۵ روز تا ۲۱ هفته

راکتور مورد استفاده در این تحقیق بصورت ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی مورد استفاده قرار گرفت. همانگونه که در شکل ۱ مشاهده می‌گردد شکل این راکتور بصورت سیلندر استوانه ای می‌باشد که جنس آن از استیل ضدزنگ می‌باشد. حجم راکتورLit ۲/۵، طول آن ۹۲cm و قطر آن۷/۶ cm می‌باشد که منبع تغذیه آن یک ترانسفورماتور ۱۰-۲٤۰ ولتی می‌باشد. در این راکتور از یک لامپ بخار جیوه کم فشار ۵۵ وات با طول۹۰/۹ cm، قطر ۲/۶ cm و فرکانسHz ۵۰-۶۰ برای تولید پرتو فرابنفش با حداکثر طول موج۲۵۳/۷ nm ساخت شرکت فیلیپس کشور هلند استفاده شد. این لامپ در داخل پوشش کوارتزی شفاف به قطر۳ cm بصورت مرکزی در امتداد راکتور قرار دارد.



شکل ۱. شکل شماتیک راکتور UV

برای اندازه گیری میزان سم باقیمانده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) مجهز به آشکارساز UV-VS و اتوسمپلر استفاده گردید. ستون مورد استفاده برای جداسازی این ترکیبات اکتادسیل سیلیکاژل C_{18} ساخت کمپانی Water آمریکا به طول۲۵ mm و قطر۴/۶ mm در دمای ۳۰°C می باشد. سرعت جریان فاز متحرک۱ mm/min و فاز متحرک مورد استفاده متانول و آب با نسبت‌های (۷۰:۳۰) بود.طول موج مورد استفاده جهت آشکارسازی این ترکیبات۲۳۰ nm و حجم تزریق نیز ۲۰ µl می‌باشد(۱۵). r^2 حاصل از رگرسیون خطی نمونه‌های استاندارد برای سم مالاتیون ۰/۹۹۸۵ بدست آمد.

در این مطالعه جهت استخراج سم مالاتیون از روش فاز جامد استفاده گردید. برای این کار از کارتریج ۲۰۰ میلی گرمی C18 استفاده شد. در این روش به ترتیب ۳ ml اتیل استات، ۳ ml متانول و ۵ ml آب مقطر از کارتریج عبور داده شد. سپس ۱۰ ml از نمونه را از آن عبور داده و جهت جداسازی و استخراج باقیمانده سم ۵ ml اتیل استات را از آن عبور داده و توسط روتاری تبخیر در دمای ۴۵°C خشک شد. پس از آن دوباره ۲۰۰µl اتیل استات به محلول خشک شده اضافه شد تا آن را در خود حل نماید. پس از آن، نمونه جهت قرائت به دستگاه تزریق شد (۱۵).

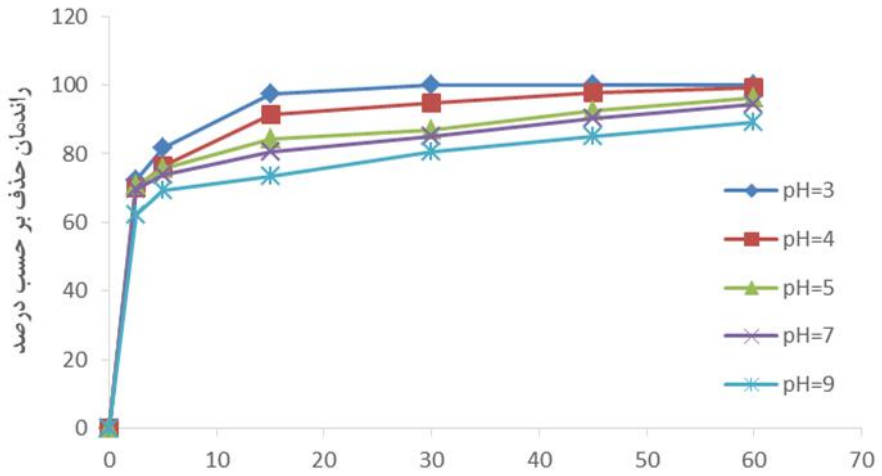
مطالعه حاضر در شرایط آزمایشگاهی و در دمای اتاق و در طی ۵ مرحله انجام گردید که به ترتیب pH در محدوده (۹-۷-۵-۳)، و به دنبال آن مقدار بهینه پرسولفات مصرفی (۰/۰۵ gr/l-۰/۰۴-۰/۰۳-۰/۰۲-۰/۰۱) و پراکسید هیدروژن مصرفی بین ۸ mM/l-۵-۳-۱ بعنوان اکسیدکننده مشخص گردید و در نهایت اثر غلظت‌های مختلف مالاتیون ورودی در شرایط بهینه به دست آمده مورد آزمایش قرار گرفت. نمونه‌های مورد آزمایش با غلظت‌های مختلف سم مالاتیون (۶۰mg/l-۳۰-۱۵-۱۰-۵-۱) از محلول مادر با غلظت ۱۰۰۰ppm تهیه گردید. پس از تهیه محلول مورد نظر با غلظت‌های مختلف آلاینده و ماده اکسیدکننده، محلول مورد نظر داخل راکتور ریخته شده و در حین انجام واکنش در زمان‌های مختلف (۶۰-۴۵-۳۰-۱۵-۵-۲/۵ دقیقه) نمونه‌برداری انجام شد. پس از نمونه‌برداری، باقیمانده سموم از نمونه‌های مورد نظر استخراج شده و به دستگاه HPLC جهت قرائت، تزریق گردید.

یافته‌ها

در این مطالعه میزان تاثیر عوامل مختلف، از جمله تغییرات pH، میزان H_2O_2، غلظت سم مالاتیون و دوزهای مختلف $S_2O_8^{2-}$، تاثیر UV و همچنین تاثیر تک تک موارد بصورت جداگانه در زمان‌های مختلف در تجزیه سم مالاتیون مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در زیر ارائه شده است.

تاثیر تغییرات pH

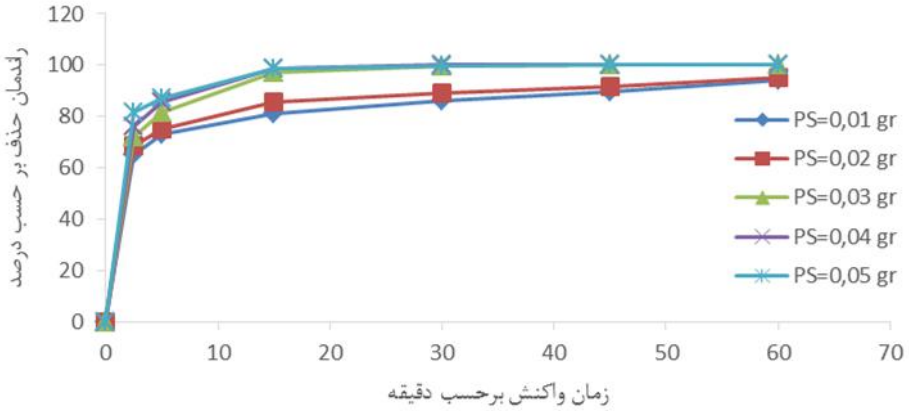
در این مرحله تاثیر تغییرات pH اولیه (۳-۴-۵-۷-۹) بر روی واکنش، با ثابت گرفتن متغیرهای دیگر مورد بررسی قرار گرفت. در نمودار ۱ تاثیر pHهای مختلف بر فرایند تجزیه مالاتیون نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود بیشترین میزان حذف در pH=۳ صورت پذیرفته است و با افزایش pH میزان حذف کاهش می‌یابد. بنابراین pH=۳ بعنوان pH بهینه برای ادامه مراحل انتخاب گردید. درصد حذف سم مالاتیون از ۹۹/۹۴ درصد در pH=۳ به ترتیب ۹۴/۸۷، ۸۶/۹، ۸۵/۰۴ درصد و در نهایت به ۸۰/۶۳ درصد در pHهای ۴ و ۵ و ۷ و ۹ کاهش می‌یابد.



نمودار ۱. بررسی تاثیر تغییرات pH محیط در میزان حذف مالاتیون طی فرایند فتوکاتالیستی (غلظت مالاتیون =۵۰ mg/L، پرسولفات سدیم ۰/۰۳ gr/L، هیدروژن پراکسید mM/L =۳)

تعیین تاثیر دوز پرسولفات مصرفی

در این مرحله از مطالعه، تاثیر غلظت اکسیدکننده در تجزیه فتوکاتالیستی مالاتیون در غلظت‌های مختلف پرسولفات مورد آزمایش قرار گرفت. غلظت‌های مختلف آنیون پرسولفات در محدوده ۰/۰۱ تا ۰/۰۵ میلی گرم بر لیتر در شرایطی که سایر موارد ثابت در نظر گرفته شدند (غلظت اولیه سم مالاتیون ۳۰mg/l، پراکسیدهیدروژن ۳mM و pH= ۳) بررسی شد که نتایج حاصل از این مرحله از مطالعات در نمودار۲ ارائه شده است. همانطور که در نمودار مشاهده میشود با افزایش پرسولفات میزان حذف نیز افزایش می‌یابد و در مدت زمان ۳۰ دقیقه از ۸۶/۲۷ درصد در دوز ۰/۰۱ mg/l به ۹۹/۹۷ درصد در دوز ۰/۰۵mg/l از پرسولفات افزایش می‌یابد. با توجه به موارد فوق دوز ۰/۰۳ mg/l پرسولفات به عنوان مقدار بهینه برای انجام مراحل بعد در نظر گرفته شد.

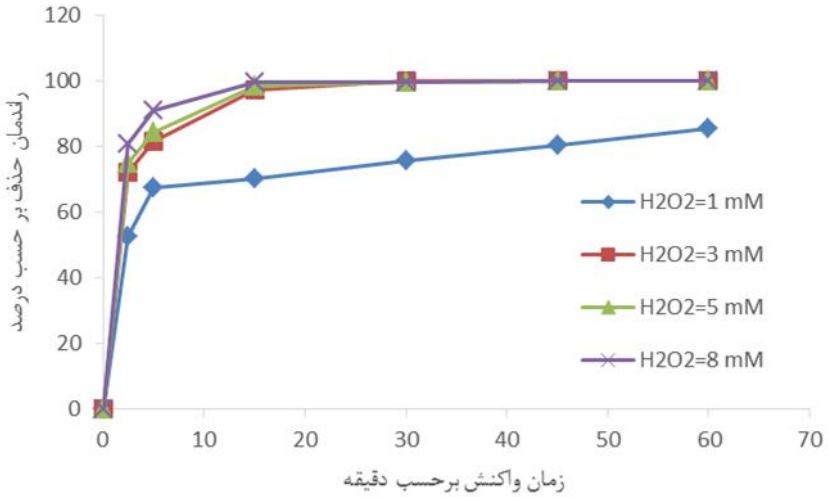


نمودار ۲. بررسی تاثیر تغییرات دوز پرسولفات مصرفی در حذف مالاتیون طی فرایند فتوکاتالیستی (غلظت مالاتیون، هیدروژن پراکسید mM/L ۳،pH=۳ =۵۰mg/L)

تاثیر تغییرات غلظت پراکسید هیدروژن

در این مرحله با ثابت گرفتن شرایط دیگر تاثیر مقادیر مختلف پراکسید هیدروژن بر کارایی فرایند در زمان‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. همانطور که در نمودار ۳ مشاهده می‌شود با افزایش میزان پراکسید هیدروژن، راندمان حذف نیز افزایش

می‌یابد و راندمان حذف در مدت زمان ۳۰ دقیقه از ۷۵/۷۲ درصد در غلظت ۱ mM/l به ترتیب به ۹۹/۷٤، ۹۹/۹٤ و ۱۰۰ درصد در غلظت‌های ۳، ۵ و ۸ mM/l می‌رسد. دلیل این افزایش راندمان را می‌توان در افزایش رادیکال‌های OH° همزمان با زیادتر کردن پراکسید هیدروژن در محیط توضیح داد. در این مرحله نیز به دلیل اینکه از غلظت ۳mM/l راندمان تقریباً با غلظت‌های بالای پراکسید هیدروژن برابر است، بعنوان غلظت بهینه در نظر گرفته شد.



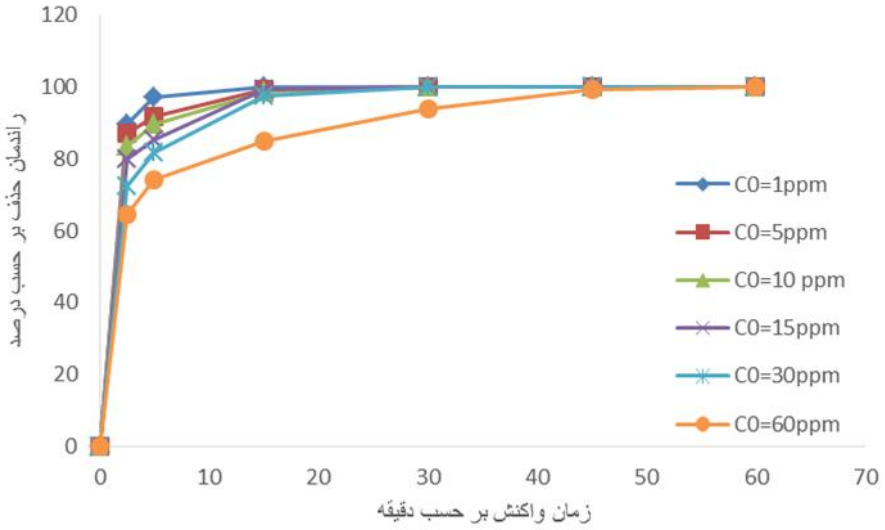
نمودار ۳. بررسی تاثیر تغییرات مقدار پراکسید هیدروژن مصرفی در حذف مالاتیون طی فرایند فتوکاتالیستی

(pH=۰،۳/۰۳ gr/L غلظت مالاتیون، پرسولفات سدیم=۵۰mg/L)

تاثیر تغییرات غلظت اولیه سم مالاتیون

از جمله موارد مهم و تاثیرگذار بر روی هر واکنش می‌توان از غلظت آلاینده و مواد موجود در آن واکنش می‌باشد. هدف از این بخش از مطالعه حاضر، بررسی تاثیر غلظت اولیه سم مالاتیون در تجزیه فتوکاتالیستی می‌باشد. به همین دلیل و جهت تعیین تاثیر غلظت مالاتیون بر روی فرآیند، دامنه غلظت ۱-۶۰mg/l مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، غلظت‌های اولیه ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ میلی‌گرم بر لیتر بعنوان غلظت‌های اولیه تهیه و در بهترین ناحیه تاثیر pH و غلظت بهینه به دست آمده پرسولفات و پراکسید هیدروژن در مرحله قبل، مورد آزمایش قرار گرفت که نتیجه حاصل از آن در نمودار ٤ آورده شده است. همانطور که در نمودار نیز مشاهده می‌شود با افزایش غلظت سم مالاتیون راندمان حذف کاهش می‌یابد و به ترتیب از راندمان حذف در مدت زمان ۳۰ دقیقه ۱۰۰، ۱۰۰، ۱۰۰،۱۰۰، ۹۹/۹٤ و ۹٤/۰٤ درصد در غلظت‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۰ و ۶۰ میلی گرم در لیتر به دست می‌آید.

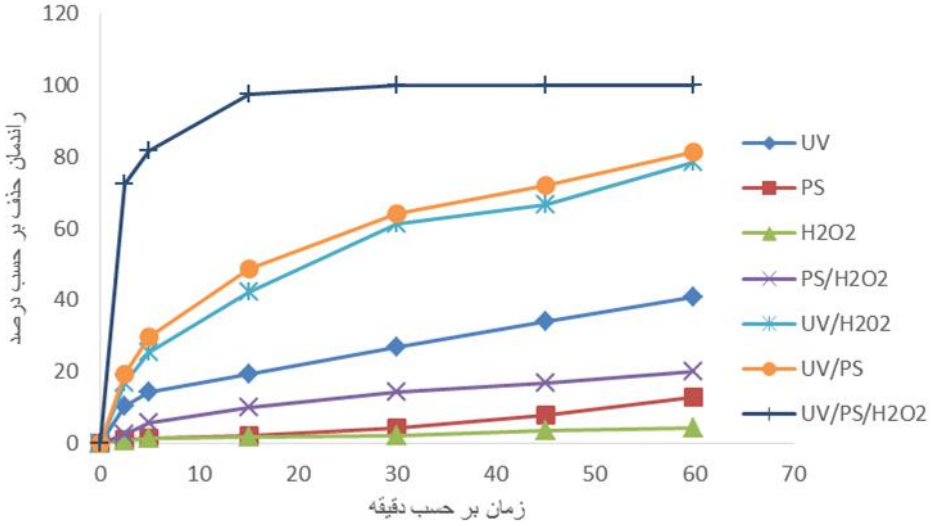
مطابق با نتایج حاصل از نمودار ٤، بهترین راندمان در غلظت ۱ mg/l از سم مالاتیون اتفاق می‌افتد که در مدت زمان ۱۵ دقیقه بطور کامل طی واکنش فتوکاتالیستی حذف می‌شود. کاهش راندمان با افزایش غلظت آلاینده، به دلیل کاهش رادیکال‌های OH می‌باشد (٤).



نمودار ٤. بررسی تاثیر تغییرات غلظت سم مالاتیون در کارایی فرایند (pH=۳، پرسولفات سدیم gr/L ۰/۰۳، هیدروژن پراکسید mM/L =۳)

مقایسه حذف مالاتیون بوسیله فرایندهای مختلف

پس از بدست آوردن شرایط بهینه در مراحل قبل، به بررسی تاثیر هریک از اکسیدکننده‌ها به تنهایی و یا با هم در طی۷ فرایند مختلف جهت حذف سم مالاتیون پرداخته شد که نتیجه آن در نمودار ۵ نشان داده شده است. با توجه به نتایج بدست آمده مرحله قبل دوز پرسولفات gr/l ۰/۰۳، mM ۳ پراکسید هیدروژن، طول موج UV= ۲۵٤ nm برای حذف ۳۰mg/l از سم مالاتیون مورد استفاده قرار گرفت. همانطور که در نمودار مشاهده می‌شود، کارایی فرایندهای H_2O_2، $S_2O_8^{2-}$ و $S_2O_8^{2-}/H_2O_2$ بسیار پایین می‌باشد؛ بطوریکه بعد از ۶۰ دقیقه، به ترتیب ٤/۱۲، ۱۲/۸۶ و ۱۹/۹۶درصد از سم مالاتیون را حذف کرده‌اند. درمقایسه با این فرایندها، فرایندهای دیگر، یعنی فعال سازی اکسیدکننده‌ها با پرتو فرابنفش بسیار سریعتر منجر به حذف و یا کاهش سم مالاتیون در محیط می‌شود. یعنی در مدت زمان ۳۰ دقیقه فرایندهای UV، UV/H_2O_2، $UV/S_2O_8^{2-}$، $UV/S_2O_8^{2-}/H_2O_2$ به ترتیب۲۷، ۶۱/۱۸، ۶٤/۱۱ و ۹۹/۹٤ درصد از سم مالاتیون را حذف کرده است.



نمودار ۵. مقایسه حذف ۳۰mg/l از سم مالاتیون بوسیله فرآیندهای مختلف

این افزایش راندمان را می‌توان به فعالسازی $S_2O_8^{2-}$یا H_2O_2 بوسیله پرتو فرابنفش نسبت داد. زیرا پرتو UV طبق روابط ۱ و ۲ باعث تولید رادیکال‌های OH° یا $SO_4^{\circ-}$ می‌شود (۱۸) که از قوی‌ترین اکسید کننده‌ها محسوب می‌شوند:

$$S_2O_8^{2-} + hv \rightarrow 2SO_4^{\circ-} \quad (۱)$$
$$H_2O_2 + hv \rightarrow 2OH^{\circ} \quad (۲)$$

با توجه به موارد اشاره شده در بالا و با توجه به اینکه نتایج حاصل از نمودار۵، رادیکال‌های پرسولفات و هیدروکسیل فعال شده بوسیله پرتوی UV به سرعت باعث حذف سم مالاتیون می‌شوند، فرایند $UV/S_2O_8^{2-}/H_2O_2$ بعنوان فرایند پیشنهادی توصیه می‌شود.

تعیین کارایی فرایند در حذف COD

در این بخش از مطالعه ابتدا COD محلول ناشی از غلظت ۳۰mg/l اندازه‌گیری شد. در شرایط بهینه پس از مدت زمان ۳۰ دقیقه، این فرایند توانست با ۸۳/۹۲ درصد حذف، میزان COD را از ۱۲٤۰۶ mg/l به ۱۹۹٤/٤mg/l، و پس از مدت زمان ۶۰ دقیقه با ۸۸/۳۱ درصد راندمان به ۱٤۵۰/۵mg/l کاهش دهد.

بحث

کارایی فرایندهای فتوکاتالیستی به عوامل مختلفی مانند pH، زمان واکنش، دوز اکسیدکننده و غلظت آلاینده بستگی دارد که در ادامه به تاثیر هر یک از عوامل فوق در حذف سم مالاتیون طی فرایند مورد نظر، اشاره خواهد شد. از مهمترین عوامل موثر بر واکنش‌ها، می‌توان به pH محیط اشاره کرد (۱۹). نتایج به دست آمده از این مطالعه، نشان می‌دهد که کارایی فرایند در حذف مالاتیون در pHهای اسیدی، بالا ولی نزدیک به هم بود؛ اما با افزایش pH در محیط، کارایی فرایند کاهش یافت. در pH=۲ و کمتر راندمان فرایند به دلیل فعالیت اسکاونجی رادیکال‌های هیدروکسیل توسط یون‌های هیدروژن، افزایش تولید OH^- می‌کند که باعث کاهش رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده خواهد شد (۲۰) و همچنین در pH≥ ۷، طبق رابطه ۳ به دلیل افزایش خودتخریبی H_2O_2، پراکسید هیدروژن در دسترس کاهش یافته که منجر به کاهش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌گردد (روابط ٤-۷) (۲۱).

$$۲H_2O_2 \rightarrow ۲H_2O + O_2 \quad (۳)$$
$$H_2O_2 \rightarrow HO_2^- + H^+ \quad (۴)$$
$$HO_2^- + H_2O_2 \rightarrow H_2O + O_2 + OH^- \quad (۵)$$
$$OH^{\circ} + HO_2^- \rightarrow H_2O + O_2^{\circ-} \quad (۶)$$
$$OH^{\circ} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\circ} \quad (۷)$$

با توجه به روابط بالا در pHهای قلیایی رادیکال‌های O_2^{o-} و HO_2° تولید می‌شوند که در مقابل مواد آلی قدرت اکسیدکنندگی و واکنش پذیری کمتری نسبت به رادیکال‌های هیدروکسیل دارند (۲۰). تحت شرایط اسیدی رادیکال سوپراکسید (O_2^{o-}) با یون هیدروژن واکنش داده و تولید رادیکال پرهیدروکسیل (HO_2^{o}) می‌کند. درنتیجه رادیکال پرهیدروکسیل می‌تواند طبق معادله (۶) پراکسید هیدروژن را تشکیل داده که به OH^{o} تبدیل شود که در شرایط قلیایی رادیکال‌های هیدروکسیل به‌سرعت تجزیه می‌شوند و باعث کاهش کارایی این سیستم‌ها در شرایط قلیایی می‌گردند (۲۲).

در خصوص $S_2O_8^{2-}$ نیز از دو جنبه اسیدی و قلیایی قابل بحث می‌باشد. در شرایط اسیدی پرسولفات تجزیه و تولید آنیون‌های بی اثر یا با اثر اکسیدکنندگی کمتر، از قبیل SO_4, H_2SO_5, $HS_2O_8^-$ که نسبت به رادیکال‌های پرسولفات دراین pH غالبترند، می‌کنند (۲۳). علاوه بر ان طبق معادله ۸ ترکیب $SO_4^{\circ-}$ با $S_2O_8^{2-}$ منجر به ترکیب SO_4^{2-} و $S_2O_8^{\circ-}$ می‌شود که در شرایط اسیدی باعث اسکاونج رادیکال‌های سولفات می‌شود.

$$SO_4^{\circ-} + S_2O_8^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + S_2O_8^{\circ-} \quad (۸)$$

اما در شرایط قلیایی رادیکال‌های پرسولفات می‌توانند طبق رابطه ۹ با OH^- واکنش داده و رادیکال‌های هیدروکسیل تشکیل دهند.

$$SO_4^{\circ-} + OH^- \rightarrow SO_4^{2-} + OH^{\circ} \quad (۹)$$

ولی پس از تولید این رادیکال‌ها، این مرحله بسیار ناپایدار بوده و منجر به تولید مواد جانبی و یا اکسیدکننده‌های بسیار ضعیف می‌شود (۲٤). با توجه به موارد اشاره شده در بالا شرایط اسیدی یا اسیدی ضعیف بهترین حالت pH برای انجام فرایند $UV/S_2O_8^{2-}/H_2O_2$ می‌باشد مطالعات نشان داده است که واکنش‌های فتوکاتالیستی وابسته به pH بوده و pH بین ۳-٤ بهترین محدوده برای انجام واکنش‌های فتوکاتالیستی می‌باشد.

در این مطالعه، بهترین راندمان در pH=۳ به دست آمد، ولی با توجه به شرایط اقتصادی، و در شرایط یکسان این آزمایش در pH خنثی نیز انجام گرفت که در این pH نیز راندمان و کارایی مناسبی در حذف سم مورد نظر داشت. مطالعه ای که ژانگ[1] و همکاران انجام دادند، نشان داد که به دلیل وجود مرکز الکترونگاتیو (P و S) در مالاتیون، در pH اسیدی سم مورد نظر می‌تواند بر روی کاتالیست جذب شده و راندمان حذف آن افزایش یابد (٤). همچنین در مطالعه ای که چو[2] و همکاران انجام دادند، به این نتیجه دست یافتند که با افزایش pH از ۲/۲٤ تا ٤/۳٤، راندمان حذف فرایند فتوکاتالیستی پرسولفات افزایش و سپس بعد از آن شروع به کاهش می‌کند (۱۶)، که این نتایج با نتیجه مطالعه حاضر مطابقت و همخوانی دارد.

از نظر تاثیر غلظت پرسولفات بر کارایی فرایند، همانطور که در نمودار ۳ مشاهده می‌شود با افزایش دوز پرسولفات، راندمان حذف سم مالاتیون نیز افزایش می‌یابد و بین این دو فاکتور رابطه مستقیم خطی وجود دارد. نتایج حاصل از تحقیقات گائو[3] و همکاران برای حذف فلوروفنیکول توسط فرایند فتوکاتالیستی نشان داد که با افزایش دوز پرسولفات، راندمان حذف آلاینده مورد نظر افزایش می‌یابد که با نتایج حاصل از تحقیق مورد نظر متناسب می‌باشد (۲۵). افزایش دوز اولیه پرسولفات مصرفی منجر به تولید $SO_4^{\cdot-}$ بیشتری می‌شود که این $SO_4^{\cdot-}$ باعث اثر اسکاونجی بر روی $S_2O_8^{2-}$ یا $SO_4^{\cdot-}$ گردد (معادله ۸ و ۹) که این عمل با کاهش رادیکال‌های پرسولفات، در نتیجه بعنوان مانعی جهت تجزیه و حذف سم مالاتیون عمل می‌کند (۲۶)،(۲۷). ولی در مطالعه حاضر، به دلیل اینکه میزان پرسولفات به حد مورد نظر جهت تولید رادیکال‌های پرسولفات نرسید، این حالت مشاهده نشد که نتیجه مورد نظر با مطالعات گائو و همکاران مطابقت دارد. یکی دیگر از موارد مهم و تاثیرگذار در مطالعه حاضر، اضافه کردن پراکسید هیدروژن به واکنش می‌باشد. پراکسید هیدروژن منبع اصلی تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد. طبق روابط ۶ و ۷، $O_2^{\cdot-}$، $HO_2^{\cdot}$ نیز تولید می‌شود اما میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل به دلیل فتولیز مستقیم هیدروژن پراکسید بیشتر می‌باشد (۲۸). میزان بهینه پراکسید مصرفی در این مطالعه ۳ mM/L در نظر گرفته شد. زیرا در مقدارهای هیدروژن پراکسید کمتر از آن، کارایی و راندمان سیستم پایین می‌باشد و در مقدار پراکسید هیدروژن مصرفی بالاتر نیز باعث صرف هزینه‌های اقتصادی بیشتر و بیهوده ای می‌شود؛ در این فرایند مشاهده می‌شود که با افزایش میزان پراکسید هیدروژن اولیه، سرعت و درصد حذف سم مالاتیون افزایش می‌یابد؛ که می‌توان دلیل آن را تولید رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتر با افزایش میزان هیدروژن پراکسید اولیه و در نتیجه فتولیز آن با کمک لامپ UV دانست. نتیجه بدست آمده در این بخش از مطالعه نیز با مطالعات وو[4] و همکاران (۲۹) و همچنین چائو- منگ[5] مطابقت دارد (۳۰) که در این مطالعات نیز با افزایش پراکسید هیدروژن مصرفی، درصد حذف آلاینده‌ها افزایش می‌یابد. نتایج این

[1] Zhang
[2] Chu
[3] Gao
[4] Wu
[5] Chao-Meng

مطالعه همچنین نشان داد که با افزایش غلظت اولیه سم مالاتیون، درصد حذف و کارایی راندمان کاهش می‌یابد که دلیل آن را می‌توان ثابت بودن تولید رادیکال‌های هیدروکسیل و پرسولفات تولید شده در حین واکنش بیان کرد و همچنین با افزایش غلظت مالاتیون، جذب UV توسط آن افزایش یافته و مانع فعالسازی اکسیدکننده‌ها می‌شود که در نتیجه آن با افزایش غلظت، سرعت و میزان حذف نیز کاهش می‌یابد. از طرفی دیگر، تولید محصولاتی با خاصیت واکنش پذیری با رادیکال‌های موجود در واکنش و کاهش احتمال برخورد مولکول‌های مالاتیون با اکسیدکننده‌ها نیز می‌تواند باعث کاهش سرعت واکنش با افزایش غلظت آلاینده مورد نظر باشد(۲۹،۲۶).

نتیجه گیری

نتایج این مطالعه نشان داد که فرایند فتولیز به تنهایی راندمان زیادی در حذف سم مالاتیون در مدت زمان متعارف ندارد. بطوری که پس از ۶۰ دقیقه، ٤۰ درصد از سم مورد نظر را حذف می‌کند. همچنین این مطالعه نشان داد که فرایند $UV/S_2O_8^{2-}$ نیز قادر است ٦٤/١١ درصد از سم مورد نظر را حذف نماید؛ ولی با افزایش اکسیدکننده پراکسید هیدروژن و در شرایط بهینه کارایی فرایند بطور قابل توجهی افزایش می‌یابد. بدین ترتیب که در مدت زمان ۳۰ دقیقه، در حضور ۳mM/L پراکسید هیدروژن و ۰/۰۳ gr/L پرسولفات، قادر است غلظت ۳۰ میلی گرم بر لیتر از مالاتیون را به میزان ۹۹/۹٤ درصد و COD حاصل از آن را ۸۳/۹ درصد از COD حذف نماید. در نتیجه حضور UV باعث فعال شدن پرسولفات گردیده و همچنین اضافه نمودن پراکسید هیدروژن نیز بعنوان اکسیدکننده ثانویه نقش به سزایی در کارایی فرایند دارد.

تشکر و قدردانی

پژوهش حاضر حاصل پایان نامه دوره کارشناسی ارشد به شماره طرح ۹٤۰۳۱۲۱۲۲۵ می‌باشد، این پژوهش با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی همدان به انجام رسیده که بدین وسیله قدردانی می‌گردد.

References

1- Kumar P, Singh H, Kapur M, Mondal MK. Comparative study of malathion removal from aqueous solution by agricultural and commercial adsorbents. Journal of Water Process Engineering. 2014;3:67-73.

2- Sud D, Kaur P. Heterogeneous photocatalytic degradation of selected organophosphate pesticides: a review. Critical reviews in environmental science and technology. 2012;42(22):2365-407.

3- Shittu M, Ayo J, Ambali S, Fatihu M, Onyeanusi B, Kawu M. Chronic chlorpyrifos-induced oxidative changes in the testes and pituitary gland of wistar rats: Ameliorative effects of vitamin C. Pesticide biochemistry and physiology. 2012;102(1):79-85.

4- Zhang Q, Jing Y, Shiue A, Chang C-T, Ouyang T, Lin C-F, et al. Photocatalytic degradation of malathion by TiO2 and Pt-TiO2 nanotube photocatalyst and kinetic study. Journal of Environmental Science and Health, Part B. 2013;48(8):686-92.

5- Habila MA, ALOthman ZA, Al-Tamrah SA, Ghafar AA, Soylak M. Activated carbon from waste as an efficient adsorbent for malathion for detection and removal purposes. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015;32:336-44.

6- Abdel-Gawad SA, Baraka AM, Omran KA, Mokhtar MM. Removal of some pesticides from the simulated waste water by electrocoagulation method using iron electrodes. Int J Electrochem Sci. 2012;7:6654-65.

7- Shawaqfeh AT. Removal of pesticides from water using anaerobic-aerobic biological treatment. Chinese Journal of Chemical Engineering. 2010;18(4):672-80.

8- Behloul M, Grib H, Drouiche N, Abdi N, Lounici H, Mameri N. Removal of malathion pesticide from polluted solutions by electrocoagulation: Modeling of experimental results using response surface methodology. Separation Science and Technology. 2013;48(4):664-72.
9- Yahiaoui O, Aizel L, Lounici H, Drouiche N, Goosen M ,Pauss A, et al. Evaluating removal of metribuzin pesticide from contaminated groundwater using an electrochemical reactor combined with ultraviolet oxidation. Desalination. 2011;270(1):84-9.
10- Zhang Y, Pagilla K. Treatment of malathion pesticide wastewater with nanofiltration and photo-Fenton oxidation. Desalination. 2010;263(1):36-44.
11- Kim Y-H, Ahn J-Y, Moon S-H, Lee J. Biodegradation and detoxification of organophosphate insecticide, malathion by Fusarium oxysporum f. sp. pisi cutinase. Chemosphere. 2005;60(10):1349-55.
12- Samarghandi MR, Rahmani AR, Samadi MT, Kiamanesh M, Azarian G. Degradation of Pentachlorophenol in Aqueous Solution by the UV/ZrO2/H2O2 Photocatalytic Process. Avicenna Journal of Environmental Health Engineering. 2016(InPress).
13- Kralj MB, Černigoj U, Franko M, Trebše P. Comparison of photocatalysis and photolysis of malathion, isomalathion, malaoxon, and commercial malathion—Products and toxicity studies. Water research. 2007;41(19):4504-14.
14- Chu W, Lau TK, Fung SC. Effects of combined and sequential addition of dual oxidants (H2O2/S2O82-) on the aqueous carbofuran photodegradation. Journal of agricultural and food chemistry. 2006;54(26):10047-52.
15- Parastar S, Poureshg Y, Nasseri S, Vosoughi M, Golestanifar H, Hemmati S, et al. Photocatalytic removal of nitrate from aqueous solutions by ZnO/UV process. journal of health. 2012;3(3):54-61.
16- Rahmani A, Mehralipour J, Shabanlo N, Zaheri F, Poureshragh Y, Shbanlo A. Persfromance evaluation of advanced eletrochemical process with the using persulfate in degradation of acid blue 113 from aqueous solutions. J of Sabzevar University of Medical Sciences. 2014;21(5):797-807.
17- Chu W, Wang Y, Leung H. Synergy of sulfate and hydroxyl radicals in UV/S 2 O 8 2−/H 2 O 2 oxidation of iodinated X-ray contrast medium iopromide. Chemical Engineering Journal. 2011;178:154-60.
18- Antoniou MG, Armah A, Dionysiou DD. Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e− transfer mechanisms. Applied Catalysis B: Environmental. 2010;96(3):290-8.
19- Pouran SR, Raman AAA, Daud WMAW. Review on the application of modified iron oxides as heterogeneous catalysts in Fenton reactions. Journal of Cleaner Production. 2014;64:24-35.
20- Chu W. Modeling the quantum yields of herbicide 2, 4-D decay in UV/H 2 O 2 process. Chemosphere. 2001;44(5):935-41.
21- Kasiri M, Aleboyeh H, Aleboyeh A. Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. Applied Catalysis B: Environmental. 2008;84(1):9-15.
Thongkrua S, Ratanatamskul C. Simultaneous Removal of Lignin and 2, 4-Dichlorophenol in Pulp and Paper Mill Wastewater Using a Supervibration-photocatalytic Reactor. Modern Applied Science. 2011;5(1):92.
23- Lau TK, Chu W, Graham NJ. The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S2O82-: study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization. Environmental science & technology. 2007;41(2):613-9.
24- Yang S, Wang P, Yang X, Shan L, Zhang W, Shao X, et al. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. Journal of Hazardous Materials. 2010;179(1):552-8.
25- Gao Y-q, Gao N-y, Deng Y, Yin D-q, Zhang Y-s. Degradation of florfenicol in water by UV/Na2S2O8 process. Environmental Science and Pollution Research. 2015;22(11):8693-701.
26- Olmez-Hanci T, Arslan-Alaton I, Genc B. Bisphenol A treatment by the hot persulfate process: oxidation products and acute toxicity. Journal of hazardous materials. 2013;263:283-90.
27- Wang C-W, Liang C. Oxidative degradation of TMAH solution with UV persulfate activation. Chemical Engineering Journal. 2014;254:472-8.

28- Venkatadri R, Peters RW. Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. Hazardous Waste and Hazardous Materials. 1993;10(2):107-49.
29- Wu C, Shemer H, Linden KG. Photodegradation of metolachlor applying UV and UV/H2O2. Journal of agricultural and food chemistry. 2007;55(10):4059-65.
30- Dai C-m, Zhou X-f, Zhang Y-l, Duan Y-p, Qiang Z-m, Zhang TC. Comparative study of the degradation of carbamazepine in water by advanced oxidation processes. Environmental technology. 2012;33(10):1101-9.