

بررسی کارایی نانو فوتوکاتالیست های TiO_2 در حذف همزمان هیومیک اسید و آلودگی های بیولوژیکی (E.Coli) از آب های آلوده تحت تابش نور فرابنفش

علیرضا امانی قدیم^{۱*}، میرسعید سید دراجی^۲، خلیل لطفی حیائی^۳

^۱ تبریز، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

^۲ زنجان، دانشگاه زنجان، دانشکده علوم پایه، گروه شیمی

^۳ تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی واحد تبریز، گروه مهندسی شیمی

تاریخ دریافت: ۹۴/۱۱/۰۸

تاریخ تصحیح: -

تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۶/۱۷

چکیده

آلودگی منابع آب آشامیدنی به مواد آلی طبیعی (هیومیک اسید) و آلودگی های بیولوژیکی اشرشیاکلی حتی به مقادیر ناچیز در طی فرآیند گندزدایی آب توسط ماده کالر منجر به تشکیل محصولات جانبی گندزدایی متاثر بر سلامت بشر و دیگر موجودات می گردد. در کار پژوهشی حاضر قابلیت حذف هیومیک اسید و اشرشیاکلی از آب های آلوده با استفاده از نانو فوتوکاتالیست های تیتانیوم دی اکسید تحت تابش نور فرا بنفش مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا ویژگی های نانو ذرات TiO_2 با استفاده از میکروسکوپ روبشی الکترونی و پراش اشعه X تعیین شد. نمونه های آب حاوی مقادیر مختلف هیومیک اسید و باکتری اشرشیاکلی در فتوراکتور طراحی شده در معرض فوتوکاتالیست TiO_2 و تابش نور UV (۳۰W) قرار داده شدند. در فرایند فوتوکاتالیستی تاثیر پارامترهای عملیاتی شدت نور، مقدار کاتالیست و زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که در شرایط مناسب یعنی مقدار فوتوکاتالیست ۲۴۵ میلی گرم بر لیتر، مدت زمان ۸۵ دقیقه و شدت نور ۱۴۰ وات بر متر مربع، درصد حذف جذب در ۲۵۴ نانومتر بیش از ۹۴ درصد و حذف کل کربن آلی بیش از ۷۰ درصد می باشد. همچنین فرآیند فوتوکاتالیستی بطور موثری موجب غیر فعالسازی باکتری اشرشیاکلی می شد.

واژه های کلیدی: اشرشیاکلی، هیومیک اسید، فرآیندهای اکسایش پیشرفته، فوتوکاتالیست.

۱- مقدمه

از جمله ترکیبات زیان آوری که در آبهای سطحی می توانند یافت شوند، ترکیبات آلی هستند که ممکن است منشأ طبیعی و یا مصنوعی داشته باشند. مواد آلی طبیعی^۱ (NOMs) مخلوط غیر یکنواختی از ترکیبات آلی است که از گیاهان، حیوانات، میکروارگانیسم های زنده و مرده و مواد زائد تولیدی آنها مشتق شده و از تجزیه این وارد منابع آب می گردد [۱].

ترکیبات آلی طبیعی گروهی از مواد آلی هستند که به طور طبیعی در تمام آبهای سطحی و زیر زمینی وجود دارند. در هر جایی که ماده‌ای آلی با منشا زیستی در حال تخریب است، این ترکیبات بوجود آمده و به منابع آب وارد می‌شود. این ترکیبات محدوده وسیعی از آلیفاتیک‌های درشت بی رنگ تا ترکیبات آروماتیک به شدت رنگی را شامل می‌شوند. برخی از این ترکیبات آبگریز و برخی دیگر آبدوست می‌باشد. هیومیک اسید، فولویک اسید، هیومین، ساختارهای فنلی و ترکیبات دارای پیوند دوگانه مزدوج از جمله ترکیبات آلی طبیعی آبگریز می‌باشند که به طور تقریبی ۵۰٪ مقدار TOC موجود در آب را دربر می‌گیرد. اما مشکل اصلی حضور ترکیبات آلی طبیعی در منابع آب طبیعی (حتی در غلظت‌های بسیار پایین) ایجاد محصولات جانبی خطرناک در مرحله گندزدایی می‌باشد. در واقع محصولات جانبی گندزدایی (DBPs) نتیجه ناخواسته و البته کاملاً شناخته شده ترکیبات آلی طبیعی، هالیدها و مواد گندزدا از قبیل کلر در مرحله گندزدایی تولید آب شرب می‌باشد. بیش از ۷۰۰ نوع از DBPs ها شناخته شده است. از میان آنها تری هالو متان ها^۱ (THMs) و هالواستیک اسیدها دو گروه عمده هستند که در سراسر جهان با غلظت بالا در منابع آب شرب گزارش شده اند. بر اساس منابع گزارش شده ایجاد سرطان‌های مثانه، سقط جنین و نقایص هنگام تولد در ارتباط با حضور ترکیبات جانبی گند زدایی هستند [۳ و ۲]. بنابراین حضور NOM ها پارامتر کلیدی در طراحی و عملکرد فرآیندهای تصفیه آب می‌باشد. در واقع مقادیر چشمگیری از منعقدکننده اضافه شده و همچنین کلر یا ازون تزریق شده برای گند زدایی صرف واکنش با ترکیبات آلی طبیعی می‌شود. در حالیکه راههای مختلفی از قبیل تغییر روش گندزدایی جهت جلوگیری از بوجود آمدن DBPs ها وجود دارد، تلاشهای بسیاری در راستای حذف مواد آلی طبیعی به عنوان منبع اصلی بوجود آمدن DBPs ها قبل از مرحله گندزدایی صورت گرفته است. بر اساس بررسی بعمل آمده از منابع، فرآیند انعقاد و لخته سازی و به دنبال آن فیلتراسیون، که مرحله رایج در تصفیه آب آشامیدنی برای حذف کدورت از آب است، تنها موجب حذف NOM های آبگریز از آب می‌شود. در نتیجه مقادیر قابل توجهی از ترکیبات آلی آبدوست در آب باقی می‌ماند که حذف آنها به دلیل محلولیت بالا مشکل به نظر می‌رسد. با توجه به افزایش تقاضای جهانی برای آب، افزایش مقدار NOM ها در منابع آب و ناکارآمدی نسبی فرآیندهای رایج تصفیه آب در حذف ترکیبات آلی طبیعی، نیاز به اضافه نمودن روش‌های جدید حذف به سیستم‌های تصفیه رایج آب می‌باشد. از روش‌های پیشرفته که می‌توان در حذف مواد آلی طبیعی استفاده نمود، فرآیندهای اکسایش پیشرفته^۲ (AOPs) می‌باشند [۴ و ۲].

ترکیبات هیومیک اسید بیشترین قسمت مواد آلی طبیعی محلول در آب های طبیعی را تشکیل می دهند به طوری که می توان ۹۰ درصد کربن آلی محلول در تمامی آب‌های طبیعی را به آن ها نسبت داد [۵]. هیومیک اسید یک ماده درشت مولکول است که در ساختار پیچیده خود حاوی ترکیباتی نظیر گروه های کربوکسیلیک و گروه های فنولیک می باشد، این ترکیبات در

¹ Trihalomethanes

² Advanced Oxidation Processes

pH های بالاتر از ۲ تا غلظت $20 \mu\text{g/l}$ در منابع آب زیر زمینی و در منابع آب سطحی تا غلظت 30Mg/l به حالت محلول و گونه های با بار منفی وجود دارند [۶]. ترکیبات هیومیک اسید به تنهایی سمی نمی باشند اما مشکلات ثانویه ای در زمان تصفیه آب آشامیدنی را مسبب می شوند از جمله؛ ایجاد رنگ، طعم و بو در آب آشامیدنی، افزایش نقل و انتقالات فلزات سنگین و ترکیبات مصنوعی سمی، کاهش اثر مطلوب فرآیند های متداول تصفیه آب بر حذف آلاینده مورد هدف، خوردگی تأسیسات فلزی، اثر نا مطلوب بر فرآیند انعقاد، اثر نا مطلوب بر فرآیند جذب سطحی، اثر نا مطلوب بر عملکرد غشا ها، موجب رشد مجدد میکروارگانیسم ها در سیستم آب رسانی و مخازن ذخیره آب، افزایش میزان مصرف مواد گندزدا در امور تصفیه آب و مهمتر اینکه در زمان انجام فرآیند گند زدایی ترکیبات هیومیک اسید می توانند با ترکیبات گند زدا وارد واکنش شده و عامل ایجاد بیش از ۶۰۰ نوع ترکیبات جانبی گند زدایی که THM و HAA^۱ ها مسبب سرطان از جمله سرطان مثانه و قسمت انتهایی روده بزرگ در انسان از جمله مهمترین آنها هستند، شوند.

بطور کلی آب خام حاوی دو دسته میکروارگانیسم است. دسته اول که میکروارگانیسم های دائمی^۲ (پایا) نامیده می شوند به طور طبیعی ساکن آب بوده، دارای نیازهای غذایی کمی هستند و بیشتر شامل باکتری های گرم منفی مانند گونه های اسینتو باکتر^۳ فلاوو باکتریوم^۴، کرومو باکتریوم^۵ می باشد. دسته دیگر که میکروارگانیسم های گذرا^{نامیده} می شوند از محیط اطراف (از طریق خاک، انسان یا حیوان) به آب انتقال می یابند و میکروارگانیسم های بیماری زا در این دسته قرار می گیرند. میکروارگانیسم هائی که از طریق خوردن آب آلوده ایجاد بیماری می کنند که باکتری اشرشیا کلی جزء این دسته می باشد [۷].

از فرآیندهای مورد توجه جهت حذف آلاینده های آلی مقاوم فرآیندهای اکسایش پیشرفته است. مشخصه اصلی فرآیندهای AOPs تولید رادیکال هیدروکسیل در آنهاست. رادیکال هیدروکسیل دارای پتانسیل $2/8 \text{ V}$ بوده و از قدرت اکسایش بسیار بالایی در تخریب ترکیبات آلی برخوردار است. در فرآیندهای اکسایش پیشرفته روشهای مختلفی جهت تولید رادیکال هیدروکسیل بکار گرفته می شود که در این کار پژوهشی از فرآیند های UV/TiO_2 ، فنتون و تخریب فوتوکاتالیستی استفاده خواهد شد. فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی شامل استفاده از یک نیمه رسانا مانند نانوذرات TiO_2 می باشد. تحت تابش نور UV با برخورد فوتونهای پرنرژی نور UV به الکترونهای لایه ظرفیت نیمه هادی انرژی این الکترونها افزایش می یابد بنابراین به نوار رسانایی که از لحاظ انرژی بالاتر از نوار ظرفیت می باشد منتقل می شود، به دلیل خالی بودن این نوار الکترون به راحتی می تواند

¹ Halo astic acid

² Persistent

⁶ Acinetobacter

⁴ Flavobacterium

⁵ chromobacterium

⁶ Transient

از مولکولی به مولکول دیگر منتقل شود. این امر موجب پیدایش حفره‌های مثبت و الکترونهای دارای بار منفی که از هم فاصله دارند می‌شوند که هر یک از این مراکز می‌تواند آغازگر یک سری واکنش گردد [۹و۸]. بعد از جدایی بارها و بوجود آمدن حفره مثبت و الکترون آزاد در نوار رسانایی بسیاری از آنها دوباره با هم جفت شده و گرما آزاد می‌شود. الکترون آزاد نوار رسانایی می‌تواند با احیای اکسیژن محلول آنرا به یون رادیکال $\text{O}_2^{\bullet-}$ تبدیل کند. گونه $\text{O}_2^{\bullet-}$ بسیار فعال بوده علاوه بر اینکه می‌تواند به مواد آلاینده موجود حمله کرده و از طریق احیا به تخریب آنها کمک کند می‌تواند با پروتونه شدن، رادیکال هیدروژن پراکسید تولید کند. رادیکال هیدروژن پراکسید نیز به نوبه خود می‌تواند بصورت H_2O_2 درآید که هیدروژن پراکسید تحت تأثیر نور UV یا الکترون آزاد نوار رسانایی، گونه رادیکال هیدروکسیل را بوجود می‌آورد. رادیکال هیدروکسیل بسیار فعال بوده و به سرعت به مولکولهای اطراف بویژه مولکولهای آلی حمله می‌کند و آنها را اکسید می‌کند. علاوه بر رادیکال هیدروکسیل کلیه گونه‌های $\text{O}_2^{\bullet-}$ ، HO_2^{\bullet} و خود حفره‌های مثبت می‌توانند در تخریب آلاینده‌های موجود در محیط نقش ایفا کنند. بطور کلی تشکیل رادیکالهای فعال و بویژه رادیکالهای هیدروکسیل مهمترین نقش را در فرآیندهای اکسایش پیشرفته داشته و با حمله به مواد آلی آلاینده باعث تخریب آنها می‌شوند [۱۱و۱۰].

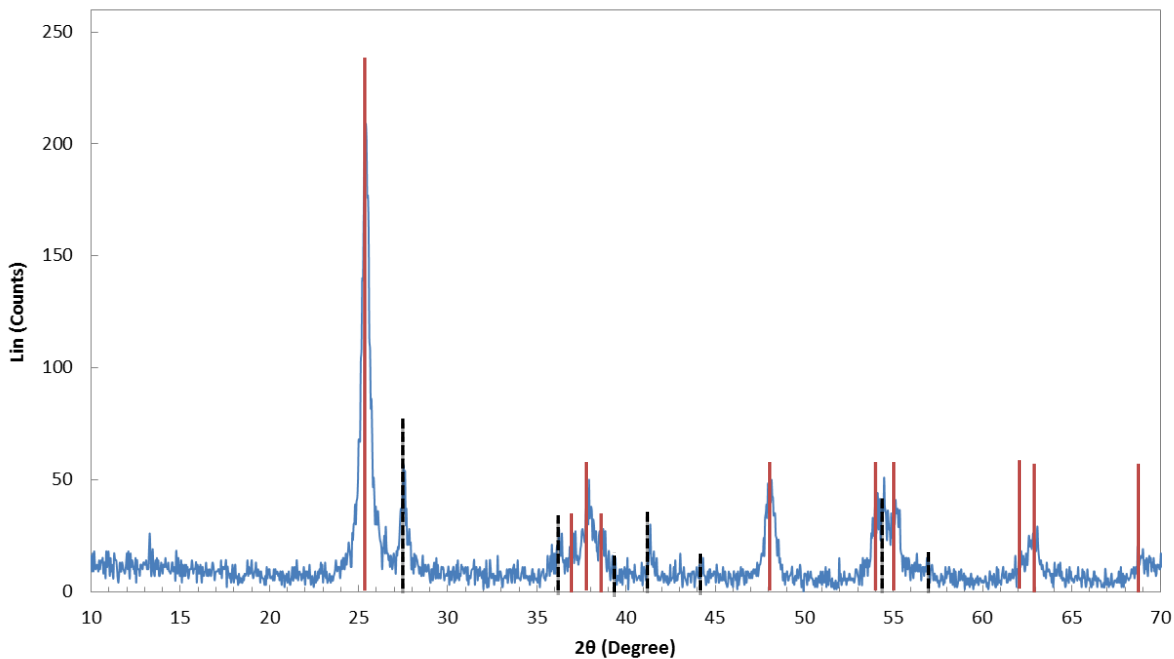
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه‌ها

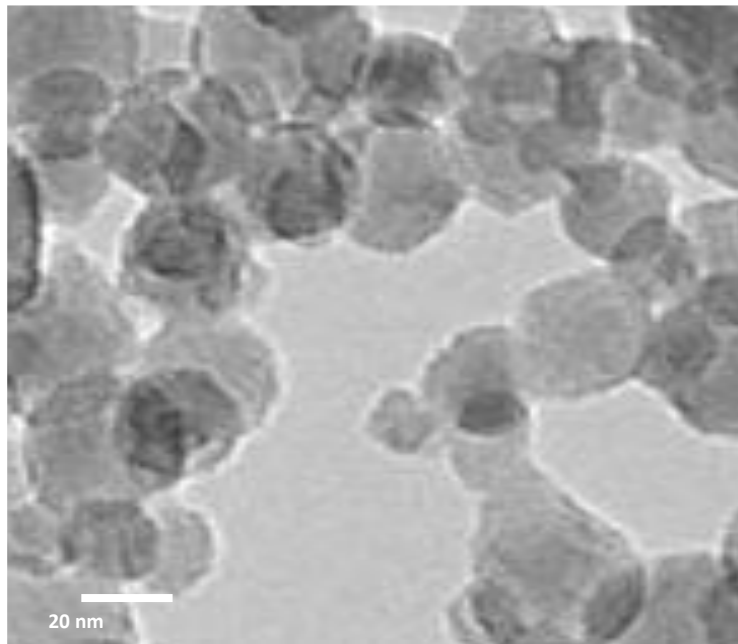
مواد مورد استفاده عبارت بودند از: بی کربنات سدیم (Merck)، اسید هیدروکلریک ۳۷٪ (Merck)، اسید سولفوریک ۹۸٪ (Merck)، سود سوز آور ۹۹٪ (Merck)، محیط کشت PCA (Merck) و هیومیک اسید (Sigma-Aldrich) که ساختار آن در شکل ۱-۱ ارائه شده است. نانو ذرات TiO_2 از شرکت TecNan بود که نمودار ۱ الگوی XRD نانوذرات TiO_2 تهیه شده را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود پیک‌های مشاهده شده با مرجع بین المللی داده‌های پراش برای فاز آناتاز (PDF#00-021-1272) مطابق است.

همچنین اندازه و مورفولوژی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید تهیه شده توسط تکنیک TEM بررسی شدند. همانطور که در شکل ۱-۳ مشاهده می‌شود، ذرات اکسید تیتانیوم سنتز شده دارای شکل کروی با اندازه متوسط ۲۰ نانومتر می‌باشند.

دستگاه‌های مورد استفاده عبارت بودند از: انکوباتور (Memmert)، لامپ (۳۰w) UV ساخت شرکت Philips (UV-C)، دستگاه اسپکتروفتومتر Perkin- Elmer UV/Vis مدل DR 5000، دستگاه اندازه گیری شدت نور (Cassy Lab 1.56)، دستگاه پراش اشعه ایکس (Simens D-5000 diffractometer, Cu K_α radiation, Germany)، میکروسکوپ روبشی الکترونی (VEGA\TESCAN, Czech Republic)، فیلتر سرنگی ۰/۲ μm (Schleicher & Schuell, Germany) و دستگاه اندازه گیری TOC متصل به کامپیوتر (Shimadzu, TOC, VCHS, Japan)



شکل (۱) - الگوی XRD نانو ذرات سنتز شده خطوط ممتد طیف مرجع آناز و خطوط خطچین رنگ طیف مرجع فاز روتیل می‌باشند.



شکل (۲) - TEM نانو ذرات تیتانیوم دی اکسید

۲-۲- آزمایش‌های حذف هیومیک اسید توسط فرآیند فتوکاتالیستی

ابتدا با توجه به غلظت کل کربن آلی مورد نیاز در هر آزمایش، حجم مشخصی از محلول مادر هیومیک اسید را برداشته و داخل بشر ۶۰۰ میلی لیتری ریخته می‌شود. به عنوان مثال با تهیه چندین محلول با جذب‌های مختلف از محلول مادر هیومیک اسید و اندازه گیری کل کربن آلی بدست آمده بود که اگر ۱۲ میلی لیتر از محلول مادر را برداشته و به حجم ۱۰۰ میلی لیتر

میرساندیم جذب محلول برابر ۰/۶۹ و کربن آلی کل برابر ۵/۱۰±۰/۵ mg/L می شد. مقدار مورد نیاز از سوسپانسیون مادر اکسید تیتانیوم به آن اضافه می شود و نمونه توسط آب مقطر به حجم ۱۰۰ میلی لیتر رسانده می شود. سپس سوسپانسیون تهیه شده داخل فتوراکتور منتقل و در حالی که لامپ UV خاموش بود به مدت نیم ساعت به وسیله هم زن مغناطیسی هم زده می شود تا به تعادل جذب سطحی برسد. بعد از این مدت زمان، لامپ UV روشن می شود تا نمونه تحت تابش نور UV قرار گیرد. در زمان های مختلف از سوسپانسیون مورد آزمایش توسط فیلتر سرنگی نمونه برداری می شود و برای تعیین مقدار جذب، مقدار جذب آن به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۵۴nm اندازه گیری شد.

۲-۳- رشد و اندازه گیری اشرشیا کلی

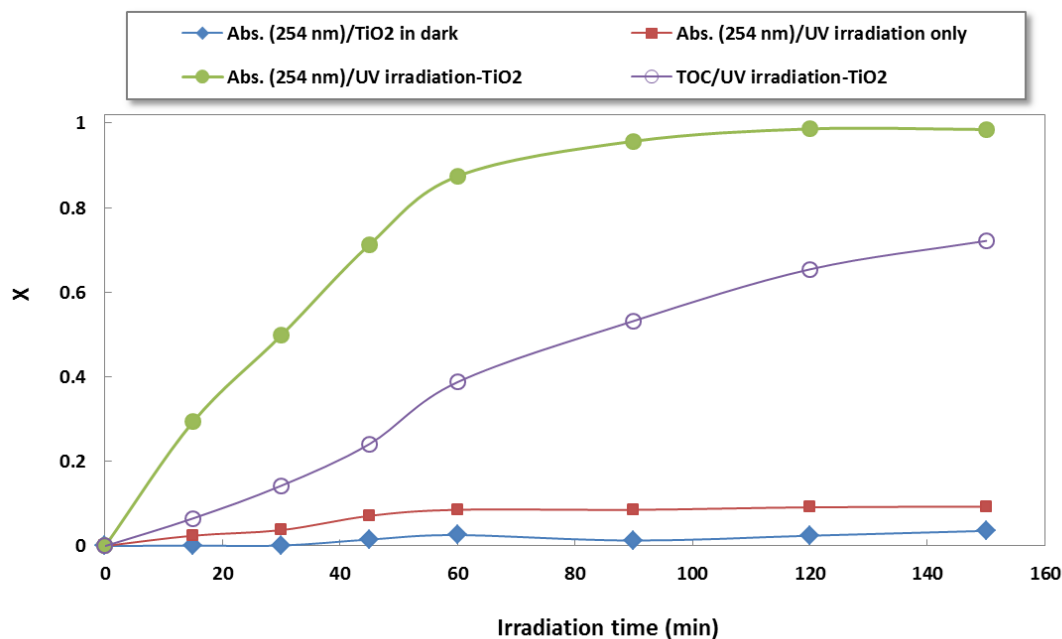
رشد و اندازه گیری E.Coli به کمک آزمایشگاه پژوهشی سلولی و مولکولی دانشگاه شهید مدنی آذربایجان انجام شد. بدین ترتیب که یک کلونی از باکتری در محیط تغذیه آگار (PCA) رشد داده شد. سپس ۱۵ میلی لیتر از کشت در ۲۰۰۰ rpm سانتریفوژ شده و پلت باکتریایی جدا شده و در محلول نمکی استریل به صورت سوسپانسیون در آمد. در آزمایش های غیرفعال سازی فتوکاتالیستی ابتدا ۱۰۰ میلی لیتر سوسپانسیون حاوی فتوکاتالیست با غلظت مورد نظر آن آزمایش تهیه و یک میلی لیتر از آن تخلیه می شود. سپس محلول سوسپانسه E. Coli به صورت پیاپی رقیق شده و در نهایت ۱ میلی لیتر از آن به محلول حاوی فتوکاتالیست اضافه می شود. غلظت اولیه باکتری در آزمایش های حذف فتوکاتالیستی حدود Colony Forming Unit (CFU)/ml 2×10^3 بود. با روشن نمودن لامپ فرآیند فتوکاتالیستی آغاز می شود و در بازه های زمانی معین نمونه برداشته شده و چندین نمونه رقیق شده از آن تهیه شده و در محیط تغذیه آگار در دمای ۳۷ °C کشت داده می شوند. معمولاً در یکی از محیط های رشد ۲۰ الی ۲۰۰ CFU ظاهر می شود. با در نظر گرفتن ضریب غلظت نهایی E.Coli محاسبه می شود. حد تشخیص این روش ۱۰ CFU/mL است.

۳-۳- بحث و نتیجه گیری

۳-۱- بررسی نقش فتوکاتالیستی نانوذرات تیتانیوم اکسید در حذف هیومیک اسید

به منظور بررسی نقش نور UV و نانوذرات اکسید تیتانیوم در فرآیند حذف هیومیک اسید در حضور نور UV و ذرات تیتانیوم اکسید بعنوان فتوکاتالیزور، سوسپانسیونی از هیومیک اسید که داری کل کربن آلی (TOC) ۱۰ mg/L (جذب برابر ۰/۶۹ در ۲۵۴ نانومتر) بود، تهیه شد. سپس ۱۰۰ میلی لیتر از سوسپانسیون تهیه شده به داخل فتوراکتور مورد استفاده منتقل و بر روی هم زن مغناطیسی و تحت تابش نور UV قرار گرفت. در آزمایشی دیگر ۱۰۰ میلی لیتر از محلول حاوی هیومیک اسید در غیاب نانو ذرات تیتانیوم اکسید در معرض تابش نور UV قرار گرفت. همچنین ۱۰۰ میلی لیتر از سوسپانسیون تهیه شده در داخل فتوراکتور با همان شرایط در تاریکی قرار داده شد. با توجه به نمودار ۱ نقش موثر اشعه UV و نانو ذرات تیتانیوم اکسید در

حذف کاهش جذب ۲۵۴ نانومتر و TOC مشخص می‌شود. بطوریکه در نمودار ۳ مشاهده می‌شود، زمانیکه محلول بطور جداگانه بدون حضور فتوکاتالیزور در معرض تابش نور UV قرار می‌گیرد در مدت زمان ۱۵۰ دقیقه ۴ درصد از جذب در ۲۵۴ نانومتر حذف شده است که این حذف مربوط به فتولیز مستقیم هیومیک اسید توسط نور UV می‌باشد. زمانی که محلول فوق در معرض نانو ذرات تیتانیوم اکسید و در تاریکی قرار می‌گیرد بعد از گذشت ۱۵۰ دقیقه ۲ درصد از جذب در ۲۵۴ نانومتر شده است. زمانی که محلول حاوی هیومیک اسید به همراه نانو ذرات تیتانیوم اکسید بطور جداگانه در معرض تابش نور UV قرار می‌گیرد، درصد حذف جذب در ۲۵۴ نانومتر مدت ۱۵۰ دقیقه به حدود ۹۷ درصد افزایش می‌یابد. دلیل افزایش زیاد کسر تبدیل مربوط به تولید جفت‌های الکترون-حفره و در نهایت تولید رادیکال‌های فعال به ویژه رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد.



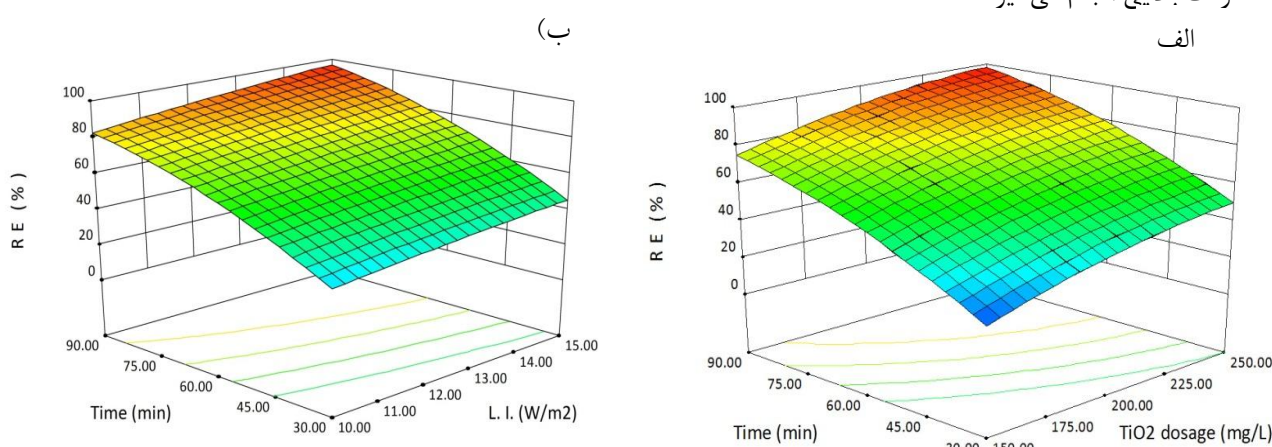
شکل (۳)- نقش موثر اشعه UV و نانوذرات TiO₂ در حذف TOC و جذب ۲۵۴ nm

شرایط عمل: [TiO₂]=۲۰۰ mg/L، [TOC]=۱۰ mg/L، pH=۶/۵، [Light Intensity]= ۱۲/۵ W/m²

همانطوریکه در نمودار ۳ مشاهده می‌شود، میزان حذف جذب در ۲۵۴ نانومتر در مقایسه با TOC بیشتر است. این تفاوت به این دلیل است که از تخریب آروماتیسته و سیستم‌های مزدوج هیومیک اسید راحت تر از معدنی شدن کامل آن و تبدیل هیومیک اسید به CO₂ و H₂O است. البته این نتیجه قابل انتظار است زیرا هیومیک اسید یک ماده پیچیده و دارای چندین حلقه آروماتیکی است. بنابراین پس از تخریب اولیه مولکول حد واسطه‌های متنوعی می‌توانند تولید شوند که هر یک واکنش پذیری متفاوتی در مقابل رادیکال هیدروکسیل دارند.

۳-۲- بررسی تاثیر عوامل موثر بر میزان حذف هیومیک اسید

در مرحله بعد تاثیر به منظور بررسی تاثیر پارامترهای موثر شامل مقدار کاتالیست، شدت نور و زمان واکنش یک سری از آزمایشها انجام و نتایج حاصل در نمودارهای سه بعدی ارائه شدند. شکل ۴-الف تاثیر مقدار کاتالیست و مدت زمان را در راندمان حذف نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، با افزایش مقدار کاتالیست و یا مدت زمان، بازده حذف افزایش می‌یابد. بدلیل انجام گرفتن واکنشهای اکسایش فتوکاتالیزی در سطح کاتالیزور، با افزایش مقدار TiO₂، مساحت سطح کاتالیزور و مراکز فعال آن افزایش می‌یابد. بطوریکه مولکولهای آلاینده بیشتری در سطح کاتالیزور جذب و در نتیجه حذف آلاینده با سرعت بالایی انجام می‌گیرد.



شکل (۴)- اثر مقادیر مختلف نانوذرات TiO₂، زمان و شدت نور در حذف هیومیک اسید در فرآیند UV/TiO₂

همچنین، همانطوریکه در شکل ۴-ب مشاهده می‌شود، با افزایش شدت تابش میزان بازده حذف افزایش می‌یابد. روند فوق را می‌توان بدین صورت توجیه کرد که با افزایش شدت تابش نور UV، نانوفتوکاتالیزور فوتون های بیشتری جذب کرده و در نتیجه جفت حفره-الکترونهای بیشتری در سطح کاتالیزور تشکیل می‌شود که منجر به افزایش غلظت رادیکالهای هیدروکسیل و در نتیجه افزایش سرعت حذف می‌شود.

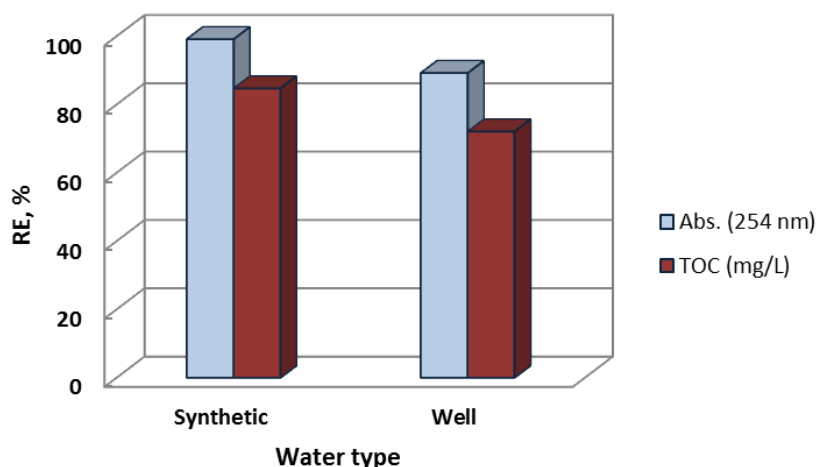
۳-۳- بررسی حذف هیومیک اسید از آب‌های طبیعی

به منظور بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی در حذف هیومیک اسید ابتدا یک نمونه آب چاه آبیاری باغ در اطراف تبریز (باسمنج-باغ یعقوب-عمق چاه ۱۲ متر) تهیه و پارامترهای مختلف آن تعیین گردید (جدول ۱). سپس در حجم مشخصی از آب مقطر، به تدریج مقادیری از هیومیک اسید اضافه می‌شد تا مقدار کل کربن آلی آن به ۶ mg/L برسد. سپس در شرایط مناسب، آزمایش فتوکاتالیستی انجام و میزان کاهش جذب در ۲۵۴ نانومتر و TOC بر هر دو نمونه آب چاه و نمونه آب مصنوعی بررسی گردید. نتایج حاصل در نمودار ۵ نشان داده شده است.

جدول ۱- اندازه گیری پارمترهای نمونه آب چاه آبیاری

پارامتر	مقدار
pH	۷/۵
هدایت الکتریکی (mS/cm ²)	۱۸۷۴
سختی کل (mg/L CaCO ₃)	۱۶۰/۵
قلیائیت (mg/L CaCO ₃)	۱۰۵/۸
کلراید (mg/L)	۳
سولفات (mg/L)	۶/۵
نیتрат (mg/L)	۹/۸
جذب در ۲۵۴ نانومتر	۰/۰۹۸
TOC (mg/L)	۵/۸

همانطور که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با وجود آنکه در پساب مصنوعی تقریباً ۱۰۰٪ جذب در ۲۵۴ نانومتر و ۸۴٪ TOC حذف شده است، مقادیر حذف در شرایط مشابه برای آب چاه پایین تر است.



نمودار ۵- مقایسه حذف جذب و TOC در نمونه آب مصنوعی و آب چاه

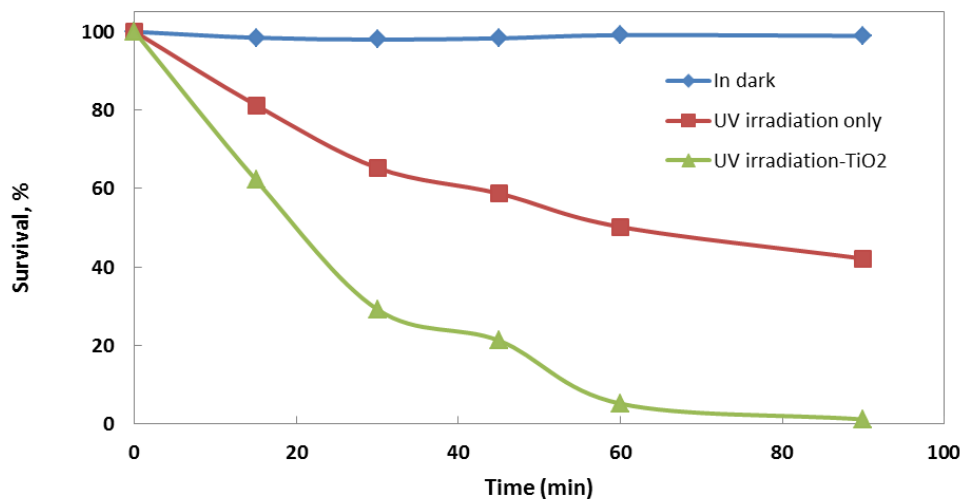
شرایط عمل: [TiO₂]=۲۴۵mg/L, pH=natural, [Light Intensity]= ۱۴/۰ W/m² و Time=۸۵min

دلیل این امر میتواند به حضور آنیون‌های بیکربنات و کلراید نسبت داده شود. در واقع این آنیونها خاصیت جاروب کنندگی رادیکال هیدروکسیل داشته و موجب غیر فعال شدن رادیکالهای هیدروکسیل شده و در نتیجه کاهش راندمان فرآیند می‌شود.

۳-۴- بررسی کارایی فرآیند فتوکاتالیستی در غیرفعالسازی باکتری اشرشیاکلی

در بخش بعدی کارهای پژوهشی انجام گرفته، کارایی فرآیند فتوکاتالیستی در غیرفعالسازی باکتری اشرشیا کلی مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور غلظت تقریبی اولیه باکتری CFU/ml 2×10^3 در نظر گرفته شد. همانطور که در نمودار ۶ مشاهده می‌شود، غیر فعال سازی باکتری در حضور نور و همچنین نور و فتوکاتالیست (تواما) مشاهده می‌شود. اما در حضور فتوکاتالیست

تیتانیوم دی اکسید میزبان بطور قابل ملاحظه ای سریعتر و با راندمان بالا انجام می گیرد. به عبارت دیگر غیرفعالسازی نتیجه تاثیر مستقیم نور فرابنفش و فتوکاتالیست تحریک شده می باشد.

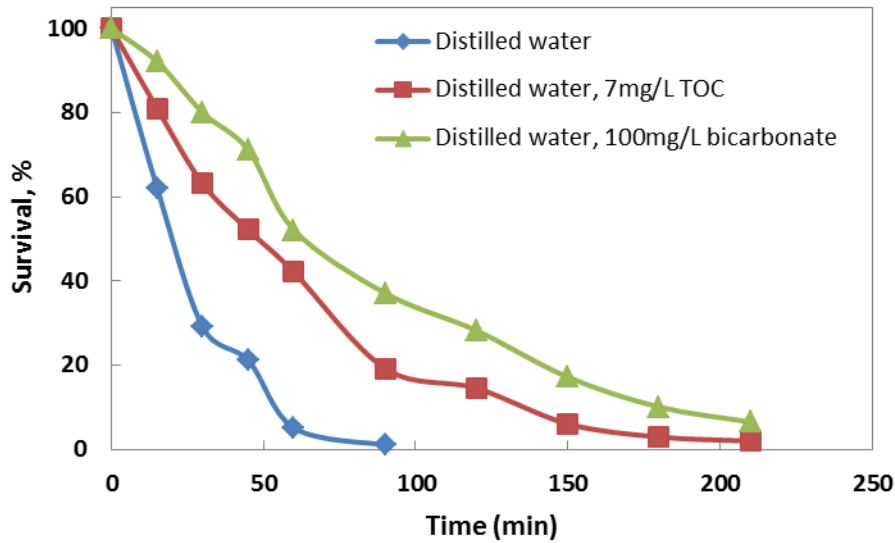


شکل (۶) - نقش موثر اشعه UV و نانوذرات TiO₂ در غیر فعالسازی باکتری E. Coli

شرایط عمل: [TiO₂]=۲۴۵mg/L ، pH=۶/۵ ، [Light Intensity]= ۱۴/۰ W/m²

نور فرابنفش موجب دیمریزه شدن DNA در میکرو ارگانیسم و جلوگیری از تکثیر آن می شود. از سوی دیگر همانطور که در فصل اول شرح داده شد، در حضور نانو ذرات تیتانیوم در اکسید، تابش نور UV موج تشکیل رادیکالهای فعال هیدروکسیل و سوپر اکسید می شود. رادیکالهای مذکور توانایی حمله به میکرو ارگانیسم ها و غیر فعالسازی آنها را دارا هستند با این حال مکانیسم دقیق غیر فعالسازی روشن نیست. دریافت الکترون از کوآنزیم A میکروارگانیسم توسط حفرات تشکیل شده در لایه ظرفیت فتوکاتالیست و دیمره شدن آن، از بین رفتن کارایی عادی غشا سلولی در اثر اکسایش لیپیدهای غشا توسط رادیکالها و همچنین تخریب دیواره سیتوپلاسمی از مکانیسمهای محتمل هستند [۱۲].

در مرحله بعدی از آزمایشهای این قسمت، به بررسی تاثیر حضور آنیون بیکربنات با غلظت ۱۰۰ mg/L و هیومیک اسید با مقدار کل کربن آلی برابر ۱۰ میلی گرم بر لیتر بر غیرفعالسازی E.Coli در آب مقطر پرداخته شد. نمودار ۷ نتایج بررسی را نشان می دهد.

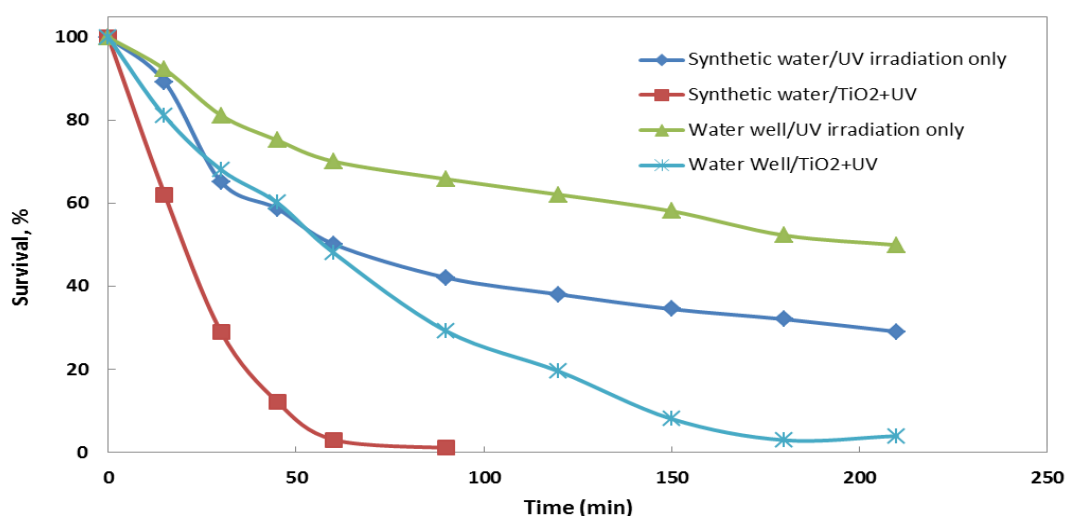


نمودار ۷- تاثیر آنیون کربنات و هیومیک اسید در غیر فعالسازی باکتری E. Coli توسط فرآیند فتوکاتالیستی

شرایط عمل: $[TiO_2]=245mg/L$ ، $pH=6/5$ ، $[Light\ Intensity]=14/0\ W/m^2$ ، $[CO_3^{2-}]=245mg/L$ ، $TOC=10mg/L$

همانطوریکه در نمودار ۷ مشاهده می‌شود، حضور آنیون بیکربنات و همچنین هیومیک اسید از سرعت غیرفعالسازی میکروارگانیسم می‌کاهد. در مورد حضور آنیون کربنات خاصیت جاروب کنندگی آنیون بیکربنات از غلظت رادیکالهای سوپر اکسید و یا هیدروکسیل می‌کاهد. اما در مورد کاهش سرعت در حضور هیومیک اسید سه دلیل زیر می‌تواند صادق باشد: الف) واکنش هیومیک اسید با رادیکالهای آزاد شده، ب) جذب سطحی شدن بر روی سایت‌های فعال فتوکاتالیست و ج) جذب نور فرابنفش

هر کدام از مکانیسم‌های فوق دلیل منطقی برای کاهش سرعت غیر فعالسازی می‌تواند باشد. با توجه به مطالب فوق یعنی کاهش سرعت حذف در حضور هیومیک اسید و آنیون بیکربنات می‌توان انتظار داشت که سرعت حذف در نمونه آب چاه و یا آبهای سطحی پایینتر باشد. لذا در ادامه کارهای پژوهشی، غیر فعالسازی E.Coli در نمونه آب چاه بررسی شد. نتایج در نمودار ۸ مشاهده می‌شوند. لازم به ذکر است که غلظت اشرفی کلی در نمونه آب چاه $9 \times 10^2\ CFU/mL$ بود که موید آلوده بودن آب چاه مورد نظر بود. با توجه به غلظت باکتری در نمونه آب چاه، برای مقایسه نیز غلظت $10^3\ CFU/mL$ در آب مقطر در نظر گرفته شد.



شکل (۸) - غیر فعالسازی باکتری E. Coli توسط فرآیند فتوکاتالیستی در آب چاه و مصنوعی

شرایط عمل: $[TiO_2]=245mg/L$ ، $pH=6/5$ ، $[Light\ Intensity]=14/0\ W/m^2$

همانطوریکه انتظار می‌رفت به دلیل حضور گونه‌های آلی و معدنی موجود در آب سطحی و تاثیر روشی آنها و همچنین جذب سطحی آنها بروی کاتالیست، سرعت کاهش می‌یابد.

۴- نتیجه گیری

در فرآیند حذف فتوکاتالیستی زمانیکه سوسپانسیون هیومیک اسید، بطور جداگانه بدون حضور فتوکاتالیزور در معرض تابش نور UV قرار می‌گیرد در مدت زمان ۱۵۰ دقیقه ۴ درصد از جذب در ۲۵۴ نانومتر حذف شده که این حذف مربوط به فتولیز مستقیم هیومیک اسید توسط نور UV می‌باشد. زمانی که محلول فوق در معرض تابش نانو ذرات تیتانیوم اکسید و در تاریکی قرار می‌گیرد بعد از گذشت ۱۵۰ دقیقه ۲ درصد از جذب در ۲۵۴ نانومتر شده است. زمانی که محلول حاوی هیومیک اسید به همراه نانو ذرات تیتانیوم اکسید بطور جداگانه در معرض تابش نور UV قرار می‌گیرد، درصد حذف جذب در ۲۵۴ نانومتر مدت ۱۵۰ دقیقه به حدود ۹۷ درصد افزایش می‌یابد. دلیل افزایش زیاد کسر تبدیل مربوط به تولید جفت‌های الکترون-حفره و در نهایت تولید رادیکال‌های فعال به ویژه رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد. براساس نتایج بدست آمده با افزایش مقدار کاتالیست، مدت زمان و شدت تابش، بازده حذف افزایش می‌یابد. غیر فعال سازی باکتری اشرشیاکلی در حضور نور و همچنین نور و فتوکاتالیست (تواما) مشاهده می‌شود اما در حضور فتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید میزان بطور قابل ملاحظه ای سریعتر و با راندمان بالا انجام می‌گیرد. به عبارت دیگر غیرفعال سازی نتیجه تاثیر مستقیم نور فرابنفش و فتوکاتالیست تحریک شده می‌باشد. نور فرابنفش موجب دیمریزه شدن DNA در میکرو ارگانیسم و جلوگیری از تکثیر آن می‌شود. از سوی دیگر همانطور که در فصل اول شرح داده شد، در حضور نانو ذرات تیتانیوم در اکسید، تابش نور UV

موج تشکیل رادیکالهای فعال هیدروکسیل و سوپر اکسید می‌شود. رادیکال‌های مذکور توانایی حمله به میکرو ارگانیسم‌ها و غیر فعالسازی آنها را دارا هستند. حضور آنیون بیکربنات و همچنین هیومیک اسید از سرعت غیرفعالسازی میکروارگانیسم می‌کاهد. در مورد حضور آنیون کربنات خاصیت جاروب کنندگی آنیون بیکربنات از غلظت رادیکالهای سوپر اکسید و یا هیدروکسیل می‌کاهد.

۵- منابع

- [1] K. Young and B. Bae *Water Research*, **41** (2007) 2256.
- [2] A. Matilainen, M. Sillanpaa, *Chemosphere*, **80** (2010) 351–365.
- [3] K. K. Philippe, C. Hans, J. MacAdam, B. Jefferson, J. Hart and S. A. Parsons, *Chemosphere*, **81** (2010) 1509–1516.
- [4] R. Al-Rasheed and D. J. Cardin, *Chemosphere*, **51** (2003) 925.
- [5] D. M. A. Alrousan, P. S. M. Dunlop, T. A. McMurray and J. Anthony Byrne, *Water research*, **43** (2009) 47 – 54.
- [6] M. C. Brum and Jose F. Oliveira. *Minerals Engineering*, **20** (2007) 945.
- [7] L.K. Adams, D.Y. Lyon, P.J.J. Alvarez. *Water Research*, **4** (2006) 3527.
- [۸] لادن زمان، رامین یوسفی و محمد نیایی فر، مجله شیمی کاربردی، جلد ۱۰ (۱۳۹۴) ۱۰۷-۱۱۸.
- [9] A. Mahyar¹, A.R. Amani-Ghadim, *Micro & Nano Letters*, **6** (2011) 244.
- [10] A.R. Amani-Ghadim and M.S. Seyed-Dorraji, *Applied Catalysis B: Environmental*, **163** (2015) 539
- [11] K.G. Linden and M. Mohseni, *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, **2** (2014) 148.
- [12] A. G. Rincón, C. Pulgarin, N. Adler and P. Peringer, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **139** (2001) 233.

