



نشریه تابش و فناوری هسته ای، سال ۱۳۹۵، شماره ۱، ۱۳۹۵

## مروری بر سازوکارهای اثر پرتوهای یونیزان در ترکیب با افزودنی‌های شیمیایی و فوتوکاتالیست‌ها بر حذف آلاینده‌های آلی، معدنی و میکروبی از پساب فاضلاب

حمایت عسگری لجایر<sup>۱\*</sup>، نصرت‌اله نجفی<sup>۲</sup>، ابراهیم مقیسه<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> دانشجوی دکتری گروه علوم و مهندسی خاک دانشگاه تبریز، تبریز، آذربایجان شرقی، ایران

<sup>۲</sup> دانشیار گروه علوم و مهندسی خاک دانشگاه تبریز، تبریز، آذربایجان شرقی، ایران

<sup>۳</sup> استادیار پژوهشکده کشاورزی هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، تهران، ایران

(تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۴/۱۱/۰۴ - تاریخ پذیرش مقاله: ۱۳۹۵/۰۲/۰۷)

### چکیده

تمرکز جمعیت و صنعت در نقاط مختلف باعث تولید حجم زیادی از فاضلاب و پساب شده است؛ به طوری که، نبود تصفیه‌خانه‌های کافی و عدم توجه به روش‌های تصفیه مناسب و حذف آلاینده‌ها، دشواری‌های زیست محیطی فراوانی را ایجاد کرده است. کاربرد پرتوهای یونیزان برای حذف آلاینده‌های پساب به‌تنهایی به دزهای جذبی بیش‌تری نیاز داشته و ممکن است در مقیاس صنعتی از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نباشد. برای کاهش دز لازم حذف آلاینده‌های آلی، معدنی و میکروبی با پرتوهای یونیزان، استفاده از مواد شیمیایی افزایش‌دهنده یا جاروکننده گونه‌های اکسنده و کاهنده بسته به نوع آلاینده و فوتوکاتالیست‌ها پیشنهاد شده است. نبود مطالعه در مورد افزودنی‌های شیمیایی و فوتوکاتالیست‌های قابل تلفیق با پرتوهای یونیزان در ایران، لزوم معرفی این فن‌آوری‌ها و سازوکار تأثیر آن‌ها را آشکار می‌سازد. با توجه به کاربرد پساب در ایران عمدتاً در کشت محصولات کشاورزی و ورود آلاینده‌های آلی و معدنی به زنجیره غذایی با مصرف این گیاهان، کاربرد روش‌های نوین حذف آلاینده‌های مختلف از پساب از جمله تکنیک تلفیق پرتوتابی یونیزان و مطابقت پساب مصرفی با استانداردهای مربوطه ضروری است. لذا، مقاله حاضر به بررسی سازوکارهای تلفیق پرتوهای یونیزان مانند گاما و بیم الکترون با مواد شیمیایی و فوتوکاتالیست‌ها مانند متانول، ترت‌بوتانول، تیواوره، پراکسید هیدروژن، ازون،  $pH$  گازهای مختلف، دی‌اکسید تیتانیم و غیره در حذف آلاینده‌های آلی، معدنی و میکروبی و عوامل تغییر دهنده این سازوکارها می‌پردازد. به‌طور کلی، انتخاب نوع مواد افزودنی برای حذف آلاینده ویژه بر اساس ثابت واکنش آنها با آلاینده و مقایسه افزودنی‌های مختلف نیز با محاسبه  $G$ -Value، ثابت دز و بازده حذف آلاینده انجام می‌شود.

**واژه‌های کلیدی:** پرتو یونیزان، پساب، دی‌اکسید تیتانیم، فلزات سنگین

\* آذربایجان شرقی، تبریز، دانشگاه تبریز، گروه علوم و مهندسی خاک

پست الکترونیکی: [h-asgari@tabrizu.ac.ir](mailto:h-asgari@tabrizu.ac.ir)

## ۱. مقدمه

طول فرآیند فوتوکاتالیستی، بیشترین استفاده را دارد [۹]. نانوذرات دی اکسید تیتانیم مشابه سایر فوتوکاتالیست ها دارای برخی معایب مانند محدودیت جداسازی و استفاده مجدد در کاربرد پودری آن ها در سیستم های تصفیه آب و پساب [۱۰]، تمایل زیاد به کلوخه شدن در غلظت بالا به دلیل اندازه، مورفولوژی، ویژگی های فیزیکی و شیمیایی [۹]، کدر شدن محلول در غلظت بالا، عدم نفوذ پرتو فرابنفش و کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی [۱۱]، نیاز به تکان دادن مداوم برای جلوگیری از ته نشینی فوتوکاتالیست و اطمینان از تماس مؤثر دی اکسید تیتانیم و گونه هدف [۱۲]، بازترکیب سریع الکترون - حفره و کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی [۱۳]، امکان استفاده تنها در آب و پساب های دارای مقدار کم آلاینده ها در صورت ترکیب آن ها با پرتو فرابنفش به دلیل محدود بودن شارش فوتون های آن ها [۱۰]، لزوم تاباندن فوتون های پرتو فرابنفش با طول موج کمتر از ۴۰۰ نانومتر برای تأمین انرژی بیشتر از باند گاف آن برای برانگیختگی الکترون ها [۹] می باشد. گزارش شده است که رفع معایب مذکور به ترتیب می تواند به وسیله کاربرد فیلم های نازک دی اکسید تیتانیم به جای کاربرد پودری آن ها [۱۲] یا همراه کردن فوتوکاتالیست ها با فرآیند های غشایی [۱۰]، سوار کردن دی اکسید تیتانیم بر روی موادی مانند کربن فعال، نانو تیوب های کربن، گرافن و غیره، دوپ کردن<sup>۱</sup> دی اکسید تیتانیم با فلزات واسطه برای متوقف کردن بازترکیبی الکترون-حفره و کاهش باند گاف [۱۳]، همراه کردن<sup>۲</sup> دی اکسید تیتانیم با سایر نیمه هادی های دارای باند گاف کوچک تر و به تبع آن کاهش انرژی مورد نیاز برای برانگیختگی الکترون ها [۹] و ترکیب دی اکسید تیتانیم با یونیزان [۱۴] انجام شود. ترکیب دی اکسید تیتانیم با یونیزان علاوه بر اثر هم افزایی و کاهش دز جذبی مورد نیاز برای تخریب

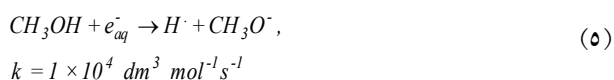
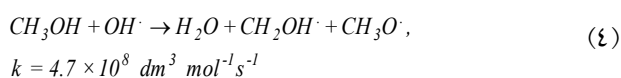
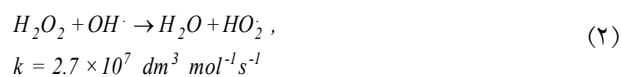
پرتو هایی که در برهم کنش با مواد سبب برانگیختگی و یا یونیزه شدن آن ها می شوند، پرتو های یونیزان نامیده می شوند. از یونیزان می توان ذرات آلفا، بتا، اشعه های گاما، ایکس و غیره را نام برد [۱]. استفاده از یونیزان مانند گاما و بیم الکترون در تصفیه و گندزدایی پساب در نقاط مختلف دنیا بررسی شده و نتایج رضایت بخشی به دست آمده است [۳، ۴]. کاربرد منفرد یونیزان برای تصفیه و گندزدایی پساب به دز های جذبی بالایی نیاز داشته و ممکن است در مقیاس صنعتی از لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه نباشد [۳]. محققان مختلف برای کاهش دز لازم حذف آلاینده های آلی، معدنی و میکروبی با یونیزان، استفاده از مواد شیمیایی افزاینده یا جارو کننده گونه های اکسند و کاهنده بسته به نوع آلاینده و فوتوکاتالیست ها را پیشنهاد داده اند [۵، ۶]. فوتوکاتالیست ها از روش های فرآیند اکسایش پیشرفته مبتنی بر فعالیت کاتالیستی اکسید و غیراکسید های فلزی نیمه هادی می باشد. همه نیمه هادی های اکسیدی و غیر اکسیدی توانایی استفاده به عنوان فوتوکاتالیست را دارد، ولی نوع اکسیدی آن ها به دلیل حساسیت محل باند های ظرفیت و هدایت آن ها به pH (نشان دهنده تمایل فوتوکاتالیست ها برای جذب یون هیدروژن، هیدروکسیل و آلاینده های آلی) و منشأ باند ظرفیت نیمه هادی های اکسیدی، مؤثرتر از نوع غیر اکسیدی می باشد [۷]. به طور کلی، نانو ذرات دی اکسید تیتانیم در بین فوتوکاتالیست ها به دلیل برخی مزایا مانند پایداری شیمیایی، نوری و الکترونیکی بالا [۸]، ایمنی، غیرسمی بودن، مقاومت بالا در برابر اسید و بازها، امکان استفاده در تصفیه محیط زیست و به عنوان افزودنی در مواد غذایی و پزشکی به دلیل عدم تولید محصولات سمی در

<sup>۱</sup> Doping<sup>۲</sup> Coupling

سازوکار تأثیر تلفیق آن‌ها با یونیزان برای حذف آلاینده‌های آلی، معدنی و میکروبی بحث و بررسی شود.

## ۲. سازوکار تأثیر افزودنی‌های شیمیایی بر حذف آلاینده‌های مختلف با یونیزان در پساب

در انتخاب نوع مواد افزودنی قبل از پرتوتابی یونیزان، بایستی حذف نوع آلاینده‌های آلی، معدنی و میکروبی در نظر گرفته شود. گزارش شده است پراکسید هیدروژن به عنوان تحریک کننده تولید رادیکال هیدروکسیل ( $\text{OH}^\cdot$ ) [۶]، متانول ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) جاروکننده رادیکال هیدروکسیل [۶]، تیواوره ( $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$ ) جاروکننده قوی رادیکال‌های هیدروکسیل، هیدروژن  $\text{H}^\cdot$  و الکترون هیدراته ( $e_{aq}^-$ ) [۱۷]، تری‌بوتانول ( $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ) جاروکننده قوی رادیکال هیدروکسیل نسبت به رادیکال هیدروژن و الکترون هیدراته [۱۷]، ازون تحریک کننده تولید رادیکال هیدروکسیل [۱۸]، کربنات یا بیکربنات جارو کننده رادیکال هیدروکسیل [۱۹] و نیترات جارو کننده الکترون هیدراته و رادیکال هیدروکسیل [۱۸] می‌باشد. سازوکار تأثیر مواد افزودنی مذکور در واکنش‌های زیر بیان شده است.



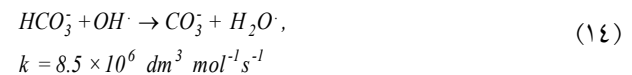
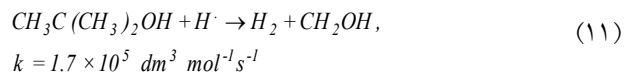
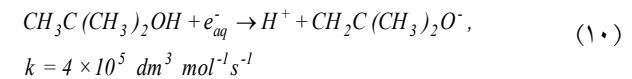
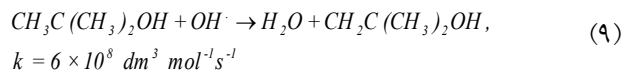
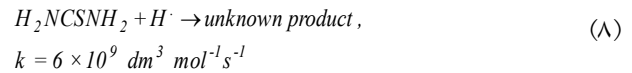
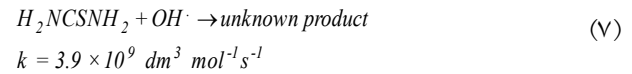
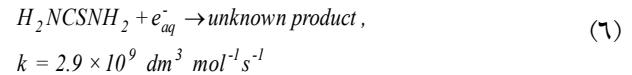
آلاینده‌ها، باعث رفع محدودیت‌های ترکیب آن با پرتو فرابنفش شده و حتی قابلیت برانگیخته نمودن نانوذراتی با انرژی گاف بزرگ تر از دی اکسید تیتانیم را نیز دارند [۱۴].

بلور نانو ذرات دی اکسید تیتانیم دارای سه شکل آناتاز، روتایل و بروکایت بوده که دارای تفاوت‌هایی در اندازه ذرات، انرژی باند گاف و خاصیت فوتوکاتالیستی با یکدیگر می‌باشند. بلورهای آناتاز، بروکایت و روتایل نانو ذرات دی اکسید تیتانیم به طور معمول به ترتیب در اندازه‌های کوچک تر از ۱۱، ۱۱ تا ۳۵ و بزرگ تر از ۳۵ نانومتر وجود دارند [۱۰]. همچنین بلور منفرد روتایل و آناتاز به ترتیب دارای انرژی باند گاف ۳ و ۳/۲ الکترون ولت می‌باشند [۱۳]. در مقایسه بین این سه حالت بلوری منفرد، آناتاز بیشترین فعالیت فوتوکاتالیستی را داشته [۱۵]، ولی تحقیقات بیانگر این مطلب بوده که به دلیل برخی معایب کاربرد منفرد هر یک از این شکل‌ها مانند اندازه بزرگتر، سطح ویژه کمتر و کاهش سرعت واکنش‌های تخریب آلاینده‌ها با روتایل [۱۰]، باند گاف بزرگتر آناتاز و نیاز به انرژی بیشتر برای برانگیختگی الکترون‌ها [۱۳]، افزایش بازترکیبی الکترون-حفره در فاز دهنده الکترون و کاهش تعداد الکترون و حفرات شرکت کننده در واکنش‌های شیمیایی در کاربرد منفرد هر دو شکل [۸] (و غیره) باعث معرفی مخلوط شکل‌های آناتاز و روتایل به عنوان فوتوکاتالیست پودری مؤثر در شکل تجاری شده است [۱۰].

تلفیق یونیزان با افزودنی‌های شیمیایی و فوتوکاتالیست‌ها مانند دی اکسید تیتانیم برای کاهش دز مورد نیاز حذف آلاینده‌های آلی، معدنی و میکروبی در پساب توسط محققان مختلف پیشنهاد شده است [۱۶]. بنا به مطالعات انجام شده، در کشور ما مطالعه‌ای در مورد تلفیق یونیزان با افزودنی‌های شیمیایی و فوتوکاتالیست‌ها انجام نشده است. لذا، در این بررسی سعی شد



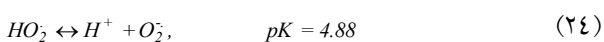
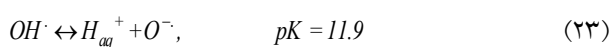
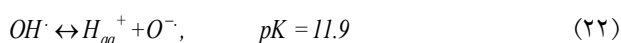
به طور کلی، پراکسید هیدروژن در غلظت های مناسب و زیاد به ترتیب به عنوان تحریک کننده (واکنش (۱)) و جاروکننده (واکنش (۲)) رادیکال هیدروکسیل عمل می نماید. ترکیب های متانول یا ترت بوتانول و تیواوره به ترتیب برای بررسی اهمیت رادیکال هیدروکسیل و گونه های واکنش پذیر اولیه (رادیکال هیدروکسیل، هیدروژن و الکترون هیدراته) در تجزیه آلاینده ها قبل از پرتوتابی افزوده می شود [۶]. نیترات واکنش پذیری با رادیکال هیدروکسیل نداشته ولی به سرعت با الکترون هیدراته برای تولید نیتريت واکنش می دهد. احتمال انجام این واکنش با کاهش غلظت اکسیژن به دلیل رقابت نیترات و اکسیژن برای واکنش با الکترون هیدراته افزایش می یابد. نیتريت بعد از تشکیل به عنوان جارو کننده مؤثر رادیکال هیدروکسیل عمل نموده و با اکسایش مجدد سریعاً مقدار آن کاهش می یابد. در حالت طبیعی، با زیاد شدن غلظت نیترات در آب یا پساب به بیش از ۸۰ میکرو مول بر لیتر، با الکترون هیدراته واکنش داده و تولید یون نیتريت می کند [۱۸]. با افزایش غلظت اکسیژن یا کاهش غلظت نیترات می توان از تشکیل نیتريت در طول پرتوتابی جلوگیری نمود. واکنش پذیری رادیکال هیدروکسیل با یون کربنات بیشتر از بیکربنات بوده و رادیکال کربنات تولید شده نیز نسبتاً غیر واکنش پذیر می باشد. همچنین، الکترون هیدراته به آرامی با کربنات و بیکربنات واکنش داده و قابلیت رقابت با واکنش بین الکترون هیدراته و اکسیژن حل شده را ندارد [۲۰]. در مورد ترکیب ازون با پرتوتابی می توان بیان نمود که واکنش پذیری ازون با الکترون هیدراته و رادیکال هیدروژن بیشتر از رادیکال هیدروکسیل می باشد [۱۸]. لذا، انتخاب غلظت مناسب پراکسید هیدروژن و همچنین کاربرد یا عدم کاربرد ترکیب های نیترات، کربنات یا بیکربنات، متانول، ترت بوتانول و ازون برای



تحریک حذف آلاینده‌ها با پرتوتابی به نوع آلاینده بستگی دارد. اثر های افزودن ترکیب های مذکور در حذف فلزات سنگین با پرتوتابی بررسی نشده، ولی می‌توان حدس زد که با افزودن غلظت های زیاد پراکسید هیدروژن یا افزودن کربنات یا بی‌کربنات، متانول و ترت‌بوتانول به دلیل جاروکردن رادیکال هیدروکسیل، بازده حذف فلزات بیشتر خواهد بود. همچنین، با درگیر شدن نیترات در واکنش های کاهش و اکسایش مجدد و جارو شدن رادیکال هیدروژن و الکترون هیدراته با ازون، افزودن این ترکیب ها بر حذف فلزات سنگین به ترتیب تأثیر اندک یا بی تأثیر و اثر های کاهشی خواهد داشت. در مورد اثر افزودنی های مذکور بر حذف آلاینده های آلی توسط پرتوتابی می‌توان بیان نمود که با در نظر گرفتن نوع آلاینده آلی و قابلیت حذف با رادیکال هیدروکسیل یا الکترون هیدراته، تأثیر غلظت های مختلف پراکسید هیدروژن و یا افزودن کربنات یا بی‌کربنات، متانول، ترت‌بوتانول، نیترات و ازون متفاوت خواهد بود. گزارش شده است که افزودن یک تا دو میلی‌مولار پراکسید هیدروژن و یا افزودن ترت‌بوتانول و تیواوره قبل از پرتوتابی بازده حذف مترونیدازول را در محلول آبی به ترتیب افزایش و کاهش داده است [۱۷]. بتولی و همکاران تأثیر غلظت های ۲۰ و ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر بی‌کربنات/کربنات، ۱ و ۵۰ میلی گرم بر لیتر نیترات و سطوح دز صفر، ۰/۵ و ۵ کیلوگری پرتو گاما بر حذف پنتاکلروفنول و تری‌کلرواتیلن از محلول آبی حاوی آن را بررسی و گزارش کردند که غلظت های به کار برده شده نیترات و غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر کربنات/بی‌کربنات بر حذف هر دو ترکیب آلی هالوژنه اثر معنا داری نداشته و فقط در غلظت ۲۰۰ میلی گرم بر لیتر کربنات /بی‌کربنات و دز ۰/۵ کیلوگری بازده حذف به طور معنا داری کاهش داشت [۲۰].

در مورد افزودنی های شیمیایی برای تنظیم pH پرتوتابی می‌توان بیان نمود که گونه های اکسنده حاصل از پرتوتابی در

تعادل های وابسته به pH قرار دارند (واکنش های ۲۵-۲۳)؛ به طوری که pKa واکنش تعادلی رادیکال هیدروکسیل ۱۱/۹۲ بوده و در pH های کمتر از ۱۱/۹۲، رادیکال هیدروکسیل گونه غالب بوده ولی در pH های بیشتر از ۱۱/۹۲ گونه (O<sup>-</sup>) غالب می‌باشد. به طور مشابه نیز pKa واکنش تعادلی گونه رادیکال پراکسیل (HO<sub>2</sub>)، نیز ۴/۸۸ بوده و در pH های کمتر و بیشتر از ۴/۸۸ به ترتیب رادیکال های پراکسیل و آنیون پرهیدروکسید (O<sub>2</sub><sup>-</sup>) غالب می‌باشند [۲۱]. همچنین در pH های کوچک تر از ۱۱/۶۵، پراکسید هیدروژن نیز به عنوان یکی از گونه های اکسنده نقش ایفا می‌نماید [۲۲]. بنابراین، با توجه به مطالب مذکور می‌توان تأثیر pH بر تولید گونه های اکسنده تحت پرتوتابی را به چند منطقه مانند پرتوتابی در pH های کمتر از ۵، ۵ تا ۱۱/۶۵، ۱۱/۶۵ تا ۱۱/۹ و بیشتر از ۱۱/۹ تقسیم بندی نمود؛ به طوری که در pH های کمتر از ۵ رادیکال های هیدروکسیل، پراکسیل و پراکسید هیدروژن، ۵ تا ۱۱/۶۵ رادیکال های هیدروکسیل، آنیون پرهیدروکسید و پراکسید هیدروژن، ۱۱/۶۵ تا ۱۱/۹ رادیکال هیدروکسیل و آنیون پرهیدروکسید و بیشتر از ۱۱/۹ آنیون پرهیدروکسید و (O<sup>-</sup>) به عنوان گونه غالب اکسنده عمل می‌نمایند. رادیکال هیدروکسیل نسبت به دیگر گونه های اکسنده مانند پراکسیل و (O<sup>-</sup>) واکنش پذیری بالایی داشته [۲۱] و باعث آسیب های کشنده در جانداران بیمارگر می‌شود. بنابراین می‌توان حدس زد که pH های که نسبت رادیکال هیدروکسیل به دیگر اکسنده ها بالا بوده، سبب افزایش آسیب به جانداران بیمارگر و به تبع آن کاهش دز مورد نیاز برای گندزدایی شده و بر حذف فلزات سنگین اثر معکوس می‌گذارد.



توجه به اهداف پرتوتابی پساب و حذف نوع مشخصی از آلاینده ها، می‌توان پرتوتابی را به وسیله ترکیب با گازهای مختلف بهینه نمود.

گزارش شده است که برای مقایسه اثر افزودنی‌های شیمیایی بر تخریب آلاینده های مختلف از مقادیر  $G$ -Value،  $K_1$  یا ثابت دز و بازده حذف آلاینده تحت افزودنی‌های مختلف ( $\eta$ ) استفاده می‌شود. در مورد آلاینده های مختلف، مقادیر  $G$ -Value از معادله (۲۶) و مقادیر  $\eta$  از معادله (۲۷) محاسبه می‌شود. در معادله  $G$ -Value برای آلاینده های مختلف،  $C_0$ ،  $C$ ،  $N_A$  و  $D$  به ترتیب غلظت مولار اولیه یا قبل از پرتوتابی آلاینده، غلظت مولار باقیمانده یا بعد از پرتوتابی آلاینده، عدد آواگادرو برابر  $6.023 \times 10^{23}$  مولکول بر مول، دز جذبی بر حسب کیلو گری و عدد  $6.24 \times 10^{19}$  نیز عامل تبدیل کیلوگری به ۱۰۰ الکترون ولت بر لیتر می‌باشد [۶،۲۱]. ثابت دز و بازده تخریب به ترتیب بر حسب یک بر کیلو گری و درصد خواهد بود [۶،۱۶]. از ثابت دز می‌توان برای محاسبه  $D_{0.9}$ ،  $D_{0.5}$  و  $D_{0.99}$  به ترتیب دز لازم برای تخریب ۰.۵، ۹۰ و ۹۹ درصد آلاینده مورد نظر طبق واکنش های زیر استفاده نمود [۱۷،۲۱].

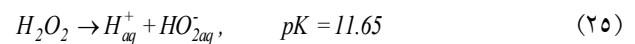
$$G\text{-Value} = \frac{(C_0 - C) \times N_A}{D \times 6.24 \times 10^{19}} \quad (26)$$

$$\eta = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100\% \quad (27)$$

$$C = C_0 e^{-k_1 D} \quad (28)$$

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -K_1 D \quad (29)$$

$$D_{0.5} = \frac{\ln 2}{K_1} \quad (30)$$



از افزودنی های شیمیایی دیگر می‌توان به ترکیب فرآیند پرتوتابی محلول های آبی یا پساب با گاز های مختلف مانند هوا، نیتروژن، اکسیژن، آرگون، خلأ و غیره برای هوادهی و تغییر اتمسفر پرتوتابی و یا شرایط بدون هوادهی اشاره نمود. شرایط هوادهی با گاز های مختلف یا بدون هوادهی بر مقادیر رادیکال های آزاد تولیدی و به تبع آن سازوکار تأثیر پرتوتابی بر انواع آلاینده ها اثر دارد. به طور کلی، در مورد تغییر اتمسفر محلول یا پساب در طول پرتوتابی می‌توان بیان نمود که به دلیل واکنش های مصرف اکسیژن مانند واکنش با گونه های کاهنده، مواد معدنی یا آلی، غلظت اکسیژن در طول پرتوتابی کاهش یافته و ممکن است به وضعیت عاری از اکسیژن در دز های بالا منجر گردد. گزارش شده است که در طول پرتوتابی محلول حاوی ۵۰۰-۵۰ میکرو مول بر لیتر توفوردی<sup>۱</sup> در شرایط بدون هوادهی، غلظت اکسیژن به صورت خطی با نسبت ۱/۱ میلی گرم بر لیتر بر ۱۰۰ گری تا دز ۷۰۰ گری کاهش یافت؛ به طوری که در دز ۱ کیلو گری تنها چهار درصد از مقدار اولیه اکسیژن باقی ماند. نتایج مذکور بر ضرورت تأمین اکسیژن در طول پرتوتابی مخصوصاً در دزهای بالای ۱ کیلوگری تأکید دارند. برای ثابت نگه داشتن غلظت اکسیژن اولیه در طول پرتوتابی به میزان ۸ میلی گرم بر لیتر یا ۰/۲۵ میلی مول، اشباع هوا با شدت جریان ۱ لیتر بر دقیقه توصیه گردید [۲۳]. در محلول های اشباع نیتروژن ( $N_2$ )، اکسیژن نبوده و واکنش گونه های کاهنده با اکسیژن انجام نشده و گونه های واکنش پذیر همان گونه های اولیه (رادیکال هیدروکسیل، هیدروژن و الکترون هیدراته) خواهد بود [۲۱]. به طور کلی، در مورد تأثیر هوادهی یا اشباع نمودن پساب با گازهای مختلف بر حذف آلاینده ها می‌توان بیان نمود که با

<sup>۱</sup> 2,4-D

$$D_{0.9} = \frac{\ln 10}{K_1} \quad (31)$$

$$D_{0.99} = \frac{\ln 99}{K_1} \quad (32)$$

شده بود [۶]. زنگ و همکاران با افزودن ۰/۵ و ۱ درصد متانول و ۰/۱ و ۰/۲ میلی مولار تیواوره نتایج مشابه با تحقیقات لیو و همکاران [۶] در مورد ترکیب ایوپروفن به دست آوردند [۱۹]. افزودن پراکسید هیدروژن به میزان ۰/۱ و ۰/۵ درصد نیز به ترتیب باعث افزایش و کاهش بازده حذف ایوپروفن گردید. واسیم و همکاران نیز با محاسبه تغییرات G-Value محلول رنگی تحت تأثیر ترکیب افزودنی های مختلف با پرتو گاما گزارش کردند که در هر دز معین مقادیر G-Value در pH با مقدار ۹، بیشتر از ۵ و ۱۲ بود. همچنین G-Value در حضور پراکسید هیدروژن و اکسیژن نسبت به اشباع با نیتروژن بیشتر بود. با افزایش دز پرتوتابی در حضور مواد افزودنی و pH های مختلف، مقادیر G-Value کاهش یافت. افزایش G-Value تحت تأثیر مواد افزودنی یا در pH خاص نشان دهنده حذف تعداد بیشتر مولکول های آلاینده به ازای دریافت انرژی برابر در آن شرایط بوده، یا به عبارتی دیگر نشان دهنده مؤثر بودن پرتوتابی در ترکیب با مواد افزودنی برای حذف آلاینده مشخص بود. آنان همچنین دز لازم برای حذف ۵۰، ۹۰ و ۹۹ درصد (به ترتیب  $D_{0.9}$ ،  $D_{0.5}$  و  $D_{0.99}$ ) آلاینده را در شرایط pH یا مواد افزودنی مختلف محاسبه و گزارش کردند که دز لازم برای تخریب ۵۰، ۹۰ و ۹۹ درصد رنگ در غلظت های کم، pH مقدار ۹ و حضور پراکسید هیدروژن کمتر بود [۲۱]. کونگمونی و همکاران نیز گزارش کردند که با افزایش دز جذبی بازده حذف فریول دی استات (PDA) افزایش یافت. G-Value فریول دی استات در دز بین ۰/۵ تا ۱ کیلو گری افزایش ولی بعد از آن به طور تدریجی کاهش یافت. افزایش مقادیر G-Value در دز بین ۰/۵ تا ۱ کیلو گری به افزایش حذف متانول و حذف کامل آن در دز ۱ کیلو گری و کاهش در مقادیر بیشتر از ۱ کیلو گری نیز به واکنش های رقابتی نسبت داده شد. همچنین مواد افزودنی ۲-پروپانول و ترت-بوتانول (۰/۱ مولار) و متانول (۲ و ۳ درصد) استفاده و مشاهده

با توجه به این که مقایسه تأثیر افزودنی های شیمیایی و گاز های مختلف بر حذف آلاینده های معدنی مانند فلزات سنگین با شاخص های مذکور خیلی کم انجام شده است؛ لذا، به برخی تحقیقات انجام یافته در مورد آلاینده های آلی اشاره می شود. لیو و همکاران اثر مواد افزودنی پراکسید هیدروژن (صفر تا ۱۲ درصد)، متانول (۱/۵ و ۳ درصد)، تیواوره (۰/۲۸ و ۰/۵۶ میلی مولار) در ترکیب با دز های پرتوتابی صفر، ۰/۳، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ کیلو گری پرتو گاما بر تخریب دیکلوفناک را بررسی و گزارش کردند که افزودن بیشتر از ۳ درصد پراکسید هیدروژن و افزودن متانول و تیواوره در یک دز معین باعث کاهش بازده حذف دیکلوفناک گردید؛ ولی با افزایش دز جذبی در حضور یا عدم حضور متانول و تیواوره، بازده حذف دیکلوفناک افزایش یافت. کاهش بازده حذف دیکلوفناک در حضور متانول و تیواوره نشان دهنده حذف آن با دو سازوکار اکسایش با رادیکال هیدروکسیل و کاهش با رادیکال هیدروژن و الکترون هیدراته بود. G-Value دیکلوفناک با افزایش غلظت آن و دز پرتوتابی، به ترتیب افزایش و کاهش یافت. تغییرات بازده حذف برعکس تغییرات G-Value بود. کاهش G-Value نشان دهنده کاهش بازده فرآیند پرتوتابی گاما با افزایش زمان پرتوگیری (دز پرتوتابی) بود. دلایل کاهش G-Value، افزایش رقابت بین رادیکال های آزاد تولید شده با رادیولیز آب شامل رادیکال هیدروکسیل، هیدروژن، الکترون هیدراته و غیره برای واکنش با مولکول های حل شده (دیکلوفناک) و افزایش واکنش های بازترکیبی رادیکال-رادیکال ذکر گردید. همچنین افزایش G-Value با افزایش غلظت اولیه نشان دهنده شانس بیشتر رادیکال های آزاد تولید شده برای واکنش با مولکول های حل

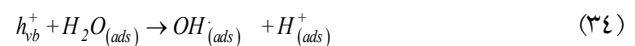
گونه های موجود در سطح و محلول می شود. در اکثر موارد، حفره و الکترون به ترتیب با آب یا یون هیدروکسیل و مولکول اکسیژن متصل به سطح برای تولید رادیکال هیدروکسیل و آنیون پرهیدروکسید واکنش می دهد. واکنش های مذکور ضمن جلوگیری از بازترکیبی الکترون-حفره تولید شده در مرحله اول، باعث تخریب آلاینده های آلی و میکروبی با گونه های اکسنده تولید شده مانند رادیکال هیدروکسیل، پراکسیل، آنیون پرهیدروکسید و پراکسید هیدروژن می باشد. [۱۳]

برای حذف آلاینده های مختلف با تلفیق فوتوکاتالیست ها و یونیزان، علاوه بر عوامل مؤثر بر پرتوتابی منفرد ذکر شده در مقاله دیگر نگارندگان چاپ شده در مجله تابش و فناوری هسته ای [۲]، فاکتور های مختلفی مانند غلظت آلاینده ها، غلظت فوتوکاتالیست، pH، مقدار اکسیژن محلول [۱۳]، نوع و شکل بلوری فوتوکاتالیست [۸]، افزودنی های دارای خاصیت اکسنده [۲۶] و کاهنده [۵] اثر دارد. لذا برای تشدید حذف آلاینده های ویژه موجود در آب یا پساب، آشنایی با سازوکار تأثیر آن ها ضرورت دارد. در مورد سازوکار تأثیر غلظت، نوع و شکل بلوری فوتوکاتالیست می توان بیان نمود که افزایش غلظت فوتوکاتالیست تا حد بهینه و زیاد به ترتیب به عنوان تحریک کننده و بازدارنده حذف آلاینده ها عمل می نماید؛ به طوری که، افزایش غلظت تا حد بهینه علاوه بر افزایش جذب فیزیکی آلاینده بر سطح نانوذرات، تعداد جایگاه های فعال در سطح برای تولید زوج الکترون-حفره، انجام واکنش های اکسایش یا کاهش فوتوکاتالیستی و تخریب آلاینده های مختلف افزایش خواهد یافت؛ ولی با افزایش مقادیر بیشتر غلظت فوتوکاتالیست، علاوه بر کدر شدن سوسپانسیون و جلوگیری از نفوذ پرتو فرابنفش، تشکیل کلوخه افزایش، سطح فعال و تخریب آلاینده ها کاهش خواهد یافت [۱۳].

شد که با حضور هر سه ترکیب حذف رادیولیتیکی PDA کاهش یافت [۲۴].

### ۳. سازوکار تأثیر افزودن فوتوکاتالیست ها بر حذف آلاینده های مختلف با یونیزان در پساب

در مورد افزودن کاتالیست ها یا مواد حساس کننده به پرتو می توان بیان نمود که به دلیل نیاز به دز جذبی بالا برای تخریب آلاینده ها در تیمار منفرد پرتوتابی، ترکیب آن با برخی کاتالیست ها برای بهینه کردن تأثیر پرتوتابی ضروری است [۲۵]. فوتوکاتالیست های نیمه هادی گروهی از کاتالیست ها بوده که بر اثر جذب فوتون با انرژی بیشتر از باند گاف آن ها واکنش های شیمیایی در سطح آن ها تسریع می شود [۱۴]. سازوکار کلی تسریع حذف آلاینده های آلی، معدنی و میکروبی بر اساس واکنش های فوتوکاتالیستی به صورت معادله های زیر می باشد [۱۳].



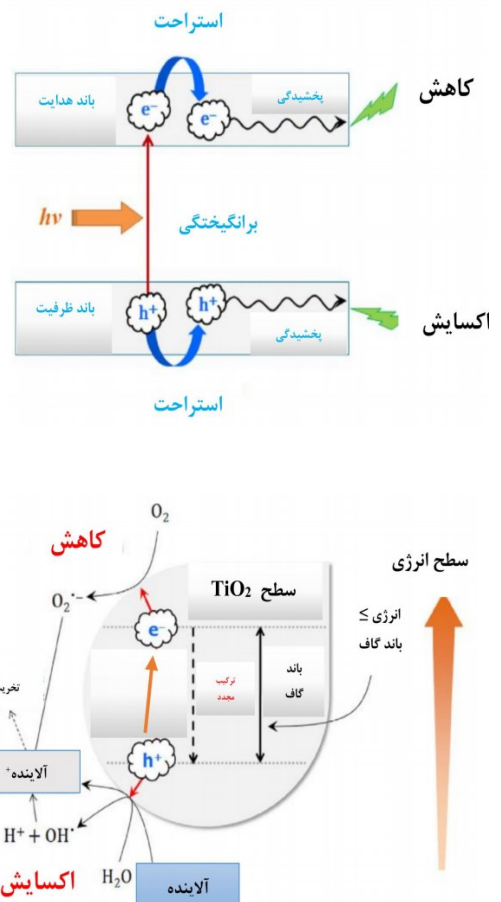
جذب فوتون های دارای انرژی بزرگ تر یا مساوی انرژی باند گاف نیمه هادی سبب برانگیختگی الکترون باند ظرفیت و رفتن آن به باند هدایت شده و به تبع آن جفت الکترون-حفره به ترتیب در باند هدایت و ظرفیت تشکیل می شود. الکترون باند هدایت ( $e_{cb}^-$ ) و حفره باند ظرفیت ( $h_{vb}^+$ ) به سطح فوتوکاتالیست مهاجرت کرده و به ترتیب وارد واکنش های کاهش و اکسایش با دیگر



جیوه (II) محلول در غیاب پرتو فرابنفش به ترتیب بر سطح فوتوکاتالیست هومبیکت و دگوسا جذب شد. مقدار بهینه فوتوکاتالیست ۲ گرم بر لیتر تعیین شد، به طوری که کاهش در مقادیر بیشتر به دلیل کلوخه شدن ذرات بر اثر برخورد با همدیگر و کمتر از آن به کاهش جایگاه های فعال نسبت داده شد [۲۷].

نتایج چن و ری مغایر با مشاهده های خلیل و همکاران [۲۷] بوده؛ به طوری که آن ها کاهش فوتوکاتالیستی یون های فلزی در محلول حاوی ۰/۶ میلی مولار فلزات با غلظت ۲ گرم بر لیتر دی اکسید تیتانیم با برند های تجاری دگوسا P25 و هومبیکت UV100 (۱۰۰ درصد آنتاز) و پرتو فرابنفش مقایسه و گزارش کردند که دی اکسید تیتانیم دگوسا P25 فعالیت خوب برای کاهش فوتوکاتالیستی فلزات  $Fe^{3+}$ ،  $Cr^{6+}$ ،  $Ag^+$  و  $Hg^{2+}$  نشان داد. با کاربرد برند هومبیکت UV100 به  $Fe^{3+}$  جز برای سایر یون های فلزی واکنش پذیری بسیار کم یا عدم واکنش پذیری مشاهده گردید. یون های  $Fe^{2+}$ ،  $Cu^{2+}$  و  $Ni^{2+}$  هیچ کاهش نشان ندادند، با اینکه کاهش فوتوکاتالیستی  $Cu^{2+}$  از لحاظ ترمودینامیکی امکان پذیر بود. همچنین، کاهش فوتوکاتالیستی  $Pb^{2+}$  از لحاظ ترمودینامیکی غیرممکن بوده ولی غلظت آن با سرعت خیلی کم کاهش یافت [۵]. به طوری که حدود ۴۲ و ۳۱ درصد از جیوه (II) محلول در غیاب پرتو فرابنفش به ترتیب بر سطح فوتوکاتالیست هومبیکت و دگوسا جذب شد. مقدار بهینه فوتوکاتالیست ۲ گرم بر لیتر تعیین شد، به طوری که کاهش در مقادیر بیشتر به دلیل کلوخه شدن ذرات بر اثر برخورد با همدیگر و کمتر از آن به کاهش جایگاه های فعال نسبت داده شد [۲۷].

نتایج چن و ری مغایر با مشاهده های خلیل و همکاران [۲۷] بوده؛ به طوری که آنان کاهش فوتوکاتالیستی یون های فلزی در محلول حاوی ۰/۶ میلی مولار فلزات با غلظت ۲ گرم بر لیتر دی اکسید تیتانیم با برندهای تجاری دگوسا P25 و هومبیکت UV100 (۱۰۰ درصد آنتاز) و پرتو فرابنفش مقایسه و گزارش



شکل ۱. سازوکار تشکیل الکترون و حفره در سطح فوتوکاتالیست دی اکسید تیتانیم و واکنش با آلاینده های مختلف [۹]

نوع و شکل بلوری فوتوکاتالیست با سازوکار های مختلفی مانند انرژی باند گاف آنها، پایداری، سطح ویژه و غیره حذف آلاینده ها را تحت تأثیر قرار می دهد [۹]. در مورد غلظت، نوع و شکل بلوری فوتوکاتالیست، خلیل و همکاران با بررسی تأثیر مقادیر مختلف دو برند دی اکسید تیتانیم هومبیکت UV100 و دگوسا P25 (شامل ۱/۵، ۲ و ۲/۵ گرم بر لیتر) بر کاهش فوتوکاتالیستی جیوه (II) با پرتو فرابنفش گزارش کردند که فوتوکاتالیست هومبیکت UV100 برای کاهش جیوه (II) نسبت به دگوسا بهتر بود و آن به سطح ویژه و جذب فیزیکی بالای آن نسبت داده شد؛ به طوری که حدود ۴۲ و ۳۱ درصد از

می‌توان بیان نمود که طیف گسترده‌ای از فلزات سنگین به تغییرات فتوشیمیایی در سطح نیمه هادی‌ها حساس بوده و بر اثر پذیرش الکترون حاصل از باند هدایت، یون‌های فلزی موجود در محلول به حالت اکسایش کمتر یا عنصری کاهش می‌یابد. یون‌های کاهش یافته ممکن است رسوب یا جذب ذرات نیمه هادی شده و متعاقباً با روش‌های مکانیکی یا شیمیایی از سوسپانسیون استخراج گردد [۵، ۲۷]. اکسایش یا کاهش فوتوکاتالیستی گونه‌های شیمیایی به پتانسیل اکسایش-کاهش آن گونه بستگی دارد؛ به طوری که، برای کاهش گونه‌های شیمیایی باید پتانسیل باند هدایت نیمه هادی از پتانسیل کاهش آن گونه منفی تر یا برای اکسایش، پتانسیل باند ظرفیت از پتانسیل اکسایشی گونه شیمیایی مثبت تر باشد. پتانسیل اکسایش-کاهش باند ظرفیت و هدایت به pH وابسته بوده و با افزایش هر واحد pH به میزان ۵۹ میلی‌ولت به پتانسیل کاتدی بیش‌تر تغییر می‌کند (واکنش‌های ۴۰ و ۴۱)؛ ولی، پتانسیل کاهش همه یون‌های فلزی مانند  $\text{Ag}^+$ ،  $\text{Hg}^{2+}$ ،  $\text{Hg}_2^{2+}$ ،  $\text{Au}^{+3}$ ،  $\text{Fe}^{3+}$ ،  $\text{Fe}^{2+}$ ،  $\text{Cu}^{2+}$ ،  $\text{Cu}^+$ ،  $\text{Pb}^{2+}$ ،  $\text{Ni}^{2+}$ ،  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Cr}^{3+}$  (به‌جز  $\text{Cr}^{6+}$ ) مستقل از pH بوده، بنابراین، pH بالا برای کاهش فوتوکاتالیستی این یون‌های فلزی مناسب می‌باشد [۵]. گزارش شده است که الکترون‌های تولید شده ممکن است باعث کاهش پروتون، اکسیژن محلول یا یون‌های فلزی بسته به شرایط محلول شود. لذا، انجام مطلوب تر واکنش‌های کاهش فلزات سنگین از لحاظ ترمودینامیکی در غیاب پروتون، اکسیژن محلول و حفره باند ظرفیت امکان‌پذیر است. پتانسیل کاهش یون‌های فلزی  $\text{Fe}^{2+}$ ،  $\text{Cd}^{2+}$  و  $\text{Cr}^{3+}$  منفی تر از پتانسیل باند هدایت بوده و کاهش فوتوکاتالیستی آن‌ها امکان‌پذیر نیست. لذا، یون‌های  $\text{Fe}^{3+}$  و  $\text{Cr}^{6+}$  فقط توانایی تبدیل شدن به  $\text{Fe}^{2+}$  و  $\text{Cr}^{3+}$  به لحاظ ترمودینامیکی از طریق فوتوکاتالیستی دارند. کاهش  $\text{Pb}^{2+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$  در اغلب شرایط به دلیل نیروی محرکه بسیار کم بعید

کردند که دی‌اکسید تیتانیم دگوسا P25 فعالیت خوب برای کاهش فوتوکاتالیستی فلزات  $\text{Fe}^{3+}$ ،  $\text{Cr}^{6+}$ ،  $\text{Ag}^+$  و  $\text{Hg}^{2+}$  نشان داد. با کاربرد برند هومبیکت UV100 به‌جز  $\text{Fe}^{3+}$  برای سایر یون‌های فلزی واکنش پذیری بسیار کم یا عدم واکنش پذیری مشاهده گردید. یون‌های  $\text{Fe}^{2+}$ ،  $\text{Cu}^{2+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$  هیچ کاهش نشان ندادند، با اینکه کاهش فوتوکاتالیستی  $\text{Cu}^{2+}$  از لحاظ ترمودینامیکی امکان‌پذیر بود. همچنین، کاهش فوتوکاتالیستی  $\text{Pb}^{2+}$  از لحاظ ترمودینامیکی غیرممکن بوده ولی غلظت آن با سرعت خیلی کم کاهش یافت [۵].

تغییرات pH محلول، بار سطحی فوتوکاتالیست مانند نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیم را مطابق واکنش‌های زیر تغییر داده، به طوری که در شرایط اسیدی (زیر نقطه ایزوالکتریک) و قلیایی (بالای نقطه ایزوالکتریک) سطح دی‌اکسید تیتانیم به ترتیب پروتون‌گیری و پروتون‌دهی می‌کند (واکنش‌های (۳۸) و (۳۹)). دی‌اکسید تیتانیم در محیط اسیدی به عنوان اکسنده عمل نموده؛ ولی با کاهش شدید pH به دلیل پوشاندن سطح آن با زیادی یون هیدروژن، برانگیختگی ذرات، تولید رادیکال‌های آزاد و سرعت واکنش کاهش می‌یابد. در محلول‌های قلیایی نیز با در دسترس بودن یون هیدروکسیل و اکسایش آن با حفره‌های حاصل از نوار ظرفیت دی‌اکسید تیتانیم، غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل افزایش می‌یابد. بنابراین، بسته به طبیعت آلاینده جذب شونده در سطح فوتوکاتالیست، جذب و تخریب آلاینده در محیط اسیدی یا بازی متغیر می‌باشد [۱۳].



به‌طور کلی، در مورد حذف فلزات سنگین و ریز جانداران بیمارگر در محلول‌های آبی یا پساب با تلفیق فوتوکاتالیست‌ها و پروتوتابی یونیزان و تأثیر تغییرات pH بر سازوکار حذف آنها

تعداد فوتون‌های رسیده به سطح و تولید رادیکال‌های آزاد کاهش می‌یابد. حضور اکسیژن محلول به دلیل جارو کردن گونه‌های کاهنده و افزایش تشکیل گونه‌های اکسنده [۱۳] بازده حذف آلاینده‌های میکروبی و آلی را افزایش و فلزات سنگین را کاهش می‌دهد. چن و ری (۲۰۰۱) گزارش کردند که حضور اکسیژن محلول باعث تغییر کاهش فتوکاتالیستی فلزات  $\text{Ag}^+$  و  $\text{Hg}^{2+}$  با دی‌اکسید تیتانیم دگوسا P25 گردید، در حالی که بر فلزات  $\text{Fe}^{3+}$  و  $\text{Cr}^{6+}$  اثر معناداری نداشت. تأثیر یا عدم تأثیر اکسیژن محلول بر کاهش فتوکاتالیستی فلزات به پتانسیل کاهش و میزان جذب آن‌ها بر سطح نیمه هادی نسبت داده شد؛ به طوری که، اکسیژن محلول کاهش فتوکاتالیستی یون‌های فلزی دارای پتانسیل کاهشی کمتر را به طور معناداری کاهش داد. خلیل و همکاران نیز اثر اکسیژن محلول بر حذف جیوه (II) توسط فوتوکاتالیست هومبیکت UV100 با اشباع کردن محلول با گاز نیتروژن یا حالت تعادل با اتمسفر هوا بررسی و مشاهده کردند که ۸۰ و ۵۵ درصد جیوه از محلول به ترتیب در سوسپانسیون اشباع با گاز نیتروژن (غیاب اکسیژن) و سوسپانسیون در تعادل با هوا حذف گردید و دلیل آن به رقابت اکسیژن و جیوه برای واکنش با الکترون نسبت داده شد [۲۷].

افزودن ترکیب‌های اکسنده مانند غلظت مناسب پراکسید هیدروژن به سوسپانسیون حاوی فوتوکاتالیست و پرتوتابی علاوه بر تولید رادیکال هیدروکسیل، باعث افزایش تولید گونه‌های اکسنده دیگر مانند آنیون پرهیدروکسید به وسیله جارو کردن حفره و کاهش بازترکیبی الکترون-حفره شده [۲۶]، به تبع آن اثرهای تخریبی بر آلاینده‌های آلی و میکروبی افزایش ولی بازده حذف فلزات سنگین کاهش می‌یابد. با افزودن ترکیب‌های کاهنده مانند متانول، EDTA، اسید سالیسیلیک و غیره به وسیله اهدای الکترون به حفره و تضعیف بازترکیبی الکترون-حفره یا اهدای آن به رادیکال‌های هیدروکسیل تشکیل شده با فعالیت حفره، بازده

بوده، ولی کاهش سایر یون‌های مذکور از لحاظ ترمودینامیکی امکان‌پذیر است. همچنین، از طرف دیگر پتانسیل کاهشی یون‌های فلزی در pH‌های مختلف به غلظت آن یون وابسته بوده و با کاهش غلظت یون محلول، نیرو محرکه کاهش فتوکاتالیستی افت می‌کند [۵].

$$E_{cb}(V) = -0.05 - 0.059 \text{ pH} (\text{at } 25^\circ\text{C}) \quad (40)$$

$$E_{vb}(V) = 3.15 - 0.059 \text{ pH} (\text{at } 25^\circ\text{C}) \quad (41)$$

در مورد حذف آلاینده‌های میکروبی نیز مانس و همکاران گزارش کردند که آسیب فوتوکاتالیست‌ها به سلول‌های باکتریایی ناشی از حمله گونه‌های اکسنده به فسفولیپیدهای غیر اشباع غشا و ورود ذرات فوتوکاتالیست به سلول‌های آسیب دیده می‌باشد [۲۸]. گزارش شده است که غلظت فوتوکاتالیست مانند دی‌اکسید تیتانیم، غلظت جانداران بیمارگر، دما، pH و غیره در بهینه‌سازی فرآیند گندزدایی توسط فوتوکاتالیست‌ها مؤثر بوده، به طوری که pH محلول علاوه بر تغییر بار سطح ذرات دی‌اکسید تیتانیم، جذب جانداران بیمارگر به سطح تیتانیا، تخریب و تکثیر آن‌ها را نیز تحت تأثیر قرار می‌دهد [۱۲]. واتس و همکاران دریافتند که تخریب فتوکاتالیستی کلیفرم و پولیوویروس در پساب فاضلاب شهری با تغییر pH در محدوده ۵ تا ۸ تحت تأثیر قرار نگرفت [۲۹]. نتایج رینکن و همکاران نیز مشابه واتس و همکاران [۲۹] بوده و گزارش کردند که /شرشیا کلی در pH ۴ یا ۹ به تخریب فوتوکاتالیستی حساسیت بیشتر از pH ۷ دارد [۳۰]. گومی و همکاران (۲۰۰۵) نیز گزارش کردند که فعالیت گندزدایی دی‌اکسید تیتانیم همبستگی نزدیک با نقطه ایزوالکتریک نیمه هادی داشته و مواد با نقطه ایزوالکتریک کم خاصیت گندزدایی کمتری دارند [۳۱].

در مورد غلظت آلاینده‌های مختلف می‌توان بیان نمود که با افزایش غلظت، جذب آن‌ها بر سطح فوتوکاتالیست افزایش و

حذف فلزات سنگین را افزایش و آلاینده های آلی و میکروبی را کاهش خواهد داد [۵]. اگرچه مطالعات گسترده‌ای در مورد تلفیق فوتوکاتالیست ها با غیر یونیزان مانند فرابنفش، ترکیب های اکسند و کاهنده برای تحریک حذف آلاینده ها در آب و پساب انجام شده است، اما چنین مطالعه‌ای در مورد تلفیق آنها با یونیزان بسیار اندک بوده و در ایران نیز تاکنون گزارشی در مورد حذف آلاینده های مختلف پساب یا آب با تلفیق آن ها وجود ندارد. هم‌چنین، اکثر مطالعات انجام یافته در مورد تلفیق فوتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیم با یونیزان و غیر یونیزان بر حذف آلاینده های معدنی مانند فلزات سنگین بوده؛ لذا به برخی تحقیقات انجام یافته در این مورد اشاره می شود. زکی و ال-قندی با بررسی حذف فلزات مس، کبالت و استرانسیم از محلول های آبی با تلفیق پرتو بیم الکترون با دز های ۲۵ تا ۱۵۰ کیلو گری، ۰/۱ گرم بر لیتر دی اکسید تیتانیم دگوسا P25، پرتو فرابنفش و اسید هیومیک گزارش کردند که در تیمار منفرد پرتو بیم الکترون در دز ۱۲۵ کیلو گری، درصد حذف مس، کبالت و استرانسیم به ترتیب ۴۱، ۸۳ و ۶۰ درصد بود. در حضور سوسپانسیون دی‌اکسید تیتانیم با پرتو فرابنفش و در همان دز بیم الکترون، درصد حذف مس، کبالت و استرانسیم به ترتیب به ۵۱، ۸۷ و ۷۵ درصد افزایش یافت. در تیمار ترکیبی دی اکسید تیتانیم، اسید هیومیک و پرتو فرابنفش تنها در دز ۵۰ کیلو گری بیم الکترون، همه فلزات مس، کبالت و استرانسیم به طور کامل حذف شدند. حذف کامل فلزات در تیمار های ترکیبی مذکور نشان دهنده ذخیره انرژی حدود ۶۶ درصد در مقایسه با استفاده منفرد از پرتو بیم الکترون بود. با کاربرد دی‌اکسید تیتانیم، اسید هیومیک و پرتو فرابنفش، دز لازم برای حذف ۷۵ درصد فلزات با پرتوتابی بیم الکترون، در استرانسیم از ۶۰/۸۸ به ۳۰ کیلوگری، در کبالت از ۱۲۵ به ۳۲ کیلوگری و در مورد مس از بیشتر از ۱۵۰ به ۳۸/۴ کیلوگری کاهش یافت [۱۶]. هیراکاوا و ناساکا اثر های پراکسید

هیدروژن را بر میزان رادیکال هیدروکسیل و آنیون پرهیدروکسید در سوسپانسیون دارای دی‌اکسید تیتانیم بررسی و گزارش کردند که با افزودن ۰/۲ میلی مولار پراکسید هیدروژن، میزان رادیکال هیدروکسیل و آنیون پرهیدروکسید به ترتیب ۳ و ۳/۶ برابر افزایش ولی در غلظت بیشتر از آن میزان آنیون پرهیدروکسید کاهش یافت [۲۶]. در مورد افزودن کاهنده ها نیز مطالعات مختلفی انجام شده است. چن و ری اثر های چهار کاهنده ترانیتروفل، متانول، سالیسیلیک اسید و EDTA را بر کاهش فتوکاتالیستی  $Hg^{2+}$  با دی‌اکسید تیتانیم دگوسا P25 بررسی و گزارش کردند که افزودن هر چهار گونه باعث تسریع کاهش فتوکاتالیستی  $Hg^{2+}$  شده، به طوری که تأثیر EDTA نسبت به سه گونه دیگر مؤثرتر بود. تأثیر مؤثرتر EDTA به خاصیت اهدا کننده مؤثر الکترون (پذیرنده حفره) در سیستم فتوکاتالیستی و نه جذب فیزیکی قوی کمپلکس جیوه- EDTA با دی اکسید تیتانیم دگوسا P25 نسبت داده شد [۵]. هم‌چنین گزارش شده است که افزودن ۲۰ درصد (حجمی/حجمی) متانول به سوسپانسیون آبی جیوه در حضور ۲ گرم بر لیتر دی اکسید تیتانیم هومبیک UV100 منجر به حذف کامل جیوه شد. متانول به عنوان جارو کننده حفره عمل نموده، بازترکیبی الکترون-حفره را کاهش و کاهش فتوکاتالیستی یون جیوه را افزایش داد [۲۷].

#### ۴. نتیجه‌گیری کلی

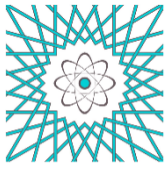
تمرکز جمعیت و صنعت در نقاط مختلف باعث شکل گیری حجم زیادی از فاضلاب شده که تصفیه آن ها منجر به تولید پساب زیادی شده است. به طوری که عدم توجه به یافتن بهترین شیوه های تصفیه و حذف آلاینده های آن ها، دشواری های زیست محیطی زیادی را ایجاد کرده است. از آنجایی که امروزه پیشرفت های چشم گیری در مورد حذف آلاینده های آلی، معدنی و میکروبی از پساب از جمله تلفیق یونیزان با

- [6] Q. Liu, X. Luo, Z. Zheng, B. Zheng, J. Zhang, Y. Zhao, X. Yang, J. Wang, L. Wang, Factors that have an effect on degradation of diclofenac in aqueous solution by gamma ray irradiation. *Environ Sci Pollut Res*, 18(7), 1243-1252, 2011.
- [7] N. Shaham-Waldmann, Y. Paz, Away from TiO<sub>2</sub>: A critical minireview on the developing of new photocatalysts for degradation of contaminants in water. *Mater Sci Semicon Proc*, 42, 72-80, 2016.
- [8] T.E. Agustina, H. Ang, V. Vareek, A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *J Photochem Photobiol C, Photochem Rev*, 6(4), 264-273, 2005.
- [9] S.Y. Lee, S.J. Park, TiO<sub>2</sub> photocatalyst for water treatment applications. *J Ind Engin Chem*, 19(6), 1761-1769, 2013.
- [10] E. Bet-moushoul, Y. Mansourpanah, K. Farhadi, M. Tabatabaei, TiO<sub>2</sub> nanocomposite based polymeric membranes: a review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes. *Chem Eng J*, 283, 29-46, 2016.
- [11] I. Ullah, S. Ali, M.A. Hanif, S.A. Shahid, Nanoscience for environmental remediation: A Review. *Int J Chem Biochem Sci*, 2(1), 60-77, 2012.
- [12] C. McCullagh, J.M. Robertson, D.W. Bahnemann, P.K. Robertson, The application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: a review. *Res Chem Inter*, 33(3-5), 359-375, 2007.
- [13] M. Rauf, M. Meetani, S. Hisaindee, An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO<sub>2</sub> doped with selective transition metals. *Desalination*, 276(1), 13-27, 2011.
- [14] N. Chitose, S. Ueta, S. Seino, T.A. Yamamoto, Radiolysis of aqueous phenol solutions with nanoparticles. 1. Phenol degradation and TOC removal in solutions containing TiO<sub>2</sub> induced by UV,  $\gamma$ -ray and electron beams. *Chemosphere*, 50(8), 1007-1013, 2003.
- [15] Y.L. Pang, A.Z. Abdullah, S. Bhatia, Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. *Desalination*, 277(1), 1-14, 2011.
- [16] A. Zaki, N.A. El-Gendy, Removal of metal ions from wastewater using EB irradiation in combination with HA/TiO<sub>2</sub>/UV treatment. *J hazard mater*, 271, 275-282, 2014.
- [17] M. Sánchez-Polo, J. López-Peñalver, G. Prados-Joya, M. Ferro-García, J. Rivera-Utrilla, Gamma irradiation of pharmaceutical compounds, فوتوکاتالیست ها و افزودنی های شیمیایی حاصل شده ولی هنوز در این باره در ایران تحقیقاتی صورت نگرفته است. لذا سازوکار تلفیق یونیزان با افزودنی های شیمیایی و فوتوکاتالیست ها و عوامل تغییر دهنده اثر های آن ها در این مقاله تشریح گردید. انتخاب نوع مواد افزودنی قبل از پرتوتابی برای حذف آلاینده ویژه بر اساس ثابت واکنش آن ها با آلاینده انجام می شود. همچنین مقایسه افزودنی های شیمیایی مختلف مانند متانول، تری بوتانول، تیواوره، پراکسید هیدروژن، ازون، pH، گاز های مختلف و غیره نیز برای حذف آلاینده ویژه با محاسبه G-Value، ثابت دز و بازده حذف آلاینده تحت افزودنی های مختلف انجام می شود. با محاسبه شاخص های مذکور، حذف تعداد مولکول های آلاینده به ازای دریافت انرژی برابر تحت تأثیر مواد افزودنی یا مؤثر بودن پرتوتابی در ترکیب با آنها برای حذف آلاینده ویژه به دست می آید.

## مراجع

- [۱] م. ا. موسوی شلمانی، ب. ناصریان خیابانی، ح. اهری مصطفوی، م. حیدریه، ا. مجدآبادی، کشاورزی هسته ای (از علم تا عمل). سازمان انرژی اتمی ایران، تهران، ۱۳۸۸.
- [۲] ح. عسگری لجایر، ن. نجفی، ا. مقیسه، تحلیلی بر سازوکار پرتو گاما در تصفیه و گندزدایی لجن فاضلاب، مجله تابش و فناوری هسته ای، ۲ (۱)، ۲۳-۹، ۱۳۹۴.
- [3] B. Han, J.K. Kim, Y. Kim, J.S. Choi, K.Y. Jeong, Operation of industrial-scale electron beam wastewater treatment plant. *Radiat Phys Chem*, 81, 1475-1478, 2012
- [4] F. Parvin, Z. Ferdous, S.M. Tareq, T.R. Choudhury, J.M. Islam, M.A. Khan, Effect of gamma-irradiated textile effluent on plant growth. *Int J Recycl Org Waste Agric*, 4(1), 23-30, 2015.
- [5] D. Chen, A.K. Ray, Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chem Eng Sci*, 56(4), 1561-1570, 2002.

- [29] R.J. Watts, S. Kong, M.P. Orr, G.C. Miller, B.E. Henry, Photocatalytic inactivation of coliform bacteria and viruses in secondary wastewater effluent. *Water res*, 29(1), 95-100, 1995.
- [30] A.G. Rincon, C. Pulgarin, Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on E. coli K<sup>12</sup> photocatalytic inactivation by TiO<sub>2</sub>: implications in solar water disinfection. *Appl Catal B - Environ*, 51(4), 283-302, 2004
- [31] D. Gumy, C. Morais, P. Bowen, C. Pulgarin, S. Giraldo, R. Hajdu, J. Kiwi, Catalytic activity of commercial of TiO<sub>2</sub> powders for the abatement of the bacteria (E. coli) under solar simulated light: Influence of the isoelectric point. *Appl Catal B - Environ*, 63(1), 76-84, 2006.
- nitroimidazoles, as a new alternative for water treatment. *Water res*, 43(16), 4028-4036, 2009.
- [18] P. Drzewicz, M. Trojanowicz, R. Zona, S. Solar, P. Gehringer, Decomposition of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by ozonation, ionizing radiation as well as ozonation combined with ionizing radiation. *Radiat Phys Chem*, 69(4), 281-287, 2004.
- [19] B. Zheng, Z. Zheng, J. Zhang, X. Luo, Q. Wang, J. Liu, L. Wang, Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in aqueous solution by gamma irradiation. *Desalination*, 276(1), 379-385, 2011.
- [20] M. Bettoli, M. Ravanelli, L. Tositti, O. Tubertini, L. Guzzi, W. Martinotti, G. Queirazza, M. Tamba, Radiation induced decomposition of halogenated organic compounds in water. *Radiat Phys Chem*, 52(1), 327-331, 1998.
- [21] M.A. Wasim, R. Ullah, N.M. AbdEl-Salam, S. Ayaz, Gamma radiation induced decolorization of an aqueous textile dye solution in the presence of different additives. *Desalin Water Treat*, 1-11, 2014.
- [22] N. Getoff, Radiation-induced degradation of water pollutants—state of the art. *Radiat Phys Chem*, 47, 581-593, 1996.
- [23] R. Zona, Solar, S. Oxidation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by ionizing radiation: degradation, detoxification and mineralization. *Radiat Phys Chem*, 66(2), 137-143, 2003.
- [24] S. Kongmany, M. Furuta, H. Matsuura, S. Okuda, K. Imamura, Y. Maeda, Degradation of phorbol 12, 13-diacetate in aqueous solution by gamma irradiation. *Radiat Phys Chem*, 105:98-103, 2014.
- [25] X. Fang, J. Wu, Some remarks on applying radiation technology combined with other methods to the treatment of industrial wastes. *Radiat Phys Chem*, 55(4), 465-468, 1999.
- [26] T. Hirakawa, Y. Nosaka, Properties of O<sub>2</sub>-and OH formed in TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions by photocatalytic reaction and the influence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and some ions. *Langmuir*, 18(8), 3247-3254, 2002.
- [27] L. Khalil, M. Rophael, W. Mourad, The removal of the toxic Hg (II) salts from water by photocatalysis. *Appl Catal B- Environ*, 36(2), 125-130, 2002.
- [28] P.C. Maness, S. Smolinski, D.M. Blake, Z. Huang, E.J. Wolfrum, W.A. Jacoby, Bactericidal activity of photocatalytic TiO<sub>2</sub> reaction: toward an understanding of its killing mechanism. *Appl environ microb*, 65(9), 4094-4098, 1999.



## **Review of the mechanisms of ionizing radiation effect on removal of organic, mineral and microbial pollutants from effluent in combination with different chemicals and photocatalysts**

**H. Asgari Lajayer<sup>1\*</sup>, N. Najafi<sup>2</sup>, E. Moghiseh<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Ph.D Student of Soil Science, College of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, East Azerbaijan, Iran.

<sup>2</sup> Associate Professor of Soil Science, College of Agriculture, University of Tabriz, Tabriz, East Azerbaijan, Iran.

<sup>3</sup> Assistant Professor of Soil Science, Department of Nuclear Agriculture, Atomic Energy Organization of Iran, Tehran, Iran

\* Corresponding author's Email: [h-asgari@tabrizu.ac.ir](mailto:h-asgari@tabrizu.ac.ir)

(Received: 2016/01/24- Accepted: 2016/04/26)

### **ABSTRACT**

Concentration of population and industries in different parts has produced the large volume of wastewater, so that the lack of adequate treatment plants and no attention to proper treatment and pollutants removal techniques has created many environmental problems. The use of ionizing radiation alone to remove pollutants from wastewater needs high absorbed doses and may not be economical on an industrial scale. The application of photocatalytic and chemicals additives to induce oxidizing or reducing species depending on the type of pollutants have suggested for reducing the ionizing radiation dose to remove organic, inorganic and microbial contaminants. There was no study about combination of ionizing radiation with chemicals additives and photocatalysts in Iran, so that the introduction of these technologies and their impact mechanisms is required. According to application of sewage and wastewater mainly in the crops cultivation in Iran and entering of organic and inorganic contaminants to food chain by consumption of these plants, using of modern methods in removing contaminants from wastewater including combination techniques of ionizing radiation and compliance of added effluent with relevant standards is necessary. The present study investigates the mechanisms of integration of ionizing radiation such as gamma and electron beam with photocatalytic and chemicals additives such as methanol, tert-butanol, thiourea, hydrogen peroxide, ozone, pH, various gases, titanium dioxide and etc. to remove of organic, inorganic and biological contaminants and factors affects these mechanisms. Moreover, selecting the type of additives for the removal of especial contaminants is done on the basis of their rate constant with pollutants and comparing different additives by calculating G-Value, dose constant and removal efficiency of contaminants.

**Keywords:** *Effluent, heavy metals, Ionizing radiation, Titanium dioxide*