

تاثیر شدت تابش فرابنفش بر حذف فتوکاتالیتیک *اشریشیا کلی* با استفاده از نانوذرات تثبیت شده ZnO

حسین معصوم بیگی^۱ MSc، عباس رضایی^{*} PhD، علیرضا ختایی^۲ PhD، سید جمال الدین هاشمیان^۳ PhD

چکیده

اهداف. فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، از روش‌های متداول تصفیه فاضلاب است که طیف وسیعی از آلاینده‌های آلی و عوامل میکروبی را با کارایی مطلوبی به‌طور کامل تجزیه می‌نمایند. این تحقیق، با هدف مطالعه اثر شدت تابش پرتو فرابنفش در حذف کامل فتوکاتالیتیک *اشریشیا کلی* به‌وسیله نانوذرات اکسیدروی تثبیت شده روی صفحات شیشه‌ای انجام شد.

مواد و روش‌ها. ویژگی‌های نانوذرات اکسیدروی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مجهز به سیستم EDX و روش XRD تعیین شد. نانوذرات اکسیدروی کمتر از ۵۰ نانومتر به‌روش حرارتی روی صفحات شیشه‌ای تثبیت شدند. نمونه‌های آب حاوی مقادیر مختلف باکتری *اشریشیا کلی* در راکتور نیمه‌پیوسته چرخشی با سیستم پیستونی در معرض شدت تابش‌های مختلف حاصل از لامپ‌های UVA و UVC مدادی ۴ و ۸ وات قرار داده شدند و اثر شدت تابش، مدت تابش، مقدار اولیه باکتری و شدت جریان راکتور در حذف فتوکاتالیتیک باکتری *اشریشیا کلی* مورد مطالعه قرار گرفت.

یافته‌ها. افزایش شدت تابش پرتو فرابنفش، تاحدی کارایی فرآیند فتوکاتالیتیک را افزایش داد؛ اما از آن حد به بعد، تاثیری بر کارایی فرآیند مشاهده نشد. افزایش فاصله لامپ از سطح آب در راکتور مورد آزمایش، باعث کاهش شدت تابش دریافتی و در نتیجه کاهش کارایی فرآیند در حذف باکتری *اشریشیا کلی* شد. افزایش تعداد لایه‌های تثبیت شده نانوذرات اکسیدروی، تاثیری در افزایش کارایی فرآیند نداشت.

نتیجه‌گیری. فرآیند فتوکاتالیتیک با استفاده از نانوذرات تثبیت شده اکسیدروی تحت تابش پرتو UVA قادر به حذف باکتری *اشریشیا کلی* از آب با شدت تابش بهینه $240 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ به کمک دو لامپ ۸ وات طی مدت تماس ۳۰ دقیقه است.

کلیدواژه‌ها: نانوذرات اکسیدروی، پرتو فرابنفش، گندزدایی آب، *اشریشیا کلی*، شدت تابش، فرآیند فتوکاتالیتیک

مقدمه

بر مبنای گزارشات سازمان جهانی بهداشت، حدود ۱/۱ میلیارد نفر در دنیا از آب سالم محروم هستند [۱]. استفاده از آب‌های ناسالم آلوده به عوامل میکروبی، می‌تواند منجر به بیماری‌های عفونی مانند وبا، هپاتیت، فلج اطفال و تیفوئید شود. در کشورهای جهان سوم حدود ۵۰٪ از جمعیت در معرض آب‌های آلوده هستند. تخمین زده می‌شود که استفاده از آب‌های آلوده در دنیا باعث اسهال حدود ۴ میلیارد نفر شود. همچنین مرگ ۲/۲ میلیون کودک زیر ۵ سال به دلیل استفاده از آب ناسالم گزارش شده است [۲]. مشکلات استفاده از روش‌های رایج تصفیه آب، به منظور حذف عوامل میکروبی، محققان را به مطالعه و ارایه روش‌های نوین سوق داده است [۳]. فرآیندهای اکسیداسیون فتوکاتالیتیک توسط اکسیدهای فلزی در سال‌های اخیر در حذف آلاینده‌های آلی و عوامل میکروبی مورد توجه ویژه قرار گرفته است. مکانیزم این فرآیندها، تابش اشعه فرابنفش به ماده نیمه‌هادی و متعاقب آن برانگیختگی الکترون از باند ظرفیت به باند هدایت است. برانگیختگی الکترون باعث تولید رادیکال‌های هیدروکسیل در محیط‌های آبی می‌شود که عامل ضد میکروبی قوی است. خواص فتوکاتالیتیک اکسیدهای فلزی مانند ZrO_2 , ZnO , TiO_2 , Fe_3O_4 و SnO_2 مورد مطالعه قرار گرفته است [۴]. هزینه کاتالیست و سمیت، از جمله محدودیت‌های استفاده از برخی مواد در تصفیه آب است [۵]. نانوذرات اکسیدروی، از این نظر مطلوب بوده و در حال توسعه به منظور استفاده‌های وسیع هستند. اکسیدروی دارای باند گپ ۳/۲ eV و طول موج ۳۸۷ نانومتر تحت تابش نوری در ناحیه ۳۸۰-۳۲۰ نانومتری UVA قابل تحریک است [۵]. هنگامی که نانوذرات اکسیدروی تحت تابش پرتو فرابنفش در محیط‌های مری قرار می‌گیرند، سبب تحریک و برانگیختگی و فعال شدن الکترون باند ظرفیت و رفتن الکترون به باند هدایت می‌شوند. با این کار، حفره‌ای در باند ظرفیت ایجاد می‌شود که بسیار فعال بوده و می‌تواند مستقیماً با آلاینده‌های آلی جذب شده و بر سطوح کاتالیست وارد واکنش شود یا غیرمستقیم از طریق تشکیل رادیکال هیدروکسیل این کار را انجام دهد. الکترون فعالی که به باند هدایت رفته نیز، با تشکیل رادیکال‌های مختلف مثل سوپراکسید و یا هیدروکسیل با مواد آلی وارد واکنش می‌شود [۶، ۷]. ترکیب دیواره/تشریشیا کلی بسیار پیچیده است.

جدار سلولی محتوی انواع مولکول‌های آلی است که کار حفاظت از جدار سلولی را انجام می‌دهند. تشریشیا کلی دارای یک لایه و غشای خارجی روی لایه پپتیدوگلیکان است که تقریباً ۳/۵ میلیون مولکول لیپوپلی‌ساکارید دارد و ۷۵٪ غشای خارجی را تشکیل می‌دهد [۸]. مکانیزم حذف عوامل میکروبی توسط فرآیندهای فتوکاتالیتیک هنوز کاملاً مشخص نشده است. میکروارگانیزم‌ها، واجد ترکیبات آلی مختلفی هستند که هنگام تماس با رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدی، تجزیه شده و باعث ایجاد آسیب‌های سلولی می‌شوند [۸، ۹]. آسیب‌های مختلف در دیواره سلولی، غشای سیتوپلاسمی، DNA و RNA در حذف عوامل میکروبی با روش‌های فتوکاتالیتیک گزارش شده است. پراکسیداسیون فسفولیپیدهای غیراشباع از جمله عوامل مطرح در آسیب‌های سلولی میکروبی است. متعاقب آسیب در غشای سلولی، نفوذپذیری غشا افزایش می‌یابد و در نتیجه باعث مرگ سلولی عامل میکروبی می‌شود. در طراحی سیستم گندزدایی توسط پرتو فرابنفش با استفاده از راکتورهای فتوکاتالیتیک، سه معیار تناسب عوامل با راکتور مورد استفاده، طراحی درست و امکان کنترل عملکرد آن باید مورد توجه باشد. راکتور مناسب ایده‌آل، باید دارای جریان یکنواخت با بیشترین اختلاط و سطح در معرض قرارگیری جریان با پرتو تابیده شده باشد. در طراحی چنین راکتوری باید کمترین فضای مرده وجود داشته باشد تا در آن، کاتالیست با کمترین زمان تماس لازم بیشترین کارایی را داشته باشد. یکی از مشکلات عمده فرآیندهای اکسیداسیون فتوکاتالیتیک به منظور حذف عوامل میکروبی آب، بهینه نمودن تابش پرتو به منظور ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل است [۴]. جذب پرتو در سیستم مری و عدم امکان تحریک مناسب نیمه‌هادی می‌تواند از جمله دلایل عملکرد ناصحیح فرآیندهای فتوکاتالیتیک باشد. در مطالعات مختلف به منظور تجزیه ترکیبات آلی با استفاده از نانوذرات اکسیدروی تثبیت شده، نشان داده شد که با افزایش شدت و مدت پرتو دهی، کارایی راکتور در حذف و معدنی نمودن آلاینده افزوده می‌شود [۱۰]. از جمله عوامل موثر بر تابش لامپ فرابنفش در راکتور می‌توان به مدت زمان کارکرد لامپ، تمیزی لامپ و وجود رسوب بر روی لامپ‌ها، شکل لامپ، نحوه جایگزینی آن در راکتور و کیفیت آب مورد تصفیه اشاره کرد. کاتالیست در فرآیند فتوکاتالیتیک می‌تواند به

شکل‌های سوسپانسیون یا تثبیت‌شده مورد استفاده قرار گیرد. اگرچه راکتورهای سوسپانسیونی معمولاً کارایی مطلوب‌تری دارند، ولی جداسازی کاتالیست پس از فرآیند، مستلزم هزینه و زمان زیادی است که در مقیاس وسیع توجیه ندارد. در سال‌های اخیر، استفاده از کاتالیست‌های تثبیت‌شده متداول‌تر شده است [۱۱، ۱۲]. هدف از انجام این مطالعه بررسی اثر شدت تابش لامپ‌های UVA ۴ و ۸ وات در طول موج‌های ۳۹۰-۲۲۰ نانومتر در حذف فتوکاتالیتیک باکتری/شریشیا کلی با استفاده از نانوذرات اکسیدروی تثبیت‌شده بر صفحات شیشه‌ای بود.

مواد و روش‌ها

مشخصات فیزیکی نانوذرات اکسیدروی (Nano Amor؛ ایالات متحده) با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به سیستم "اسپکتروسکوپی انرژی ساع از اشعه X" (EDX) (Philips XL30؛ هلند) و روش تفرق اشعه X (XRD) تعیین شد. در این تحقیق از باکتری گرم‌منفی/شریشیا کلی (ATCC: ۲۵۹۲۲) به‌عنوان یکی از مهم‌ترین باکتری‌های شاخص آلودگی مدفوعی آب استفاده شد. نمونه باکتری فوق از آزمایشگاه مرجع "تهیه شد. ابتدا نمونه باکتری روی محیط BHIA کشت داده شد. به‌منظور انجام آزمایشات در هر روز، با استفاده از بافر سالیین فسفات استریل‌شده، نمونه‌هایی با کدورت ۰/۵ مک‌فارلند (معادل $10^8 \times 1/5$ عدد باکتری در هر میلی‌لیتر) تهیه شد. برای اطمینان از ایجاد کدورت مذکور، جذب آن به‌وسیله اسپکتروفوتومتر مری-فرابنفش (UNICO-2100؛ ایالات متحده) در طول موج ۶۲۰ نانومتر اندازه‌گیری و در محدوده ۰/۱-۰/۰۸ تنظیم شد. با استفاده از آب شهری که کلر باقیمانده آن به‌کمک تیوسولفات سدیم ۰/۲۵ نرمال حذف شده بود، نمونه‌های لازم حاوی ۱۰۰ و ۱۰۰۰ عدد/شریشیا کلی در هر ۱۰۰ میلی‌لیتر تهیه و برای آزمون‌های حذف فتوکاتالیتیک/شریشیا کلی استفاده شد.

تثبیت نانوذرات اکسیدروی به‌روش حرارتی انجام شد. ابتدا سوسپانسیون ۵٪ نانوذرات اکسیدروی تهیه و به‌مدت ۳۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی به‌هم زده شد. سپس، با استفاده از حمام اولتراسونیک (Starsonic 18-35؛ ایتالیا) با فرکانس ۵۰ کیلوهرتز به‌مدت ۳۰ دقیقه تحت اثر امواج ماورای صوت قرار

داده شد تا ذرات اکسیدروی کاملاً از یکدیگر جدا شوند. سطوح شیشه‌ای سندبلاست‌شده دارای ابعاد همسان با محفظه راکتور (۳×۳) تهیه و ابتدا با کمک محلول ۵۰٪ هیدروکسیدسدیم شست‌وشو شدند. سپس، صفحات مذکور با آب شهری و بعد با آب‌مقطر شست‌وشو و بعد از خشک شدن وزن شدند. روی هر کدام از صفحات شیشه‌ای تهیه‌شده ۵ میلی‌لیتر از سوسپانسیون همگن نانوذرات اکسیدروی ۵٪، به‌صورت یکنواخت پخش و اجازه داده شد تا در دمای ۴۰-۳۰°C داخل آون به‌طور ملایم خشک شوند. در ادامه، صفحات مذکور ابتدا یک ساعت در دمای ۱۱۰°C داخل آون و سپس به‌مدت یک ساعت در دمای ۴۵۰°C داخل کوره حرارت داده شدند. قبل از استفاده، صفحات آماده‌شده در راکتور با آب‌مقطر شست‌وشو و پس از خشک شدن، مجدداً وزن شدند. اختلاف وزن شیشه‌ها بعد از خشک شدن و بعد از تثبیت نانوذرات اکسیدروی بیانگر وزن نانوذرات اکسیدروی تثبیت‌شده و اختلاف وزن شیشه‌ها بعد از انجام آزمون‌ها با وزن قبل از انجام آزمون‌ها نیز بیانگر مقدار کاهش نانوذرات تثبیت‌شده بود. پس از انجام مراحل تثبیت، با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی، وضعیت تثبیت و پوشش نانوکاتالیست اکسیدروی، روی سطح صفحات شیشه‌ای مطالعه و بررسی شد. صفحات شیشه‌ای تثبیت‌شده در پوشش فویل آلومینیومی قرار گرفته و طی مراحل آزمایش مورد استفاده قرار گرفتند.

شدت تابش انواع لامپ‌های مدادی ۴ و ۸ وات UVA و UVC مورد استفاده در فواصل ۲ و ۵ سانتی‌متری از سطح بستر تثبیت‌شده با لایه جریان آب و بدون لایه جریان آب به‌کمک دستگاه X-UVC-UVA (Hagner EC1؛ سوئد) اندازه‌گیری شد. با توجه به اندازه‌گیری‌های انجام‌شده در فواصل ۲ و ۵ سانتی‌متری و عدم حصول نتیجه لازم هنگام نصب لامپ‌ها در فاصله ۵ سانتی-متری، به‌منظور حصول نتیجه مطلوب حتی با استفاده از شدت تابش‌های پایین‌تر که انرژی کمتری مصرف می‌نمایند، در تمام آزمون‌های اصلی لامپ‌ها در فاصله ۲ سانتی‌متری از سطح بستر نصب و آزمون‌ها انجام شد.

راکتور مورد استفاده از نوع نیمه‌پیوسته چرخشی دارای رژیم جریان بیستونی بود. حجم نمونه ۱۵۰ ml و راکتور شامل دو کانال با ابعاد ۳×۳ سانتی‌متر و به‌صورت دو کانال رفت و برگشت کنار هم به طول ۶۰ سانتی‌متر بود. صفحات شیشه‌ای که

میزان خلوص نانوذرات اکسیدروی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل‌های ۱ و ۲ ارائه شده است. نتایج اندازه‌گیری شدت تابش انواع لامپ‌های مورد استفاده در این تحقیق در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱) شدت تابش لامپ‌های فرابنفش مورد استفاده در فواصل ۲ و ۵ سانتی‌متری از سطح بستر تثبیت شده

ردیف	نوع لامپ	فاصله لامپ تا سطح پلیت cm	تعداد لامپ	شدت تابش UVA $\mu\text{W}/\text{cm}^2$	شدت تابش UVC $\mu\text{W}/\text{cm}^2$
۱	UV 8w	۲	۱	۱۲۰	۱۹۰۰
۲	UV 8w	۲	۲	۲۴۰	۲۴۰۰
۳	UV 8w	۲	۳	۳۵۰	۲۷۰۰
۵	UV 8w	۵	۱	۸۰	۱۱۸۰
۶	UV 8w	۵	۲	۱۹۰	۲۱۰۰
۷	UV 8w	۵	۳	۲۷۰	۲۵۰۰
۸	UV 4w	۲	۱	۹۰	۱۹۰۰
۹	UV 4w	۵	۱	۶۰	۱۲۵۰

به‌منظور تعیین مقدار شدت تابش جذب‌شده توسط لایه آب جاری بر روی صفحات شیشه‌ای که نانوذرات اکسیدروی بر روی آنها تثبیت شده بود، تغییرات شدت تابش پرتو ابتدا با صفحه شیشه‌ای پیرکس خالی و سپس با پلیت حاوی نمونه آب مورد آزمایش، اندازه‌گیری شد. شدت تابش اندازه‌گیری شده در سه حالت بدون پلیت، با پلیت خالی و با پلیت محتوی آب، هیچ تفاوتی نداشت. یعنی مقدار جذب پرتو تابیده‌شده توسط لایه جاری نمونه آب مورد مطالعه تا ارتفاع یک سانتی‌متر و کمتر، صفر بود و کل پرتوی تابیده‌شده، به سطح کاتالیز تثبیت شده رسید.

در تمام راکتورهای شاهد (بدون پرتوی فرابنفش و بدون نانو اکسیدروی تثبیت شده، فقط با شدت تابش‌های مختلف لامپ‌های UVA و فقط دارای نانوذرات اکسیدروی تثبیت شده) در نمونه‌های محتوی ۱۰۰۰ و ۱۰۰ عدد باکتری/اثریشیا کلی در ۱۰۰ میلی‌لیتر و با دبی‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰ و ۱۶۰ میلی‌لیتر در دقیقه در سیستم پیستونی نیمه‌چرخشی، بعد از نمونه‌برداری در زمان‌های مختلف تا ۶۰ دقیقه، حذف باکتری/اثریشیا کلی انجام نشد و در نتیجه، تمام نمونه‌های کشت داده‌شده مثبت بودند. حذف کامل ۱۰۰۰ و ۱۰۰ عدد باکتری/اثریشیا کلی تحت تابش پرتوی UVA با شدت تابش $240 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ طی مدت ۳۰

نانوذرات اکسیدروی روی آنها تثبیت شده بودند در کف راکتور نصب شدند. همزمان، دو راکتور به‌عنوان راکتور اصلی و شاهد استفاده شدند. برگشت جریان به کمک پمپ‌های پرستالتیک (Pumpdrive 5001, Heidolph؛ آلمان)، با دبی‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰ و ۱۶۰ میلی‌لیتر در دقیقه صورت گرفت. کارایی راکتور برای حذف باکتری/اثریشیا کلی در سوسپانسیون نمونه آب محتوی تعداد ۱۰۰ و ۱۰۰۰/اثریشیا کلی در ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه آب به کمک جریان نیمه‌پیوسته چرخشی با رژیم جریان پیستونی در حضور نانوذرات تثبیت شده اکسیدروی تحت پرتو تابش با لامپ‌های فرابنفش مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه‌برداری در زمان‌های ۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۴۰، ۵۰ و ۶۰ دقیقه صورت گرفت. طی هر نوبت نمونه‌برداری با استفاده از سرسمپلرهای استریل شده، یک میلی‌لیتر نمونه روی محیط کشت BHIA سترون کشت داده شد و برای مدت ۲۴-۱۸ ساعت گرم‌خانه‌گذاری گردید. پس از مدت مذکور، نتیجه رشد باکتری/اثریشیا کلی در هر نمونه تعیین شد. به‌منظور تابش پرتو بر روی راکتور، از لامپ‌های فرابنفش خطی ۴ و ۸ وات استفاده شد. طول موج غالب تولیدی لامپ‌های UVA ۳۶۵ نانومتر و لامپ‌های UVC ۲۵۴ نانومتر بود. لامپ‌های مصرفی در فاصله ۲ و ۵ سانتی‌متری از سطح جریان روی صفحات شیشه‌ای به‌صورت افقی بالای راکتور، نصب شد. کنترل دمای آب مورد آزمایش طی انجام آزمون‌ها و در پایان آزمون‌ها انجام گرفت. قبل از کاربرد صفحات شیشه‌ای در راکتور (که تثبیت روی آنها انجام شده بود)، ابتدا صفحات به‌وسیله جریان آب مقطر متناسب با جریان راکتور شست‌وشو شدند تا آن بخشی از نانوذرات که روی بستر به‌خوبی تثبیت نشده و از استحکام لازم برخوردار نبودند حذف شوند. برای انجام آزمایشات حذف/اثریشیا کلی، علاوه بر راکتورهای اصلی، چهار راکتور شاهد حاوی فقط نانوذرات اکسیدروی تثبیت شده، راکتور فقط با تابش پرتو فرابنفش UVA یا UVC و راکتور بدون پرتوی فرابنفش و بدون نانوذرات اکسیدروی تثبیت شده، به‌طور همزمان و با شرایط یکسان مورد آزمایش قرار گرفت.

نتایج

نتایج بررسی شکل، میزان خلل و فرج، اندازه، جنس و

تعداد لایه‌های نانوذرات تثبیت‌شده اکسیدروی (شامل یک، دو و سه لایه) تحت تابش پرتوهای UVA، نتایج تقریباً یکسانی در حذف ۱۰۰ و ۱۰۰۰ عدد باکتری در ۱۰۰ میلی‌لیتر نمونه مورد مطالعه داشت. حذف کامل ۱۰۰ و ۱۰۰۰ عدد باکتری/شیرشیا کلی در ۱۰۰ میلی‌لیتر، تحت تابش پرتوی UVC حاصل از یک لامپ ۸ وات مدادی بدون حضور نانوذرات اکسیدروی تثبیت‌شده در مدت کمتر از ۲ دقیقه انجام گرفت.

در تمام آزمون‌های انجام‌شده با کمک لامپ ۴ و ۸ وات UVA، وقتی فاصله لامپ‌ها تا سطح بستر تثبیت‌شده ۵ سانتی‌متر بود یا فقط از یک لامپ ۸ وات UVA با شدت تابش $120 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ در فواصل ۲ و ۵ سانتی‌متری استفاده شد، به‌علت کاهش شدت تابش پرتو رسیده بر بستر تثبیت‌شده، حذف باکتری‌ها انجام نشد. ولی با کاهش فاصله لامپ‌ها از سطح راکتور به ۲ سانتی‌متر و افزایش شدت تابش به $240 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ و بالاتر، حذف کامل باکتری‌ها بعد از مدت زمان تابش لازم انجام شد (جدول ۲ و ۳). حذف فتوکاتالیتیک 3×10^6 /شیرشیا کلی در ۱۵۰ ml در حضور نانوذرات اکسیدروی تثبیت‌شده با شدت تابش $240 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ در ۱۵۰ میلی‌لیتر نمونه آب شهری با کلر باقی‌مانده صفر، با نمونه‌برداری به فاصله ۱۵ دقیقه، بعد از ۶۰ دقیقه پرتوتابی، انجام شد (جدول ۳).

دقیقه بر نانوذرات اکسیدروی تثبیت‌شده انجام شد. درحالی‌که پرتو مذکور بدون نانوذرات تثبیت‌شده اکسیدروی به‌تنهایی بعد از ۱۲۰ دقیقه قادر به حذف این باکتری نبود.

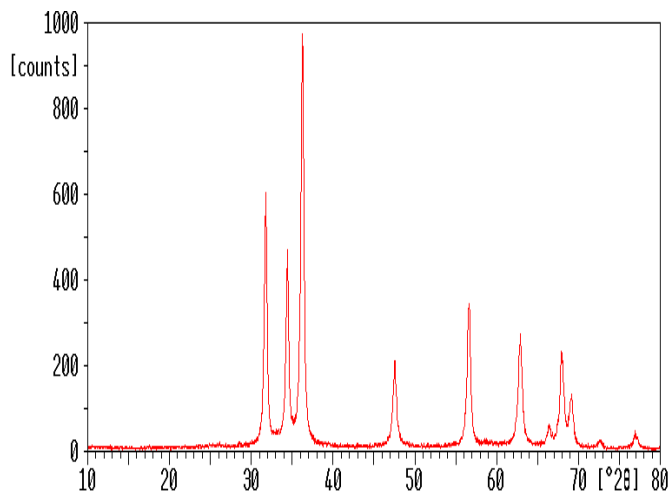
راکتور مورد استفاده زمانی که از نانوذرات اکسیدروی تثبیت‌شده تحت تابش پرتوی UVA با شدت $240 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ از فاصله ۲ سانتی‌متری استفاده شود، دارای کارایی بهتری است و در سایر شرایط مثل استفاده از شدت تابش ۳۶۰ و $390 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ در فواصل ۲ و ۵ سانتی‌متری تغییر و افزایش قابل‌توجهی در کارایی راکتور مشاهده نشد (جدول ۲). در نتیجه سایر آزمون‌ها تحت شرایط فوق انجام گردید.

جدول ۲) حذف فتوکاتالیتیک باکتری‌های/شیرشیا کلی به‌کمک نانوذرات ZnO تثبیت‌شده دولایه تحت تابش UVA

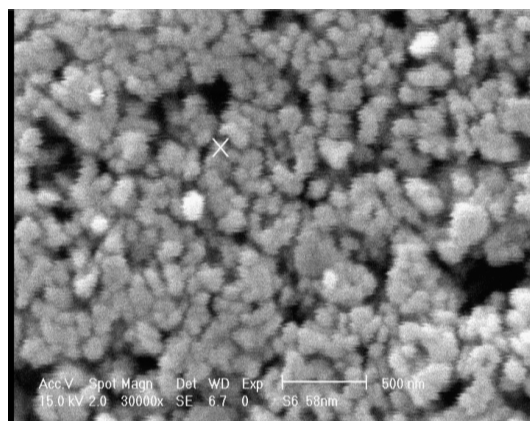
شدت تابش $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ تعداد باکتری‌ها	نتیجه کشت در زمان‌های نمونه‌برداری بر حسب دقیقه (min)					
	۱۰	۲۰	۳۰	۴۰	۵۰	۶۰
۱۲۰	+	+	+	+	+	+
۱۰۰	+	+	+	+	+	+
۲۴۰	+	+	+	-	-	-
۱۰۰	+	+	-	-	-	-
۳۶۰	+	+	-	-	-	-
۱۰۰	+	+	-	-	-	-
۳۹۰	+	+	-	-	-	-
۱۰۰	+	+	-	-	-	-

جدول ۳) حذف فتوکاتالیتیک/شیرشیا کلی به‌کمک نانوذرات ZnO تثبیت‌شده تحت تابش UVA

تعداد باکتری در ۱۰۰ ml	دبی جریان	شدت تابش	لامپ ۸ وات	نتیجه کشت بعد از زمان تماس (min)	شاهد فقط ZnO	شاهد فقط UVA	شاهد بدون UV و ZnO
	ml/min	$\mu\text{W}/\text{cm}^2$	تعداد	۴۵ ۶۰ ۷۵ ۹۰	+	+	+
3×10^6	۴۰	۲۴۰	۲	- - - +	+	+	+



شکل ۲) تصویر XRD نانوذرات اکسیدروی Nano Amor



شکل ۱) تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوذرات اکسیدروی تثبیت‌شده که چند دوره در فرآیند فتوکاتالیتیک استفاده شده‌اند.

ضدباکتریایی در حضور نور مرئی و فرابنفش را دارد [۱۶]. به همین علت در این تحقیق کاربرد فرآیند فتوکاتالیتیک با استفاده از نانوذرات اکسیدروی تثبیت شده برای حذف باکتری/شریشیا کلی از آب تحت تابش پرتوهای مختلف در شرایط متداول محیط آزمایشگاه مورد بررسی قرار گرفت. بررسی های XRD و تصاویر تهیه شده با میکروسکوپ الکترونی بیانگر عدم وجود ناخالصی در نانوذرات اکسیدروی مورد استفاده بود. مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی روی نانوذرات اکسیدروی تثبیت شده نشان داد که ذرات اکسیدروی دارای قطر کمتر از ۵۰ نانومتر هستند و با تثبیت، خلل و فرج آنها هنوز در حد مطلوبی باقی مانده و ابعاد نانوذرات تثبیت شده، در حد نانو است و ذرات تثبیت شده به حالت توده ای و فله تبدیل نمی شوند (شکل ۱). مسمومیت سطح بستر تثبیت شده نانوذرات اکسیدروی حتی بعد از چند نوبت آزمون حذف فتوکاتالیتیک/شریشیا کلی مشاهده نشد و امکان استفاده مکرر از بسترهای تثبیت شده وجود دارد (شکل ۱). تصاویر تهیه شده از سطح صفحات مذکور آثاری از حضور آلاینده ها را نشان نمی دهد. زیرا اگر آلاینده ای جذب سطح تثبیت شده شود، هنگام فرآیند فتوکاتالیتیک تجزیه و حذف می شود.

اندازه گیری های شدت تابش انواع لامپ های مورد استفاده در این تحقیق نشان داد که با افزایش فاصله تابش لامپ ها از سطح حسگر دستگاه شدت سنج، شدت تابش رسیده بر سطح حسگر و در نتیجه سطح بسترهای تثبیت شده مورد آزمایش در راکتور کاهش می یابد. به همین علت فاصله کمتر ۲ سانتی متر در آزمون های اصلی مورد استفاده قرار گرفت. در خصوص لامپ های ۴ وات نیز با توجه به پایین بودن شدت تابش آنها بر واحد سطح و کم بودن سطح در معرض تابش هر کدام از آنها نسبت به لامپ های ۸ وات، در شرایط مورد مطالعه نتایج خوبی حاصل نشد. در این مطالعه از باکتری/شریشیا کلی به عنوان شاخص میکروبی آب استفاده شد و امکان حذف آنها با استفاده از پرتوی فرابنفش UVA و UVC به کمک نانوذرات اکسیدروی تثبیت شده بر روی صفحات شیشه ای بررسی گردید و نشان داده شد که استفاده از این کاتالیست، می تواند برای گندزدایی موثر باشد. فرآیند فتوکاتالیتیک ZnO-UV از جمله مهم ترین فرآیندهای فتوکاتالیتیک در حال توسعه است. در مطالعات زیادی استفاده از کاتالیست های ناهمگن به ویژه

در تمام راکتورهای دارای فقط یک لامپ مدادی ۸ وات UVC به طول ۳۰ سانتی متر (معادل طول راکتور) با شدت تابش $1900 \mu W/cm^2$ ، با و بدون حضور نانوذرات اکسیدروی، در آزمون های محتوی ۱۰۰ و ۱۰۰۰ عدد باکتری/شریشیا کلی در ۱۰۰ میلی لیتر و با دبی های مختلف در راکتور دارای سیستم پیستونی نیمه چرخشی و راکتور بیج، بعد از نمونه برداری در زمان های مختلف بعد از حداقل ۲ دقیقه تابش، حذف کامل باکتری/شریشیا کلی انجام شد، به نحوی که اختلافی با فرآیند فتوکاتالیتیک و حذف/شریشیا کلی با و بدون نانوذرات تثبیت شده اکسیدروی مشاهده نشد. ولی همین آزمون با استفاده از یک عدد لامپ ۴ وات UVC به طول ۱۰ سانتی متر (معادل یک سوم طول راکتور) نتیجه مطلوبی نداشت.

بحث

حذف عوامل عفونی بیماری زا از آب های آشامیدنی، یکی از نگرانی های صنعت آب در سطح جهان است [۱۳]. فرآیندهای فتوکاتالیتیک، به منظور برخورد با این مشکل بسیار مطلوب بوده و قادر است بدون تولید محصولات جانبی بسیار موثر باشد. امروزه، فرآیندهای فتوکاتالیتیک فناوری های پیشرفته و با قابلیت کاربردهای محیطی گسترده شامل تصفیه هوا، تصفیه آب و فاضلاب، گندزدایی آب و پالایش پسماندهای خطرناک هستند. طی فرآیند فتوکاتالیتیک رادیکال های هیدروکسیل و سوپراکسید تولید شده، ترکیبات آلی جذب شده به روش شیمیایی را مورد حمله قرار داده و با تبدیل به H_2O و CO_2 به طور کامل معدنی می کنند [۱۴، ۱۵]. ترکیبات مختلفی مانند V_2O_5 ، TiO_2 ، ZnO ، ZrO_2 ، Fe_3O_4 ، SnO_2 و CdO با قابلیت فتوکاتالیتیک برای استفاده در تصفیه آب تا به حال مورد تحقیق قرار گرفته اند. به عنوان مثال، قدرت گندزدایی آب برای حذف/شریشیا کلی با استفاده از TiO_2 و پرتوی فرابنفش بیشتر از ۲۷ برابر زمانی است که فقط از پرتوی فرابنفش استفاده می شود [۱۵]. در بین آنها اکسیدروی دارای مزایای قابل توجهی است و استفاده از آن در فرآیندهای فتوکاتالیتیک برای کاربردهای محیطی مثل تصفیه آب به عنوان ترکیب مناسب و مفید از جایگاه مهمی برخوردار است. خواص آنتی باکتریایی نانوذرات اکسیدروی در مطالعات مختلف ثابت شده است. در نتیجه این ترکیب پتانسیل تحریک پذیری و کاربرد به عنوان عامل

می‌شود [۲۰]. برای حذف ۱۰۰ و ۱۰۰۰ عدد باکتری/شیرشیا کلی، استفاده از نانوذرات اکسیدروی تثبیت شده ۱ لایه یا ۲ لایه، تفاوت معنی‌داری از نظر مدت و شدت تابش مورد نیاز نشان نداد. با توجه به این که عمق نفوذ پرتوی فرابنفش در اکسیدروی کمتر از دی‌اکسیدتیتانیوم است، در نتیجه افزایش لایه‌های اکسیدروی تثبیت شده همان‌طور که در نتایج ملاحظه شد، افزایش سرعت کارایی راکتور را به دنبال ندارد، چون پرتو در آن نفوذ نمی‌کند. بررسی نتایج این تحقیق نشان می‌دهد که با افزایش تعداد باکتری‌ها در نمونه مورد آزمون در شرایط مساوی، زمان تماس بیشتری برای حذف فتوکاتالیتیک آنها نیاز است و از سرعت فرآیند کاسته می‌شود. بررسی سایر تحقیقات انجام شده نیز نشان می‌دهد که معمولاً کارایی و سرعت فرآیندهای فتوکاتالیتیک تحت تاثیر نوع و شدت و مدت پرتوتابی، نوع کاتالیست و نحوه کاربرد آن (به صورت تثبیت شده یا سوسپانسیون)، تعداد لایه و ضخامت نانوکاتالیست تثبیت شده، خلوص نانوذرات و غلظت آلاینده است [۲۱، ۲۲].

علت عدم حذف/شیرشیا کلی توسط یک لامپ ۴ وات UVC در حضور و عدم حضور نانوذرات اکسیدروی تثبیت شده، می‌تواند ناشی از کاهش سطح تثبیت شده در معرض تابش پرتوی فرابنفش باشد و همچنین با نیمه‌چرخشی بودن جریان، فرآیند فتوکاتالیتیک اتفاق نیفتاده و راکتور از کارایی لازم برخوردار نبوده است. افزایش مدت در معرض قرارگیری نمونه در مقابل پرتوی UVA موثرتر از افزایش شدت تابش پرتو (بیشتر از $240 \mu\text{W}/\text{cm}^2$) بر بستر تثبیت شده نانوذرات اکسیدروی است. تغییر دبی چرخشی راکتور تاثیری بر کارایی راکتور نداشت و دمای نمونه‌های مورد آزمون نیز در طولانی‌ترین زمان تماس، حداکثر ۲ درجه سانتی‌گراد افزوده شد. با توجه به مجموع نتایج حاصل، نوع، شدت و مدت تابش پرتوی فرابنفش، فاصله بین لامپ و سطح مورد تابش، مقدار سطح تثبیت شده در معرض تابش، تعداد لایه‌های نانوذرات اکسیدروی تثبیت شده روی صفحات شیشه‌ای و تعداد باکتری‌ها از جمله متغیرهای بسیار موثر و تاثیرگذار در کارایی فرآیند فتوکاتالیتیک نانوذرات اکسیدروی تثبیت شده در راکتور مورد آزمایش هستند. مشاهدات و اندازه‌گیری‌های انجام شده در خصوص تغییر مقدار وزنی نانوذرات تثبیت شده در پایان آزمون‌ها نشان‌دهنده عدم کاهش وزن نانوذرات و در نتیجه انجام تثبیت بسیار پایدار و مناسب روی

اکسیدهای فلزی مثل ZnO طی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و حذف آلاینده‌های میکروبی از آب مورد تاکید قرار گرفته است و به‌عنوان تکنولوژی در حال توسعه به‌منظور کاربردی نمودن آنها مورد توجه خاص است [۱۷، ۱۶].

در راکتورهای شاهد مورد استفاده در این مطالعه، به دلیل فتوکاتالیتیک نبودن فرآیندها و فراهم نبودن شرایط لازم، حذف باکتری‌ها انجام نشد و نتیجه مثبت کشت‌ها نشان‌دهنده ادامه حضور باکتری‌ها در نمونه‌های شاهد بود. در راکتورهای اصلی که شرایط فتوکاتالیتیک فراهم گردید، وابسته به نحوه تاثیر متغیرهای مورد نظر، مدت زمان لازم برای حذف کامل باکتری‌ها تعیین شد و تاثیر متغیرهایی مثل نوع پرتو، شدت تابش، فاصله بین لامپ و سطح مورد تابش، مقدار سطح تثبیت شده در معرض تابش، مدت زمان تابش، تعداد لایه‌های نانوذرات اکسیدروی تثبیت شده روی صفحات شیشه‌ای به اثبات رسید. افزایش شدت تابش برای حذف فتوکاتالیتیک باکتری‌ها تا حدی موثر است، ولی از آن حد به بعد ممکن است سایر عوامل از قبیل افزایش زمان در معرض قرارگیری، افزایش سطح در معرض تابش یا کاهش تعداد باکتری‌ها، برای کاهش مدت زمان حذف کامل، موثرتر باشد. در مطالعات مختلف انجام شده، ثابت شده است که افزایش شدت تابش پرتوی فرابنفش، سبب افزایش سرعت حذف باکتری‌های کلی‌فرم مورد مطالعه می‌شود. همچنین با افزایش زمان در معرض قرارگیری با پرتوهای خورشیدی بازده حذف بیشتر شده است [۱۵، ۱۸]. طی مطالعه حذف فتوکاتالیتیک/شیرشیا کلی توسط *دائلوب* و همکاران، نشان داده شد که افزایش شدت تابش با افزایش میزان گندزایی رابطه خطی دارد [۱]. *جوئر* و همکاران و همچنین *رینکون* و همکاران در تحقیقات مشابهی بر اثر دوز تابش به‌منظور حذف انواع باکتری‌ها از آب تاکید نموده‌اند [۱۶، ۱۹]. همچنین در مطالعه‌ای برای حذف ۴ کلروکتکول (۴-CC) نشان داده شد که با افزایش شدت و مدت پرتو دهی، کارایی راکتور در حذف آلاینده و معدنی نمودن آن افزوده می‌شود [۴]. *هریدیا* طی تحقیق خود نشان داد که افزایش شدت تابش پرتوی فرابنفش سبب افزایش حذف باکتری/شیرشیا کلی می‌شود و در شدت تابش‌های پایین‌تر زمان در معرض قرارگیری بیشتری نیاز است. در نتیجه بعد از ظهرها و زمانی که شدت تابش نور خورشید بیشتر است، حذف این آلاینده در معرض نور خورشید بهتر انجام

- 6- Daneshvar N, Aber S, Dorraji MS, Khataee AR, Rasoulifard MH. Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. *Sep Pur Technol.* 2007;58(1):91-8.
- 7- Radwan A. Water treatment by heterogeneous photocatalysis: An overview. Presented at 4th SWCC Acquired Experience Symposium; 2005 Sep 12-15.
- 8- Chantal G, Thu-Hoai B, Caroline F, Vincent M, Bruno L, Philippe L. Microbiological disinfection of water and air by photocatalysis. *Acad Sci.* 2008;11(1-2):107-13.
- 9- Choi Y, Kim B. Photocatalytic disinfection of E. coli in a UV/TiO₂-immobilised optical-fiber reactor. *J Chem Technol Biotechnol.* 2000;75(12):1145-50.
- 10- Hariharan C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles. *App Catal Gen.* 2006;304:55-61.
- 11- Daneshvar N, Niaei A, Akbari S, Aber S, Kazemian N. Photocatalytic disinfection of water polluted by pseudomonas aeruginosa. *GlobNEST J.* 2007;9(2):132-6.
- 12- Daneshvar N, Salari D, Niaei A, Rasoulifard MH, Khataee AR. Immobilization of TiO₂ powder on glass beads for the photocatalytic decolorization of an Azo dye. *Direct Red.* 2005;23(2):1-13.
- 13- Christensen PA, Curtis TP, Egerton TA, Kosa SAM, Tinlin JR. Photoelectrocatalytic and photocatalytic disinfection of E. coli suspensions by titanium dioxide. *Appl Catal.* 2003;41:371-86.
- 14- Darren D, Joo Hwa T, KohMin T. Photocatalytic degradation of E. coliform in water. *Water Res.* 2003;37:3452-62.
- 15- Yong-Suk C, Joon-Chu L, Byung-Voo K. Photocatalytic disinfection of E. coli in a suspended TiO₂/UV reactor. *Koreans Chem Eng.* 2000;17(6):633-7.
- 16- Nicole J, Binata R, Koodali T, Adhar C. Antibacterial activity of ZnO nanoparticle suspensions on a broad spectrum of microorganisms. *FEMS Microbiol Lett.* 2008;279(1):71-6.
- 17- Zhou H, Smith DW. Advanced technologies in water and wastewater treatment. *J Environ Eng Sci.* 2002;1:247-64.
- 18- Caballero L, Whitehead KA, Allen NS, Verran J. Inactivation of Escherichia coli on immobilized TiO₂ using fluorescent light. *J Photochem Photobiol Chem.* 2009;202(2-3):92-8.
- 19- Rincon AG, Pulgarin C. Photocatalytic inactivation of E. coli: Effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration. *Appl Catal B.* 2003;44(3):263-84.
- 20- Heredia M, Duffy J. Photocatalytic destruction of water pollutants using a TiO₂ film in pet bottles. *J Chem Eng.* 2000;17:633-9.
- 21- Bouchy M. Photocatalytic reactors. *Int J Photoenergy.* 2003;5:1-10.
- 22- Jaffer A, Petrolite B. The use of UV radiation for controlling microbiological fouling in wastewater systems. *Appl Catal B.* 2003;142:371-86.

صفحات شیشه‌ای بود، به‌نحوی که امکان استفاده مکرر از این صفحات وجود داشت. حتی بعد از استفاده مکرر از آنها، برای اطمینان از عملکرد آنها می‌توان در دمای ۴۵۰ درجه، مجدد آنها را فعال‌سازی نمود. با توجه به مباحث فوق لازم است تحقیقات بیشتری به‌منظور افزایش سرعت و کارایی فرآیندهای فتوکاتالیتیک حذف/اثرشیشیا کلی در حضور پرتوی فرابنفش UVA صورت گیرد.

نتیجه‌گیری

شدت تابش $240 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ برای حذف کامل ۱۰۰ و ۱۰۰۰ عدد باکتری/اثرشیشیا کلی در ۱۰۰ میلی‌لیتر در حضور ۱ لایه نانوذرات تثبیت‌شده اکسیدروی کافی و راندمان حذف ۱۰۰٪ است. نوآوری استفاده از نانوذرات اکسیدروی تثبیت‌شده تحت تابش پرتوی UVA، به‌منظور حذف باکتری‌ها از آب آشامیدنی، می‌تواند به‌عنوان روشی مطلوب و بدون وجود مشکلات ناشی از کاربرد نانوذرات به‌صورت سوسپانسیون، مورد توجه قرار گیرد. توسعه روش تثبیت نانوذرات اکسیدروی روی صفحات شیشه‌ای یا سایر بسترهای مناسب و کاربردی نمودن آن، می‌تواند مرحله مهمی از توسعه راکتورهای فتوکاتالیتیک در مقیاس صنعتی باشد.

منابع

- 1- Alrousan DMA, Dunlop PSM, McMurray TA, Byrne JA. Photocatalytic inactivation of E. coli in surface water using immobilized nanoparticle TiO₂ films. *Water Res.* 2009;43(1):47-54.
- 2- Unesco.org [homepage on the Internet]. Water for people, water for life. Paris: United Nations (UN) and World Water Assessment Programme; c1995-2010 [updated 2010 Aug 3; cited 2005 Jun 17]. Available from: http://www.unesco.org/water/wwap/wwdr/wwdr1/table_contents/index.html.
- 3- Priya SS, Premalatha M, Anantharaman N. Solar photocatalytic treatment of phenolic wastewater: Potential, challenges and opportunities. *J Engin App Sci.* 2008;3(6):36-41.
- 4- Kamat PS, Huehn R, Nicolaescu R. Semiconductor nanostructures for simultaneous detection and degradation of organic contaminants in water. *J Photochem Photobiol Chem.* 2008;42:573-7.
- 5- Adams LK, Lyon DY, Alvarez PJJ. Comparative ecotoxicity of nanoscale TiO₂, SiO₂ and ZnO water suspensions. *Water Res.* 2006;40(19):3527-32.

Effect of UV radiation intensity on photocatalytic removal of *E. coli* using immobilized ZnO nanoparticles

Masoumbeigi H.¹ MSc, Rezaee A.^{*} PhD, Khataee A.² PhD, Hashemian S. J.³ PhD

Abstract

Aims. The advanced oxidation process is one of the conventional methods for wastewater treatment that can degrade a wide range of organic pollutants and microbial agents with high efficiency. The aim of this research was to study the effect of UV light radiation intensity on *E. coli* photocatalytic removal using ZnO nanoparticles immobilized on the glass plates.

Materials & Methods. Characterizations of ZnO nanoparticles were determined using scanning electron microscope equipped with EDX system and XRD method. The powders of ZnO nanoparticles less than 50nm were immobilized on glass plate with thermal method. Water samples including different amounts of *E. coli* were irradiated in a plug flow reactor with UVA and UVC lamps of 4 and 8 watts and the effect of operational variables such as UV irradiation intensity, UV irradiation time, initial concentration of the bacterium and reactor flow on the photocatalytic removal of *E. coli* were examined.

Results. The efficiency of photocatalytic process increased with increasing of irradiation intensity; But in the high dose of irradiation, no increasing of efficiency was observed. Increasing of lamps distance from water surface decreased radiation intensity and reactor efficiency. Numbers of immobilized ZnO nanoparticle layers had no effect on the photocatalytic process efficiency.

Conclusion. Photocatalytic process using immobilized ZnO nanoparticles can remove *E. coli* from water with UVA radiation intensity of 240 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ by two 8 watts lamps during 30 minute.

Keywords: ZnO Nanoparticle, UV Radiation, Water Treatment, *E. coli*, Radiation Intensity, Photocatalytic Process

Submission Date: 17/2/2009, Acceptation Date:12/7/2009

* Correspondence address: Department of Environmental & Professional Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran rezaee@modares.ac.ir

1 Department of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modarres University, Tehran, Iran

2 Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran

3 Institute of Water & Energy, Sharif University of Technology, Tehran, Iran