

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و یکم، شماره ۵، دی ماه ۹۸

## تجزیه نوری و حذف مالاشیت گرین از آب با استفاده

### از نانو فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم

مهدی بنایی<sup>\*۱</sup>

[mahdibanaee@yahoo.com](mailto:mahdibanaee@yahoo.com)

امیر زیدی<sup>۲</sup>

مریم رضایی<sup>۳</sup>

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۵/۲۱

تاریخ پذیرش: ۹۵/۱۰/۲۹

#### چکیده

**زمینه و هدف:** مالاشیت گرین به طور گسترده به عنوان یک قارچ کش، باکتری کش و انگل کش در صنعت آبی پروری استفاده می شود. این ترکیب همچنین به عنوان یک عامل رنگ غذایی، افزودنی های غذایی، مواد ضد عفونی کننده پزشکی، و همچنین به عنوان یک رنگ در صنایع ابریشم، پشم، کنف، چرم، پنبه، کاغذ، و آکرلیک استفاده می شود. از این رو، حذف مالاشیت گرین از پساب سیستم های پرورش ماهی و صنایع نساجی، کاغذسازی و آکرلیک، به منظور پیشگیری از تأثیر نامطلوب آن بر ارگانیسم های آبی ضروری است. در این مطالعه، تجزیه مالاشیت گرین با استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تحت شرایط نوری UV بررسی شد.

**روش بررسی:** به این منظور، تأثیر پارامترهایی از جمله غلظت های مختلف مالاشیت گرین (۳/۵، ۷ و ۱۴ میلی گرم بر لیتر)، غلظت نانوکاتالیست (۱/۳۰، ۲/۶۰ و ۵/۲۰ میلی گرم) و pH های مختلف (۵، ۷ و ۹) در شرایط ثابت دمایی ۲۵ درجه سانتی گراد و شدت نور UV ثابت (۱۲ وات، ۲۳۰ ولت و فرکانس ۵۰ هرتز) در طی ۱۸۰ دقیقه مورد مطالعه قرار گرفت.

**یافته ها:** بهترین نرخ تجزیه نوری مالاشیت گرین، در غلظت ۳/۵ میلی گرم بر لیتر مالاشیت گرین، pH: ۹ و ۲/۶۰ میلی گرم نانو ذرات دی-اکسید تیتانیوم مشاهده شد. اگرچه با افزایش نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم رانده مان و نرخ حذف مالاشیت گرین افزایش یافت، اما افزایش بیش تر فتوکاتالیست تأثیری در افزایش رانده مان تجزیه نوری ندارد. افزایش pH (۹) ممکن است از طریق افزایش تولید رادیکال های آزاد بیش تر نرخ حذف مالاشیت گرین افزایش یافت. افزایش غلظت اولیه مالاشیت گرین سبب کاهش رانده مان و نرخ حذف مالاشیت گرین گردید.

۱ - استادیار گروه شیلات، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا (ص) بهبهان، ایران (\*نویسنده مسئول مکاتبات)

۲ - کارشناسی ارشد آلودگی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا (ص) بهبهان، ایران

۳ - کارشناسی ارشد تکثیر و پرورش آبزیان، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه صنعتی خاتم الانبیا (ص) بهبهان، ایران

**بحث و نتیجه‌گیری:** از این‌رو تجزیه نوری مالاشیت گرین در حضور نانو فتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم تابعی از pH، غلظت اولیه مالاشیت گرین و غلظت نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم است.

**واژه‌های کلیدی:** دی‌اکسید تیتانیوم، مالاشیت گرین، تجزیه نوری، فتوکاتالیست، ماوراءبنفش

## **Photo Degradation and Removal of Malachite Green from Water, Using Nano Titanium Dioxide Photo Catalyst**

**Mahdi Banaee<sup>1\*</sup>**

[mahdibanaee@yahoo.com](mailto:mahdibanaee@yahoo.com)

**Amir Zeidi<sup>2</sup>**

**Maryam Rezaei<sup>3</sup>**

Accepted: 2017.01.18

Received: 2016.08.11

### **Abstract**

**Background and Objective:** Malachite green is an extensively used biocide in the aquaculture industry, and is highly effective against important protozoal and fungal infections. It is also used as a food coloring agent, food additive, and medical disinfectant as well as a dye in the silk, wool, jute, leather, cotton, paper, and acrylic industries. Therefore, the elimination of malachite green in wastewater of aquaculture and textile, paper and acrylic industries is essential in order to prevent its adverse effects on aquatic organisms. In this study, degradation of malachite green with titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub> NPs) under UV light was investigated.

**Method:** For this reason, the effects of parameters such as different concentrations of malachite green (3.5, 7 and 14 mg L<sup>-1</sup>) and the Nano-catalyst concentrations (1.30, 2.60, and 5.20 mg) in constant temperature (25°C) and constant UV intensity (12 W, 230 V, 50 Hz) during 180 minutes were studied.

**Findings:** The best degradation rate of malachite green was found in the concentration of 3.5 mg L<sup>-1</sup> malachite green, pH: 9, and 2.60 mg of TiO<sub>2</sub> NPs. Although with an increase in titanium dioxide nanoparticles the efficiency and removal rate of malachite green increased, the increase in the photo catalyst had no effects on increasing the efficiency of photo degradation. An increase in pH (9) may improve the removal rate of malachite green through increasing free radicals. An increase in the initial concentration of malachite green decreased the efficiency and removal rate of malachite green.

**Discussion and Conclusion:** Therefore, the photo degradation of malachite green in the presence of TiO<sub>2</sub> NPs photo catalyst could be a function of pH, the initial concentration of malachite green and concentration of TiO<sub>2</sub> NPs.

**Keywords:** titanium dioxide, malachite green, photo degradation, photo catalyst, UV.

---

1 - Assistant Professor, Aquaculture Department, Natural Resources and Environment Faculty, Behbahan Khatam Al-anbia University of Technology, Behbahan, Iran (Corresponding Author)

2 - M.Sc, Environmental Pollution, Natural Resources and Environment Faculty, Behbahan Khatam Al-anbia University of Technology, Behbahan, Iran

3 - MSc in Aquaculture, Natural Resources and Environment Faculty, Behbahan Khatam Al-anbia University of Technology, Behbahan, Iran

## مقدمه

کف، اسمز معکوس، تعویض یونی و لخته سازی می توان مواد آلی به ویژه رنگ ها را از پساب صنایع مختلف حذف کرد (۱).

نتایج تجربی نشان داده که روش جدید تجزیه فتوکاتالیستی یکی از مؤثرترین روش های تصفیه پساب های آلوده به مواد رنگی است. در این روش، فتوکاتالیست با سیستم ذره های نیمه رسانا تحت تابش فرابنفش برانگیخته شده و متعاقب آن با تولید رادیکال های آزاد منجر به تجزیه آلاینده های آلی می گردد (۱۰). اکسیداسیون کامل آلاینده ها در طی چند ساعت، عدم تشکیل متابولیت های چند سیکل، در دسترس بودن کاتالیست های با فعالیت بالا، ارزان قیمت بودن فتوکاتالیست و قابلیت سازگاری با سیستم فتوراکتورها با طراحی ویژه و اکسید کردن آلاینده ها در محدوده میکروگرم در لیتر از مهم ترین مزایای استفاده از فتوکاتالیست ها است (۱۱).

امروزه از ترکیباتی نظیر اکسید تنگستن ( $WO_3$ )، اکسید آهن ( $Fe_2O_3$ )، دی سولفید مولیدنوم ( $MoS_2$ )، سولفید کادمیوم ( $CdS$ )، اکسید زیرکونیوم ( $ZrO_2$ )، اکسید روی ( $ZnO$ )، دی-اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) و کامپوزیت های آن ها به عنوان فتوکاتالیست در تجزیه آلاینده های مختلف مورد استفاده قرار می گیرند. دی اکسید تیتانیوم به دلیل پایداری در شرایط سخت محیطی، در دسترس بودن آن از نقطه نظر تجاری، فرم چندشکلی مختلف با فعالیت نوری بالا، امکان پوشش نازک بر روی بسترهای جامد نگه دارنده و سهولت کار در آزمایشگاه، یکی بهترین فتوکاتالیست های است که می تواند در تجزیه نوری آلاینده های محیطی مورد استفاده قرار گیرد (۱۲).

هدف از این مطالعه، بررسی امکان استفاده از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به عنوان فتوکاتالیست در تجزیه و حذف مالاشیت گرین از محلول آبی در شرایط مختلف آزمایشگاهی و همچنین تعیین عوامل فیزیکوشیمیایی مؤثر در حذف کامل مالاشیت گرین در فتوراکتورها است.

مالاشیت گرین یک کاتیونی تری فنیل متان است که به طور گسترده و سنتی در صنایع نساجی، و همچنین به عنوان افزودنی خوراکی در صنایع غذایی استفاده می شود (۱). اگرچه هیچگاه مالاشیت گرین به عنوان یک داروی مجاز در دامپزشکی مورد تأیید قرار نگرفت، اما از این ترکیب به عنوان یک فارچ کش، باکتری کش و انگل کش در صنعت آبی پروری استفاده می شود (۲). با توجه به کارایی بالا و هزینه نسبتاً ارزان آن، پرورش دهندگان ماهی تمایل زیادی به استفاده از مالاشیت گرین به ویژه در مراکز تکثیر ماهیان دارند (۳). با این وجود، مصرف غیرقانونی و بیش از حد مجاز مالاشیت گرین در صنعت آبی پروری و نفوذ آن به اکوسیستم های آبی از طریق پساب پرورشی می تواند تهدیدی جدی برای محیط زیست به ویژه ارگانسیم های آبی باشد (۴). افزایش غلظت مالاشیت گرین در آب های سطحی رودخانه ها و نهرها ناشی از تخلیه فاضلاب های صنعتی و استفاده بیش از مالاشیت گرین در مزارع تکثیر و پرورش آبزیان می تواند سبب افزایش تجمع زیستی آن در بافت های خوراکی ماهیان گردد (۵-۷). علاوه بر این، مطالعات اخیر نشان می دهد که مالاشیت گرین دارای پتانسیل جهش زایی و تومورزایی است، که این امر می تواند تهدیدی برای مصرف کنندگان باشد (۸).

از این رو، حذف مالاشیت گرین از خروجی سیستم های پرورش ماهی و یا فاضلاب صنایع نساجی، کاغذسازی و صنایع آکریلیک، به منظور پیشگیری از تأثیر نامطلوب آن بر ارگانسیم های آبی ضروری به نظر می رسد. با توجه به ساختار آروماتیک رنگ هایی مانند مالاشیت گرین، تجزیه زیستی آن ها در محیطی به کندی صورت می گیرد (۹). از این رو استفاده از سیستم های تصفیه زیستی مرسوم در حذف مالاشیت گرین از آب غیرمنطقی به نظر می رسد. در حال حاضر با استفاده از روش های فیزیکوشیمیایی نظیر ته نشینی شیمیایی، عصاره گیری حلال، رزین تبادل یونی، جداسازی غشایی، ازوناسیون، فتواکسیداسیون، انعقاد الکتریکی، شناورسازی

## مواد و روش‌ها

مالاشیت گرین، ۱ میلی‌گرم نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم افزوده شد و نمونه برای ۱۸۰ دقیقه در دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بر روی شیکر با سرعت ۱۲۰ دور در دقیقه و در شرایط عادی آزمایشگاه قرار داده شد. یک نمونه دیگر از محلول مالاشیت گرین با غلظت ۷ میلی‌گرم بر لیتر تهیه (pH: ۴/۷۵) و در شرایط مشابه، اما بدون افزودن نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم به مدت ۱۸۰ دقیقه بر روی شیکر قرار داده شد. سپس جذب نوری نمونه‌ها در طول موج ۶۱۸ نانومتر خوانش گردید. نتایج به‌دست‌آمده از طیف‌سنجی نشان داد که مالاشیت گرین در حضور نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تجزیه خواهد شد.

مالاشیت گرین ( $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$ )، از شرکت مرک آلمان (کد تجاری ۸-۲۹-۲۴۳۷) و نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم از شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان (جدول ۱) خریداری گردید. کلیه مواد شیمیایی در آب یونیزه حل و سپس مورد استفاده قرار گرفت.

جذب نوری غلظت‌های مختلف مالاشیت گرین (۰، ۰/۶۵، ۰/۲۵، ۴/۰۵، ۵/۴۳، ۷ و ۱۴ میلی‌گرم بر لیتر) و در طول موج ۶۱۸ نانومتر قرائت و منحنی استاندارد مالاشیت گرین رسم گردید. برای اطمینان از توانایی و قابلیت حذف مالاشیت گرین توسط نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم، ابتدا به محلول ۷ میلی‌گرم بر لیتر

جدول ۱- ویژگی‌های فیزیکی و شیمیایی نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم (اقتباس از کاتالوگ شرکت پیشگامان نانو مواد ایرانیان)

Table 1- Physical and chemical properties of Nano-titanium dioxide (Adapted from catalogs of Iranian Nanomaterials Pioneers Company)

دی‌اکسید تیتانیوم	۸۰ درصد فرم آناتاز $TiO_2$ و ۲۰ درصد حجمی فرم روتایل $TiO_2$
خلوص	۹۹ درصد
اندازه متوسط ذرات (D50)	۲۰-۳۰ نانومتر
سطح تماس ویژه (SSA)	۱۰-۴۵ مترمربع بر گرم
رنگ	سفید
چگالی	۴۶ گرم بر میلی‌لیتر
اسیدیته	۵/۵-۶
دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ )	بیش از ۹۹ درصد
آلومینیوم (Al)	کمتر از ۱۷ میلی‌گرم در لیتر
منگنز (Mg)	کمتر از ۶۵ میلی‌گرم در لیتر
سیلیسیوم (Si)	کمتر از ۱۲۰ میلی‌گرم در لیتر
کلسیم (Ca)	کمتر از ۷۵ میلی‌گرم در لیتر
گوگرد (S)	کمتر از ۱۳۰ میلی‌گرم در لیتر
دیگر ناخالصی‌ها (Nb)	کمتر از ۸۰ میلی‌گرم در لیتر

مقدار رنگ مالاشیت گرین حذف شده تحت تأثیر تجزیه نوری نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر اساس معادله موازنه جرمی ذیل محاسبه گردید

$$Q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{M}$$

$Q_e$ : مقدار مالاشیت گرین حذف شده در واحد جرم نانو ذرات دی-اکسید تیتانیوم (میلی گرم بر میلی گرم)

$C_0$ : غلظت اولیه مالاشیت گرین (میلی گرم بر لیتر)

$C_e$ : غلظت نهایی مالاشیت گرین (میلی گرم بر لیتر)

$M$ : غلظت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (میلی گرم بر لیتر)

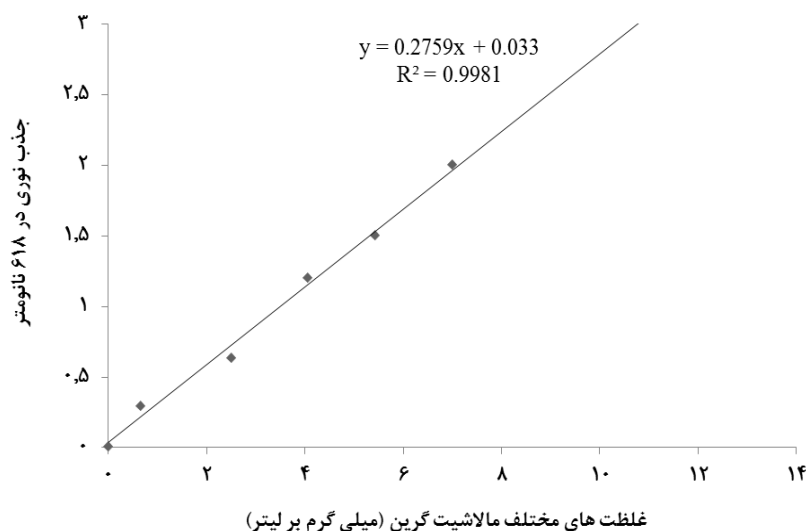
$V$ : حجم محلول

همچنین راندمان حذف مالاشیت گرین نیز بر اساس معادله زیر محاسبه شد

$$\text{درصد نرخ حذف مالاشیت گرین} = \frac{C_e - C_0}{C_0} \times 100$$

در این مطالعه تأثیر ۳ غلظت مختلف ۱/۳۰، ۲/۶۰ و ۵/۲۰ میلی-گرم نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم جهت حذف غلظت‌های مختلف ۷، ۳/۵ و ۱۴ میلی گرم بر لیتر مالاشیت گرین استفاده شده است. نمونه‌ها ۶۰ دقیقه در تاریکی و ۱۲۰ دقیقه در زیر لامپ UV (۱۲ وات، ۲۳۰ ولت و فرکانس ۵۰ هرتز) بافاصله ۹ سانتی متری از منبع نوری و در دمای ۲۵ درجه سانتی گراد بر روی شیکر با ۱۲۰ دور در دقیقه قرار داده شد. جذب نوری نمونه‌ها نیز از ۱۵ دقیقه یک بار و پس از سانتریفیوژ نمونه‌ها به مدت ۱ دقیقه با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه، در طول موج ۶۱۸ نانومتر صورت گرفت. از آنجایی که pH تأثیر بسزایی بر تجزیه مالاشیت گرین دارد، این آزمایش در سه pH مختلف ۵، ۷ و ۹ تکرار شد. از آنجایی که pH مالاشیت گرین در شرایط عادی ۴/۷۵ است برای تنظیم pH از NaOH، ۰/۱ نرمال استفاده شد.

## نتایج

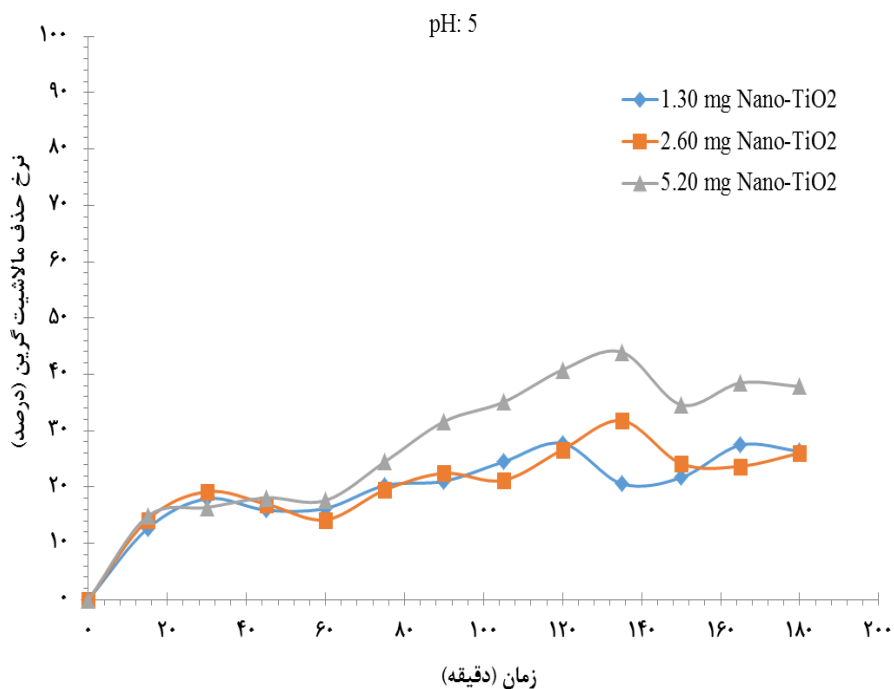


شکل ۱- منحنی استاندارد جذب نوری غلظت‌های مختلف مالاشیت گرین در طول موج ۶۱۸ نانومتر

Figure 1- The standard curve concentrations of malachite green light absorption at a wavelength of 618 nm

مالاشریت گرین اولیه، به طور معنی داری افزایش می یابد. اگرچه افزایش غلظت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم از ۱/۳۰ میلی گرم به ۲/۶۰ میلی گرم می تواند کارایی حذف مالاشریت گرین به طور قابل ملاحظه ای افزایش یابد، اما بین درصد نرخ حذف مالاشریت گرین در غلظت های ۲/۶۰ میلی گرم به ۵/۲۰ میلی گرم فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم اختلاف معنی داری دیده نمی شود.

هرچه غلظت مالاشریت گرین پایین تر باشد، کارایی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در حذف آن بیش تر است. نتایج نشان می دهد که با افزایش pH نرخ حذف مالاشریت سبز از محلول آبی افزایش می یابد. در pH ثابت، غلظت مالاشریت گرین حذف شده با افزایش غلظت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (۵/۲۰ میلی گرم) افزایش یافته است. همچنین، درصد نرخ حذف مالاشریت گرین با کاهش غلظت

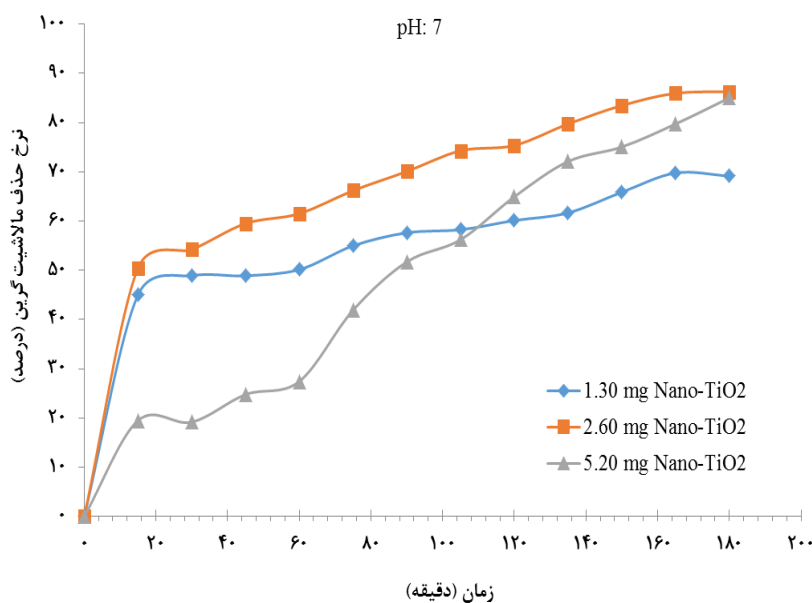


شکل ۲- نرخ حذف مالاشریت گرین در غلظت ۳/۵ میلی گرم بر لیتر، و pH: ۵

Figure 2- Removal rate of malachite green at a concentration of 3.5 mg L<sup>-1</sup>, and pH: 5

دی اکسید تیتانیوم به ترتیب ۲۶/۳۳، ۲۶/۰۲ و ۳۷/۷۵ درصد است.

قابلیت حذف مالاشریت گرین با غلظت ۳/۵ میلی گرم بر لیتر، در pH: ۵ و غلظت های ۱/۳۰، ۲/۶۰ و ۵/۲۰ میلی گرم نانو ذرات

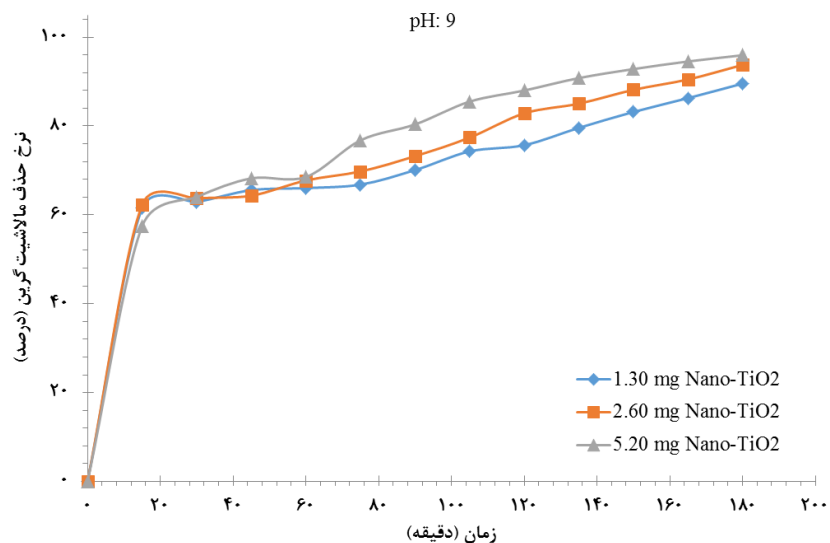


شکل ۳- نرخ حذف مالاشیت گرین در غلظت ۳/۵ میلی گرم بر لیتر، و pH: ۷

Figure 3- Removal rate of malachite green at a concentration of  $3.5 \text{ mg L}^{-1}$ , and pH: 7

دی اکسید تیتانیوم به ترتیب ۶۹/۱۶، ۸۵/۰۴ و ۸۶/۲۹ درصد است.

قابلیت حذف مالاشیت گرین با غلظت ۳/۵ میلی گرم بر لیتر، در pH: ۷ و غلظت‌های ۱/۳۰، ۲/۶۰ و ۵/۲۰ میلی گرم نانو ذرات



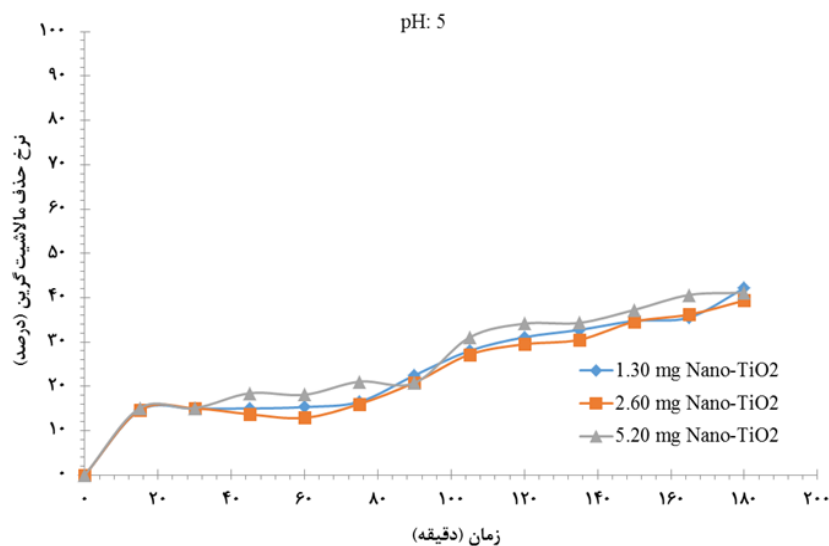
شکل ۴- نرخ حذف مالاشیت گرین در غلظت ۳/۵ میلی گرم بر لیتر، و pH: ۹

Figure 4- Removal rate of malachite green at a concentration of  $3.5 \text{ mg L}^{-1}$ , and pH: 9



دی‌اکسید تیتانیوم به ترتیب ۸۹/۵۶، ۹۳/۷۶ و ۹۵/۹۴ درصد است.

قابلیت حذف مالاشیت گرین با غلظت ۳/۵ میلی‌گرم بر لیتر، در pH: ۹ و غلظت‌های ۱/۳۰، ۲/۶۰ و ۵/۲۰ میلی‌گرم نانو ذرات

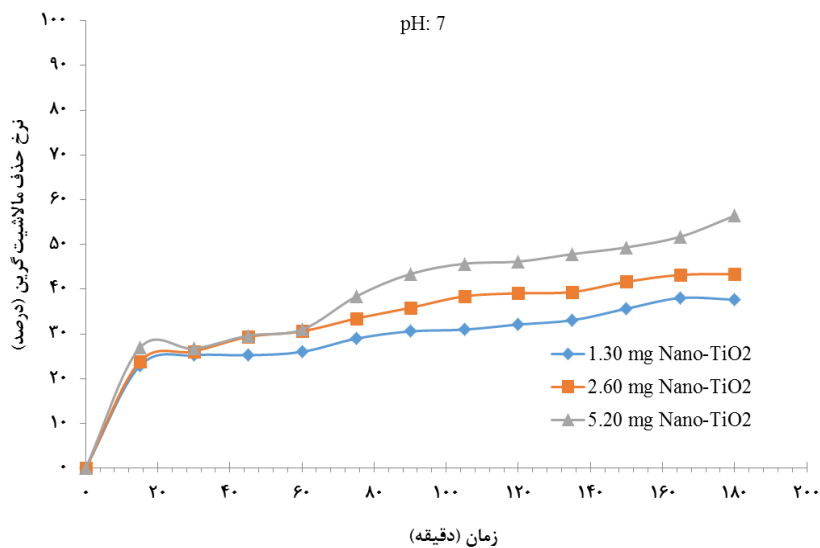


شکل ۵- نرخ حذف مالاشیت گرین در غلظت ۷ میلی‌گرم بر لیتر، و pH: ۵

Figure 5- Removal rate of malachite green at a concentration of  $7 \text{ mg L}^{-1}$ , and pH: 5

دی‌اکسید تیتانیوم به ترتیب ۴۲/۱۷، ۳۹/۳۶ و ۴۱/۱۲ درصد است.

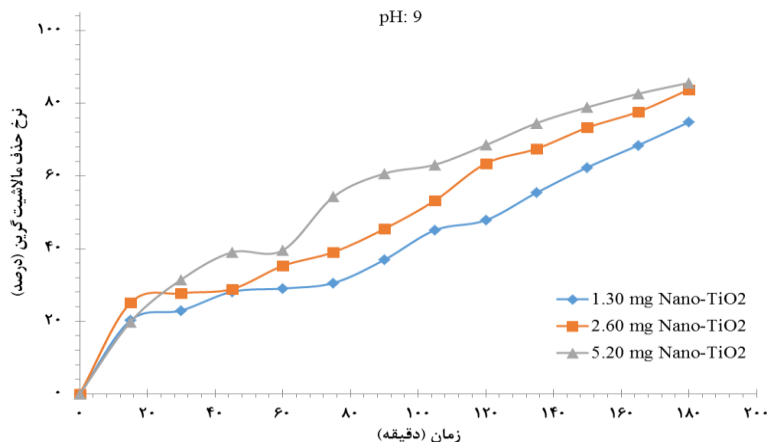
قابلیت حذف مالاشیت گرین با غلظت ۷ میلی‌گرم بر لیتر، در pH: ۵ و غلظت‌های ۱/۳۰، ۲/۶۰ و ۵/۲۰ میلی‌گرم نانو ذرات



شکل ۶- نرخ حذف مالاشیت گرین در غلظت ۷ میلی‌گرم بر لیتر، و pH: ۷

Figure 6- Removal rate of malachite green at a concentration of  $7 \text{ mg L}^{-1}$ , and pH: 7

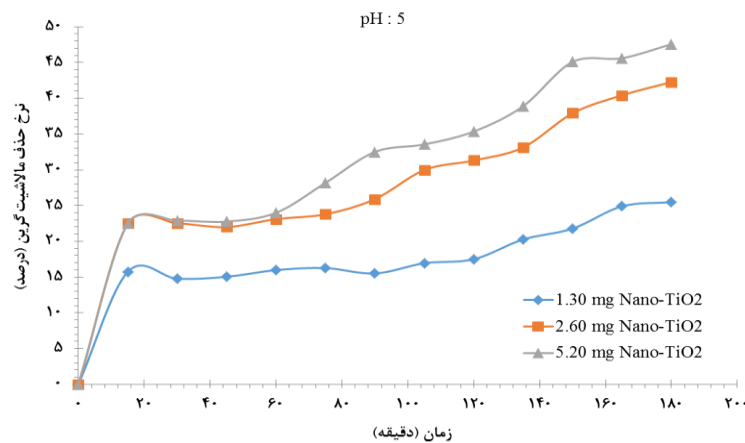
قابلیت حذف مالاشریت گرین با غلظت ۷ میلی گرم بر لیتر، در دی اکسید تیتانیوم به ترتیب ۳۷/۶۶، ۴۳/۴۰ و ۵۶/۴۲ درصد pH: ۷ و غلظت‌های ۱/۳۰، ۲/۶۰ و ۵/۲۰ میلی گرم نانو ذرات است.



شکل ۷- نرخ حذف مالاشریت گرین در غلظت ۷ میلی گرم بر لیتر، و pH: ۹

Figure 7- Removal rate of malachite green at a concentration of 7 mg L<sup>-1</sup>, and pH: 9

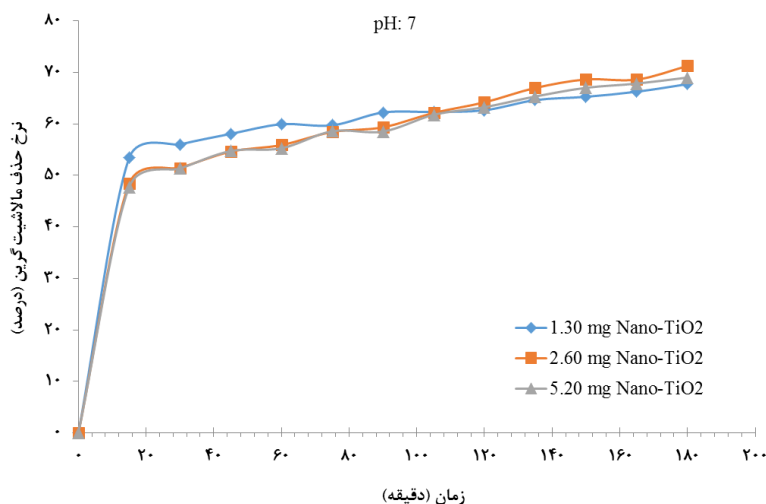
قابلیت حذف مالاشریت گرین با غلظت ۱۴ میلی گرم بر لیتر، در دی اکسید تیتانیوم به ترتیب ۷۴/۷۶، ۸۳/۷۲ و ۸۵/۵۶ درصد pH: ۹ و غلظت‌های ۱/۳۰، ۲/۶۰ و ۵/۲۰ میلی گرم نانو ذرات است.



شکل ۸- نرخ حذف مالاشریت گرین در غلظت ۱۴ میلی گرم بر لیتر، و pH: ۵

Figure 8- Removal rate of malachite green at a concentration of 14 mg L<sup>-1</sup>, and pH: 5

قابلیت حذف مالاشریت گرین با غلظت ۱۴ میلی گرم بر لیتر، در دی اکسید تیتانیوم به ترتیب ۲۵/۴۹، ۴۲/۲۷ و ۴۷/۵۷ درصد pH: ۵ و غلظت‌های ۱/۳۰، ۲/۶۰ و ۵/۲۰ میلی گرم نانو ذرات است.

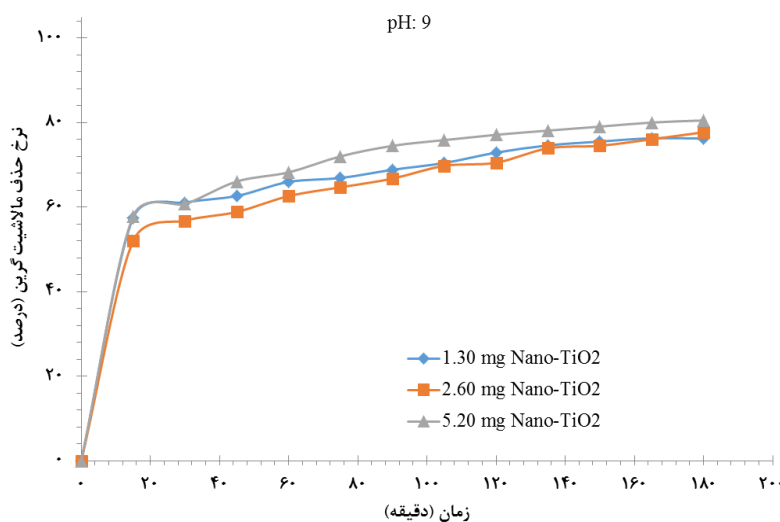


شکل ۹- نرخ حذف مالاشریت گرین در غلظت ۱۴ میلی گرم بر لیتر، و pH: ۷

Figure 9- Removal rate of malachite green at a concentration of 14 mg L<sup>-1</sup>, and pH: 7

دی اکسید تیتانیوم به ترتیب ۶۷/۷۴، ۷۱/۲۷ و ۶۹/۰۱ درصد است.

قابلیت حذف مالاشریت گرین با غلظت ۱۴ میلی گرم بر لیتر، در pH: ۷ و غلظت‌های ۱/۳۰، ۲/۶۰ و ۵/۲۰ میلی گرم نانو ذرات



شکل ۱۰- نرخ حذف مالاشریت گرین در غلظت ۱۴ میلی گرم بر لیتر، و pH: ۹

Figure 10- Removal rate of malachite green at a concentration of 14 mg L<sup>-1</sup>, and pH: 9

دی اکسید تیتانیوم به ترتیب ۷۶/۲۶، ۷۷/۷۶ و ۸۰/۵۵ درصد است.

قابلیت حذف مالاشریت گرین با غلظت ۱۴ میلی گرم بر لیتر، در pH: ۹ و غلظت‌های ۱/۳۰، ۲/۶۰ و ۵/۲۰ میلی گرم نانو ذرات

## بحث

نتایج به دست آمده نشان داد که با توجه به pH (۴/۷۵) مالاشیت گرین، با افزایش pH تا ۹، نرخ حذف رنگ آبی مالاشیت گرین در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه بیشتر است. در محیط آبی، دی اکسید تیتانیوم حالت آموفوتریک دارد، یعنی هم می تواند به عنوان یک اسید و هم به عنوان یک باز وارد واکنش شیمیایی شود (۱۶). با افزایش pH محیط نسبت به نقطه ایزوالکتریک  $TiO_2$ ، سطح دی اکسید تیتانیوم غالباً منفی می شود؛ در حالی که با کاهش pH گروه های کارکردی پروتونه می شوند و نسبت سطح بار الکتریکی مثبت افزایش می یابد. بنابراین، ویژگی های الکتریکی سطح  $TiO_2$  با تغییر pH تغییر می کند (۱۳). در شرایطی که بار الکتریکی سطح  $TiO_2$  منفی است کاتیون ها را در مقایسه با شرایطی که بار الکتریکی صفر به راحتی جذب می کند، در حالی که در شرایط برعکس و در pH اسیدی  $TiO_2$  آنیون ها را جذب خواهد کرد (۱۷). در شرایط pH اسیدی سطح تولید رادیکال های آزاد  $OH^-$  بسیار اندک است، در نتیجه میزان تجزیه نوری مالاشیت گرین به کندی صورت می گیرد؛ در حالی که با افزایش pH نرخ تشکیل رادیکال  $OH^-$  افزایش می یابد که این امر نه تنها زمینه را برای تولید رادیکال های آزاد دیگر فراهم می کند، بلکه با تغییر بار الکتریکی سطح  $TiO_2$ ، جاذبه الکترواستاتیک بین نانو ذرات دی-اکسید تیتانیوم و کاتیون های مالاشیت گرین نیز افزایش می یابد (۱۳).

افزایش درصد نرخ حذف مالاشیت گرین با افزایش غلظت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم از ۱/۳۰ میلی گرم به ۲/۶۰ میلی گرم ممکن است به دلیل افزایش سطح تماس نانو ذرات با مالاشیت گرین و افزایش کارایی تجزیه نوری آن است؛ اما قابلیت تجزیه نوری مالاشیت گرین با افزایش غلظت نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم از ۲/۶۰ میلی گرم به ۵/۲۰ میلی گرم ممکن است به دلیل برهمکنش نانو ذرات با یکدیگر، سبب شد که تغییرات چندانی مشاهده نشود. البته افزایش بیش از فتوکاتالیست می تواند کدورت

در این مطالعه، تأثیر نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم در غلظت های ۱/۳۰، ۲/۶۰ و ۵/۲۰ میلی گرم در حذف غلظت های مختلف از مالاشیت گرین، ۳/۵، ۷ و ۱۴ میلی گرم بر لیتر در فتوراکتورهای ۱۰۰ میلی لیتری در pH های مختلف ۵، ۷ و ۹ و دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی گراد و تحت تأثیر نور UV مورد بررسی قرار گرفت. برای تنظیم pH از محلول ۰/۱ نرمال هیدروکسید سدیم (NaOH) استفاده شد.

برای بررسی تأثیر غلظت اولیه مالاشیت گرین، دیگر پارامترها ثابت نگه داشته شد و نتایج نشان داد که با کاهش غلظت مالاشیت گرین، و با ثابت در نظر گرفتن دیگر شرایط قابلیت نانو ذرات دی-اکسید تیتانیوم در حذف مالاشیت گرین، بیش تر است. در پی جذب UV توسط نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم، اتم های تیتانیوم برانگیخته می شود و همین امر سبب تجزیه فتوکاتالیستی آب به هیدروژن و اکسیژن و همچنین تولید رادیکال های آزاد مانند هیدروکسیل ( $OH^\cdot$ )، سوپر اکسید آنیون ها ( $O_2^-$ ) و هیدروپراکسیل رادیکال ها ( $OOH^\cdot$ ) می شود (۱۳). این رادیکال های آزاد با مالاشیت گرین واکنش می دهند و سبب تجزیه آن می گردند. افزایش غلظت مالاشیت گرین ممکن است نرخ برهمکنش بین مالاشیت گرین و نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم را کاهش داد و همین امر سبب کاهش نرخ تجزیه نوری شود (۱۴). همچنین با افزایش متابولیت های حد واسطه، رقابت بین مالاشیت گرین و متابولیت های آن در برهمکنش بین نانو ذرات دی-اکسید تیتانیوم ممکن است بر نرخ تجزیه نوری و حذف مالاشیت گرین اثر گذارد؛ از این رو با افزایش غلظت مالاشیت گرین اولیه نرخ تجزیه و حذف آن کاهش یافت. کاهش نرخ تجزیه نوری تری تیل فسفات در حضور فتوکاتالیستی نانو دی اکسید تیتانیوم، با افزایش غلظت اولیه تری تیل فسفات نیز به دلیل افزایش نرخ رقابت بین ماده اولیه و متابولیت ها بر سر واکنش با رادیکال های آزاد تولید شده به واسطه دی اکسید تیتانیوم گزارش شده است (۱۵).

2. Bilandžić, N., Varenina, I., Kolanović, B. S., Oraić, D., and Zrnčić, S., 2012. Malachite green residues in farmed fish in Croatia. *Food Control*: 26(2): 393–396.
3. Hashimoto, J. C., Paschoal, J. A., Queiroz, S. C., Ferracini, V. L., Assalin, M. R., and Reyes, F. G., 2012. A Simple method for the determination of malachite green and leucomalachite green residues in fish by a modified QuEChERS extraction and LC/MS/MS. *Journal of AOAC International*. 95(3): 913-922.
4. Parshetti, G., Kalme, S., Sartale, G., and Govindwar, S., 2006. Biodegradation of malachite green by *Kocuria rosea* MTCC 1532. *Journal of Acta Chimica Slovenica*. 53: 492-498.
5. Pourreza, N., and Elhami, S., 2007. Spectrophotometric determination of malachite green in fish farming water samples after cloud point extraction using nonionic surfactant Triton X-100. *Analytica Chimica Acta*, vol. 596(1), pp. 62-65.
6. Khodabakhshi, A., and Amin, M. M., 2012. Determination of malachite green in trout tissue and effluent water from fish farms. *International Journal of Environmental Health Engineering*. 1: 51-56.
7. Fallah, A. A., and Barani, A., 2014. Determination of malachite green residues in farmed rainbow trout in Iran. *Food Control*. 40: 100-105.
8. Lee, J. B., Kim, H. Y., Jang, Y. M., Song, J. Y., Woo, S. M., Park, M. S., Lee, H. S., Lee, S. K., and Kim, M., 2010. Determination of malachite green

محیط را افزایش که این به کاهش نفوذ UV و کاهش عملکرد فتوکاتالیست منجر خواهد شد (۱۸).

با توجه به نتایج آزمایش‌های انجام‌شده مشخص گردید که اگرچه با افزایش نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم رانده‌مان و نرخ حذف مالاخیت گرین افزایش یافت، اما افزایش بیشتر فتوکاتالیست تأثیری بر رانده‌مان تجزیه نوری ندارد. افزایش pH (۹) سبب افزایش نرخ حذف مالاخیت گرین شد. غلظت اولیه مالاخیت گرین تأثیر بسزایی در نرخ حذف مالاخیت گرین داشت و با کاهش غلظت اولیه، رانده‌مان و نرخ حذف مالاخیت گرین افزایش یافت. اما یکی از بزرگ‌ترین مشکلات استفاده از فتوکاتالیست‌ها در تجزیه نوری مالاخیت گرین، تشکیل حداقل ۲۸ متابولیت، از جمله ۴- (دی‌متیل آمین) بنزوفنون است که ممکن است برای آبریان بسیار سمی باشد (۱۹). لذا بایستی پس از تجزیه نوری مالاخیت گرین در پی یافتن راه‌حلی مناسب جهت حذف متابولیت‌های آن نیز باشیم.

#### تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از طرح پژوهشی بوده و با حمایت مالی مدیریت محترم پژوهشی دانشگاه صنعتی خاتم‌الانبیا (ص) بهبهان انجام‌شده است. بدین‌وسیله نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی و سپاس خود را از مسئولین ذی‌ربط اعلام می‌دارند.

#### منابع

1. Singh, G., Koerner, T., Gelinias, J. M., Abbott, M., Brady, B., Huet, A. C., Charlier, C., Delahaut, P., and Godeffroy, S. B., 2011. Design and characterization of a direct ELISA for the detection and quantification of leucomalachite green. *Food Additives and Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment*. 28(6): 731-739.

- degradation of phosphamidon on semiconductor oxides. *Journal of Hazardous Materials*. 102(2): 217-229.
15. Arbab, P., Seedi, M., and Fakhraie, H. 2012., Photocatalytic degradation of triethyl phosphate using nano TiO<sub>2</sub>. *Water and Wastewater*. 3(83): 103-111.
  16. Zhao, J., Hidaka, H., Takamura, A., Pelizzetti, E., and Serpone, N., 1993. Photodegradation of surfactants. 1. Zeta-potential measurements in the photocatalytic oxidation of surfactants in aqueous titania dispersions. *Langmuir*. 9: 1646-1650.
  17. Li, X., Liu, G., and Zhao, J., 1999. Two competitive primary processes in the photodegradation of cationic triarylmethane dyes under visible irradiation in TiO<sub>2</sub> dispersions. *New Journal of Chemistry*. 23: 1193-1196.
  18. Wu, R. J., Chen, C. C., Chen, M. H., and Lu, C. S., 2009. Titanium dioxide-mediated heterogeneous photocatalytic degradation of terbufos: Parameter study and reaction pathways. *Journal of Hazardous Materials*. 162(2): 945-953.
  19. Pérez-Estrada, L. A., Aguera, A., Hernando, M. D., Malato, S., and Fernandez-Alba, A., 2008. Photodegradation of malachite green under natural sunlight irradiation: Kinetic and toxicity of the transformation products. *Chemosphere*. 70: 2068-2075.
  - and crystal violet in processed fish products. *Food Additives and contaminants: Part A*. 27(7): 953-961.
  9. Yong, L., Zhanqi, G., Yuefei, J., Xiaobin, H., Cheng, S., Shaogui, Y., Lianhong, W., Qingeng, W., and Die, F., 2015. Photodegradation of malachite green under simulated and natural irradiation: kinetics, products, and pathways. *Journal of Hazardous Materials*. 285: 127-136.
  10. Devipriya, S., and Yesodharan, S., 2005. Photocatalytic degradation of pesticide contamination in water. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 86(3): 309-348.
  11. Konstaninou, I. K., and Albanis, T. A., 2003. Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light. *Applied Catalysis B: Environmental*. 42(4): 319-335.
  12. Kabra, K., Chaudhary, R., and Sawhney, R. L., 2004. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 43: 7683-8696.
  13. Chen, C. C., Lu, C. S., and Chung, Y. C., 2007. UV light induced photodegradation of malachite green on TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 141: 520-528.
  14. Rabindranathan, S., Devipriya, S., and Yesodharan, S., 2003. Photocatalytic