

بررسی کارایی حذف آفت کش مالاتیون توسط نانوکامپوزیت g- C₃N₄/Fe₃O₄/Ag از محلول‌های آبی در حضور اشعه UV

علی اسرافیلی^۱، سودابه قدسی^{۲*}، روشنگ رضایی کلانتری^۳، میترا غلامی^۳

^۱گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

^۲دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

^۳مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۸/۹/۲۳؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۱۱/۲۷

چکیده

زمینه و هدف: ارگانوفسفرها از شایع‌ترین سموم دفع آفات در جهان به شمار می‌روند. از سموم پرمصرف این گروه مالاتیون می‌باشد که توسط EPA در گروه III مواد از نظر سرطان‌زایی تقسیم می‌شود. بنابراین با توجه به مصرف زیاد این آفت کش و قدرت بیماری‌زایی آن باید به شیوه مناسب حذف گردد. یکی از راه‌های حذف استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است. هدف از این مطالعه حذف فتوکاتالیستی آفت کش مالاتیون توسط نانوکامپوزیت g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag می‌باشد. **روش:** در این مطالعه از نانوکامپوزیت g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag که با استفاده از روش هیدروترمال سنتز گردید، برای حذف فتوکاتالیستی مالاتیون استفاده شد. متغیرهای مورد بررسی pH، دوز نانوکامپوزیت، غلظت آلاینده بود. هم چنین اثر رادیکال‌های آگزالات آمونیوم، ترت بوتانول و بنزوکینون بر انجام آزمایش سنجش شد. **یافته‌ها:** بهترین راندمان حذف مالاتیون در pH=۷، دوز ۰/۵ گرم بر لیتر و غلظت آلاینده ۱۰ میلی گرم بر لیتر و در زمان ۶۰ دقیقه و برابر با ۱۰۰٪ بود. با افزایش دوز کاتالیست تا ۰/۵ گرم بر لیتر راندمان افزایش یافت. اما با افزایش غلظت آلاینده راندمان حذف روند نزولی داشت. هم چنین راندمان حذف مالاتیون در حضور رادیکال‌های آگزالات آمونیوم، ترت بوتانول و بنزوکینون به ترتیب ۹۳/۳۶٪، ۴۴/۷۸٪ و ۹۰/۷۱٪ به دست آمد و سینتیک واکنش از معادله درجه اول با R²=۰/۹۸۵۲ پیروی کرد. **نتیجه‌گیری:** بنابراین g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag از پتانسیل بالایی برای حذف مالاتیون برخوردار بوده و می‌تواند برای از بین بردن آلاینده‌های مختلف از محلول‌های آبی استفاده شود.

کلمات کلیدی: فتوکاتالیست، مالاتیون، g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag

مقدمه

آفت کش‌های ارگانوفسفره از شایع‌ترین سموم دفع آفات در جهان به شمار می‌روند. متأسفانه مصرف بی‌رویه آفت کش‌های ارگانوفسفره در بسیاری از مناطق جهان سبب افزایش فراوانی آن‌ها در محیط زیست و آسیب آن شده است^۱. این آفت کش‌ها از راه‌های مختلفی چون فاضلاب‌های صنعتی، رواناب کشاورزی و استفاده از مواد شیمیایی می‌توانند وارد منابع آب شوند^۲. حشره کش‌های ارگانوفسفره حدود ۷۰٪ مصرف حشره کش‌ها را در ایالات متحده و حدود ۴۰٪ را در دنیا به خود اختصاص داده‌اند که در این بین مالاتیون با بیشترین مقدار مصرف حدود ۳۲-۴۴٪ از کل مصرف ارگانوفسفره‌ها را به خود اختصاص داده است^۳. مالاتیون $S-[O,O\text{-dimethyl 1,2bis(ethoxycarbonyl)ethyl phosphorodithioate}]$ یک حشره کش غیر سیستمیک بوده که توسط EPA از لحاظ سمیت در کلاس III مواد از نظر سرطانزایی طبقه‌بندی شده است^۴. مشخصات آفت کش مالاتیون در جدول ۱ آورده شده است. مکانیسم سموم ارگانوفسفره مانند مالاتیون تاثیر بر فعالیت آنزیم استیل کولین استراز و تجمع استیل کولین در پایانه‌های عصبی که باعث اختلال در سیستم عصبی مرکزی شده و تهدیدی جدی برای سلامت انسان محسوب می‌شود^۵. سازمان بهداشت جهانی (WHO) (World Health Organization) حداکثر مقدار این سموم را در آب ۰/۱ میکروگرم بر لیتر اعلام کرده است^۶. در مطالعه‌ای که توسط درگاهی و همکاران با هدف سنجش مالاتیون در منابع آبی کرمانشاه انجام گرفت غلظت مالاتیون $1/01 \pm 0/012$ میکروگرم بر لیتر تشخیص داده شد^۷. هم‌چنین در پژوهش انجام گرفته توسط شاکر خطیبی و همکاران غلظت مالاتیون در منابع آبی ۰/۴۵۶ میکروگرم بر لیتر بود^۸. برای حذف مالاتیون از روش‌های مختلفی مانند جذب، فیلتراسیون، تجزیه بیولوژیکی، فرایندهای غشایی و انعقاد شیمیایی استفاده می‌شود^۹. این روش‌ها برای تصفیه زیاد مؤثر

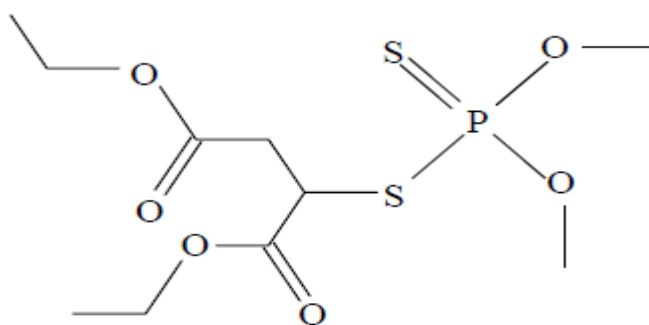
نیستند چون باعث تجزیه ناقص آلاینده شده و فقط آن را از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌کنند^{۱۰}. در سال‌های اخیر استفاده از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) (Advanced Oxidation Processes) متداول شده است^{۱۱}. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته از طریق تولید رادیکال‌های آزاد با قدرت اکسیدکنندگی بالا مانند رادیکال هیدروکسیل (OH°) سبب تجزیه کامل آلاینده‌ها، معدنی‌سازی و تولید H_2O و CO_2 می‌شود^{۱۲}. در میان روش‌های اکسیداسیون پیشرفته، استفاده از فتوکاتالیست ناهمگن به روش مناسب برای حذف آلاینده‌های نوظهور مانند آفت کش مالاتیون است^۴. مکانیسم فرآیند فتوکاتالیستی به این صورت است که هنگامی انرژی یک فوتون برابر یا بیشتر از شکاف انرژی نیمه هادی باشد الکترون‌ها از لایه والانس به لایه هدایت رفته و حفره‌ها باقی می‌مانند. الکترون‌های تحریک شده و حفره‌ها می‌توانند باعث تولید رادیکال هیدروکسیل شده که این رادیکال‌ها مواد آلی را به مواد معدنی تبدیل می‌کنند^{۱۳}. اخیراً ساخت نانو کامپوزیت‌هایی که حاوی دو یا چند ماده نانوذره مختلف برای حذف آلاینده‌ها هستند، افزایش یافته است. این نانو کامپوزیت‌های چندمنظوره دارای یک ترکیب مغناطیسی و یک ترکیب نیمه هادی می‌باشند و به‌عنوان یک جایگزین امیدوارکننده برای حذف آلاینده‌های آلی و پاتوژن‌ها از فاضلاب محسوب می‌شوند و دارای مزایایی چون راندمان بالا، سمیت کم، پایداری شیمیایی عالی و هزینه نسبی کم می‌باشند^{۱۴، ۱۵}. اخیراً ساختارهای گرافیت مانند گرافن (G) و گرافن اکسید (GO) به علت سطح بزرگ و شش ضلعی آن‌ها برای تعاملات قوی با مولکول‌های دیگر مورد توجه قرار گرفته‌اند^{۱۶}. پایداریترین آلوتروپ نیتريد کربن، گرافیت نیتريد کربن ($g-C_3N_4$) می‌باشد که نوعی فتوکاتالیست عاری از فلز بوده و به دلیل دارا بودن خواص فیزیکوشیمیایی خاص و هم‌چنین باندگپ ۲/۷ الکترون ولت دارای خاصیت جذب نور خوبی می‌باشد و به طور گسترده‌ای برای تخریب و تغلیظ

آلاینده‌های آلی تحت تاثیر نور استفاده می شوند^{۱۷}. هم چنین دارای ویژگی‌های چون سازگاری با محیط زیست، هزینه کم، ثبات شیمیایی، ساختار دوبعدی است^{۱۶}. ماهیت پلیمری این ماده اجازه می دهد که در حضور نور علاوه بر انجام تحریکات چند گانه از جذب یک فوتون، ویژگی های نوری آن را نیز بهبود بخشد که این عوامل برای تخریب آلاینده‌ها مناسب هستند. Bacha با توجه به اینکه $g-C_3N_4$ دارای مشکلاتی چون احتمال ترکیب مجدد و سریع به علت الکترون‌های فعال سطح آن، جداسازی و بازیافت سخت است بنابراین برای افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی $g-C_3N_4$ ، از روش های مختلفی مانند دوپ کردن عناصر فلزی و غیرفلزی یا کوپلینگ نیمه رسانا استفاده می شود. در این میان، اتصال با Fe_3O_4 مغناطیسی یک استراتژی عالی برای دستیابی به کارایی بالای فوتوکاتالیست، پایداری و قابلیت استفاده مجدد به خصوص در بحث تصفیه فاضلاب است^{۱۸، ۱۶}. هم چنین نانو ذرات مغناطیسی در اثر برهم کنش های مستقیم بین ذره ای مانند نیروی واندوالس و تمایل به تجمع، تشکیل ذرات بزرگ تر را می دهند که باعث

کاهش سطح ویژه و واکنش پذیری می شود^{۱۹}. حال اگر موادی را برای ترکیب با Fe_3O_4 پیدا کنیم، قطعاً کارایی جداسازی بارها را بهبود می بخشد. بارگذاری فلزات مانند Pt ، Au و Ag در سطح نیمه رساناها، می تواند فعالیت فوتوکاتالیستی را تحت تابش نور بهبود می بخشد^{۲۰}. نانو ذرات Ag دارای سطح بسیار بزرگی بوده که اجازه هماهنگی بسیاری از لیگاندها را می دهد، که باعث افزایش جداسازی حفره های الکترونی، پایداری شیمیایی، افزایش کارایی فتوکاتالیست و دارای خواص عالی ضد میکروبی و گندزدایی می باشد^{۲۱، ۲۲}. در این مطالعه، نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ با هدف حذف آفت کش دیازینون از محلول های آبی تهیه شد. این فوتوکاتالیست با یک روش ساده هیدروترمال سنتز شد و با تکنیک های SEM ، EDX ، XRD ، $FT-IR$ و PL تعیین مشخصات شد. براساس مطالعات ما این گزارش اولین مطالعه در ارتباط با حذف آفت کش مالتیون توسط نانوکامپوزت- $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ است.

جدول ۱: مشخصات و ساختار مولکولی آفت کش مالتیون^{۲۳}

ساختار مولکولی



فرمول مولکولی	جرم مولکولی	چگالی	قدرت حلالیت در آب	فشار بخار	ثابت هنری	$\log K_{ow}$
$C_{10}H_{19}O_6PS_2$	۳۳۰٫۳۶	$۱/۲۳\text{g/cm}^3$	۱۴۵ mg/L در دمای ۲۵°C	$۳/۳۶ \times ۱۰^{-۶}$ mm Hg	$۴/۹ \times ۱۰^{-۹}$ $\text{atm m}^3 \text{mole}^{-1}$ دمای ۲۵°C	۲/۸۹

می‌گردد^{۱۸}.

مواد و روش ها

مواد شیمیایی

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه سم مالاتیون، ملامین، نیترات نقره، کلرید فرو ۴ به، آمونیاک، تری بوتانول، آمونیاک اگزالات، بنزوکوئینون، سدیم هیدروکسید، هیدروکلرید اسید، اتانول، متانول که از شرکت مرک خریداری شدند. برای ساخت کلیه محلول‌ها از آب دیونیزه استفاده شد.

سنتز پودر $g-C_3N_4$

برای تهیه نیتريدکربن گرافیتی از ملامین استفاده می‌شود به این ترتیب که ۵ گرم از ملامین به یک بوته سرامیکی اضافه شده و در دمای ۵۵۰ درجه سلسیوس (سرعت گرمایش ۵ درجه سلسیوس در هر دقیقه) به مدت ۴ ساعت گذاشته می‌شود، بعد از اتمام زمان در دمای اتاق خنک می‌گردد.

آماده‌سازی نانو کامپوزیت

نانو کاتالیست $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ با روش هیدروترمال یک مرحله‌ای تهیه می‌شود. ابتدا ۵۰ میلی گرم از نیتريدکربن گرافیتی سنتز شده به ۳۰ mL از آب مقطر اضافه شده و با استفاده از التراسونیک برای مدت ۱ ساعت حل می‌گردد. سپس ۰/۵ گرم کلرید فرو ۴ به، ۲۵ میلی گرم نیترات نقره و ۰/۱ گرم پلی وینیل پیرولیدون اضافه شده و به مدت ۳ ساعت هم زده می‌شود. تحت شرایط اختلاط ۲/۵ میلی لیتر آمونیاک تزریق و به مدت ۱۰ دقیقه به شدت هم زده می‌شود (به منظور اکسید شدن آهن دو ظرفیتی). سوسپانسیون حاصله به یک سل تفلونی ۵۰ میلی لیتری انتقال و در اتوکلاو برای مدت ۳ ساعت و در دمای ۱۴۰ درجه سلسیوس قرار می‌گیرد، پس از اتمام این زمان در هوای اتاق خنک گردیده و محصول به دست آمده فیلتر و سپس با آب و اتانول شسته می‌شود. سپس در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک

تعیین مشخصات فیزیکو شیمیایی کاتالیست

پس از آماده شدن $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ جهت تعیین مشخصات فیزیکو شیمیایی مثل فاز کریستالی از آزمایش XRD (تفرق اشعه X) در محدوده زاویه ۵-۸۰ درجه و برای تعیین حضور عناصر آهن و نقره در ساختار کاتالیزور سنتز شده از طیف‌سنجی پراکنش انرژی (EDX)، جهت تعیین مورفولوژی آن از آزمایشات میکرو سکوپ الکترونی رویشی (SEM)، برای شناسایی گروه‌های عاملی از طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR) و طیف فوتولومینسانس (PL) استفاده می‌شود.

انجام آزمایشات

برای انجام آزمایشات از یک راکتور شیشه‌ای به حجم یک لیتر و به منظور همگن سازی محتویات راکتور از یک همزن مکانیکی استفاده گردید. متغیرهای مورد مطالعه در این پژوهش که با استفاده از روش یک عامل در یک زمان (One Factor at a time) بهینه سازی شدند عبارتند از دوز نانوکاتالیست (۱، ۰/۷، ۰/۵، ۰/۲ گرم بر لیتر)، pH (۷، ۹، ۱۱)، و غلظت دیازینون (۲۰، ۱۰، ۵ میلی گرم در لیتر) بودند. در روش One Factor at a time یک پارامتر متغیر و بقیه پارامترهای ثابت می‌باشد که در این مطالعه ابتدا pH و در ادامه دوز نانوکامپوزیت و غلظت آلاینده بهینه شدند. تعداد تکرار آزمایشات ۳ بار بوده و برای آنالیز داده‌ها از نرم افزار اکسل استفاده شد. در هر آزمایش محلول حاوی نانوکاتالیست و آلاینده در معرض لامپ UVA با توان ۱۵ w قرار گرفت. از هیدروکلریک اسید و سدیم هیدروکسید رقیق جهت تنظیم pH نمونه‌ها استفاده شد. بعد از هر بار انجام آزمایش و برداشت نمونه‌ها، ابتدا نانوکامپوزیت با استفاده از آهنربای خارجی از نمونه جدا و سپس به دستگاه HPLC مدل CECIL-CE

طبق روش استاندارد 5310 A انجام شد. راندمان حذف TOC توسط معادله زیر محاسبه شد.

$$TOC\ Removal\ (\%) = \frac{TOC_0 - TOC_t}{TOC_0} \times 100$$

TOC₀: TOC اولیه
TOC_t: TOC نهایی

4900، با دتکتور UV/Vis-CE-4900 و دارای ستون C18 (250 mm × 4.6 mm × 5 μm) و نسبت آب:استونیتریل، ۷۰:۳۰ و طول موج ۲۱۰ نانومتر تزریق شد. برای محاسبه غلظت مالاتیون باقی مانده از معادله زیر استفاده شد.

$$Removal\ (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

C₀: غلظت اولیه مالاتیون

C_t: غلظت نهایی مالاتیون

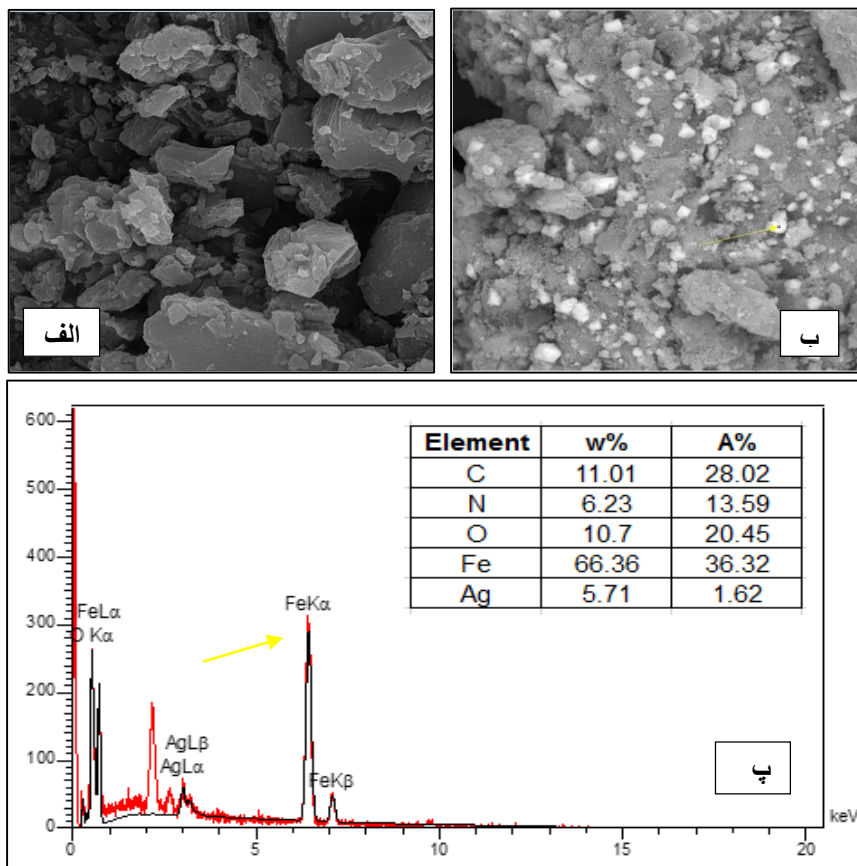
یافته‌ها

نتایج مربوط به ویژگی‌های نانوکامپوزیت

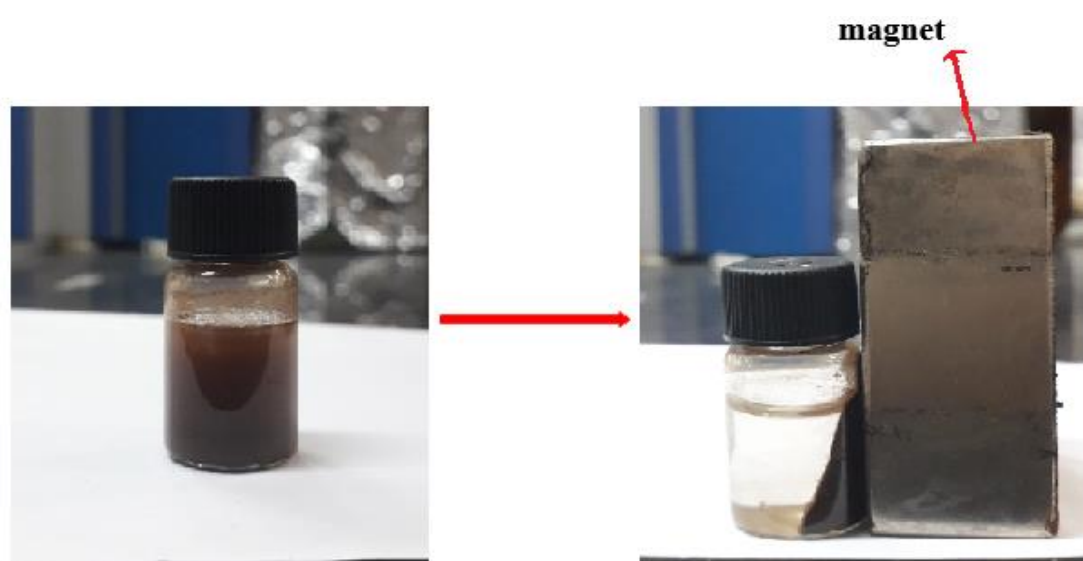
از آنالیز SEM برای شناسایی مورفولوژی نانوکاتالیست سنتز شده استفاده شد.

میزان معدنی سازی (TOC) (Total Organic Carbon)

آزمایش TOC توسط آنالایزر (Multi N / C, TOC analyzer, German) 3100 برای تعیین میزان معدنی سازی



شکل ۱: تصویر SEM از g-C₃N₄ خالص (الف)، تصویر SEM از نانوکامپوزیت g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag (ب)، طیف EDX نانوکامپوزیت g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag (پ).



شکل ۲: خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$

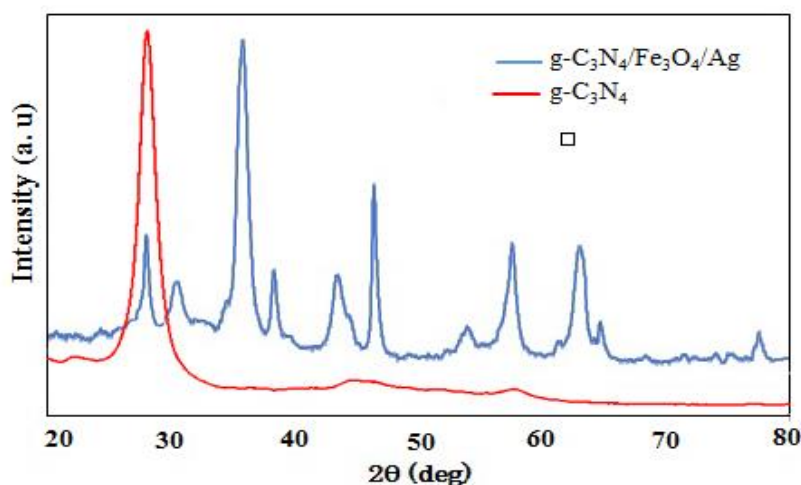
، (۳۱۱) ، (۴۰۰) ، (۴۲۲) ، (۵۱۱) ، (۴۴۰) است که با نتایج مطالعات قبلی مطابقت دارد ^{۲۴،۱۵}. در این آنالیز، شدت پیک $g-C_3N_4$ در نانوکامپوزیت در مقایسه با $g-C_3N_4$ خالص به دلیل کاهش تجمع $g-C_3N_4$ و وجود Fe_3O_4 در ساختار نانوکامپوزیت کاهش یافته است. علاوه بر این، پیک‌های ۳۸، ۴۴/۲، ۴۴/۴ و ۶۴/۴ مربوط به پلن‌های (۱۱۱) ، (۲۰۰) ، (۲۲۰) و (۳۱۱) هستند که نشان دهنده حضور نقره در ساختار نانوکامپوزیت است ^{۲۶،۲۵}.

از آنالیز FT-IR برای شناسایی پیوندهای شیمیایی در نانوکامپوزیت استفاده شد. شکل ۴ نتایج آنالیز FT-IR مربوط به $g-C_3N_4$ و $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ را در دامنه $3900-400\text{ cm}^{-1}$ نشان می‌دهد. در FT-IR، $g-C_3N_4$ خالص دارای باند جذب گسترده‌ای از ۳۰۰۰ تا ۳۴۰۰ است که حالت‌های کششی $(-NH)$ و $(-NH_2)$ را نشان می‌دهد. پیک 1251 cm^{-1} ، 1325 cm^{-1} ، 1419 cm^{-1} ، 1463 cm^{-1} و 1575 cm^{-1} مربوط به پیوندهای $(C-N)$ و $(C=N)$ می‌باشد. علاوه بر این، پیک نشان داده شده در 808 cm^{-1} مربوط به واحدهای s-triazine است و باند گسترده Fe-O در محدوده $650-430\text{ cm}^{-1}$ می‌باشد ^{۲۷،۲۰}.

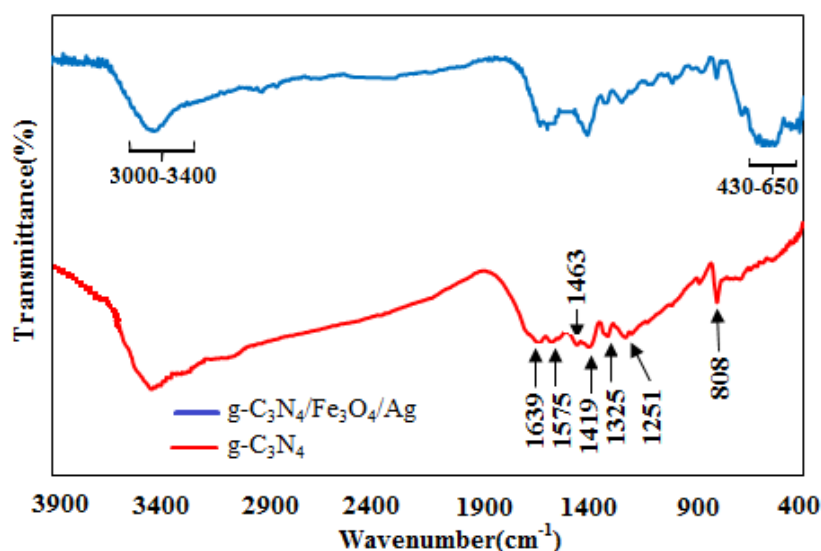
همانطور که از شکل ۱ مشهود است $g-C_3N_4$ دارای که ساختار ورقه‌ای نامنظم است. شکل ۱ توزیع Fe_3O_4/Ag روی ساختار $g-C_3N_4$ را نشان داده است که توسط فلش نشان داده شده است. از آنالیز EDX برای شناسایی مواد معدنی موجود در ساختار یک نمونه استفاده می‌شود. نتایج آنالیز EDX هم حضور C, N, O, Fe, Ag را در ساختار نانوکامپوزیت نشان می‌دهد.

خاصیت مغناطیسی نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به شکل هنگامی که محلول حاوی نانوکامپوزیت در مجاورت آهنربا قرار گرفت نانوکامپوزیت به طور کامل از فاز محلول جدا شد که نشان دهنده خاصیت مغناطیسی بالای نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ می‌باشد.

الگوی پراش پرتو X (XRD) $g-C_3N_4$ خالص در 2θ بین ۸۰-۲۰ درجه در شکل ۳ نشان داده شده است. به طور کلی، پیک قوی مشاهده شده برای $g-C_3N_4$ خالص مطابق با پلن (۰۰۲) و نشان دهنده یک ترکیب آروماتیک است. در الگوی آنالیز $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ ، Fe_3O_4 دارای پیک‌های ۳۰/۲، ۳۵/۸، ۴۳/۵، ۵۳/۷، ۵۷/۳ و ۶۲/۷ و مربوط به پلن‌های (۲۲۰)



شکل ۳: آنالیز XRD از نمونه‌های g-C₃N₄ خالص و نانوکامپوزیت g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag



شکل ۴: آنالیز FT-IR برای نمونه‌های g-C₃N₄ خالص و نانوکامپوزیت g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag

همانطور که از شکل دیده می‌شود پیک انتشار g-C₃N₄ دارای یک پیک انتشار بسیار قوی است. در حالی که g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag دارای پیک انتشار پایینی است و شدت آن کاهش یافته است. شدت PL پایین تر، با هدایت الکتریکی خوب Fe₃O₄ و Ag مرتبط است که باعث انتقال الکترونی سطحی کارآمد از باند هدایت g-C₃N₄ به سمت Fe₃O₄ و Ag شده که

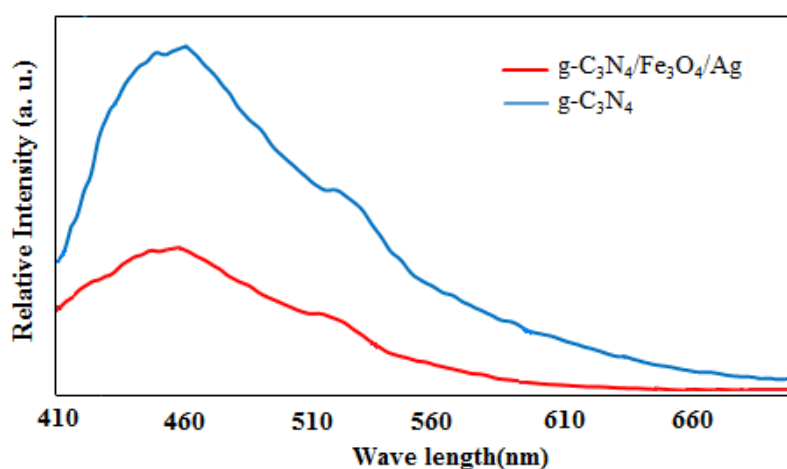
فرآیند انتقال و نوترکیبی جفت‌های الکترون حفره نقش مهمی را در فعالیت‌های فتوکاتالیستی بازی می‌کند جداسازی کارآمد حامل‌های شارژ می‌تواند فعالیت فتوکاتالیستی را بهبود بخشد از همین رو از طیف لومینسانس (PL) به طور گسترده ای برای بررسی انتقال و نوترکیبی جفت‌های الکترون حفره استفاده می‌شود. طیف PL در شکل ۵ نشان داده شده است.

مانع از نوترکیبی حامل‌های بار شده و باعث بهبود فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود. یافته‌های حاصل از PL با نتایج حاصل از آزمایشات فتوکاتالیست هم خوانی دارد ^{۲۸,۲۰}.

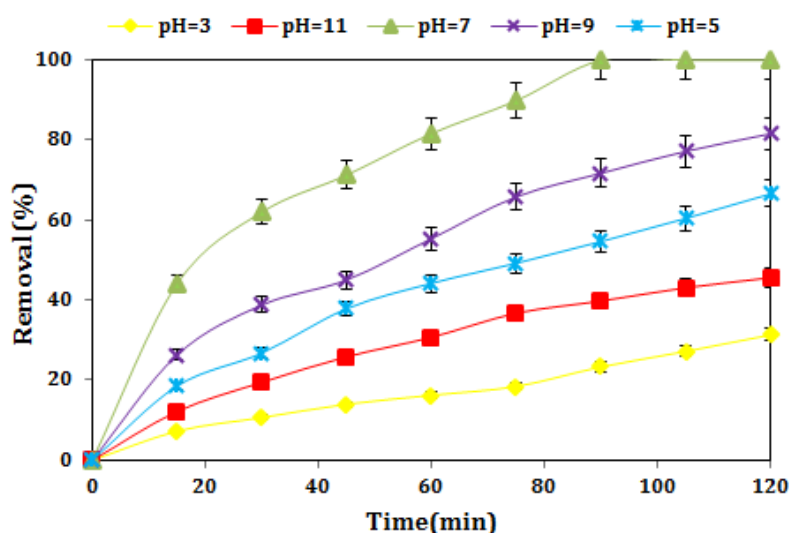
تاثیر pH

در شکل ۶ تاثیر pH بر راندمان حذف مالاتیون با استفاده از نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ در محدوده pH ۳ تا ۱۱، دوز کاتالیست ۰/۵ گرم بر لیتر و غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم

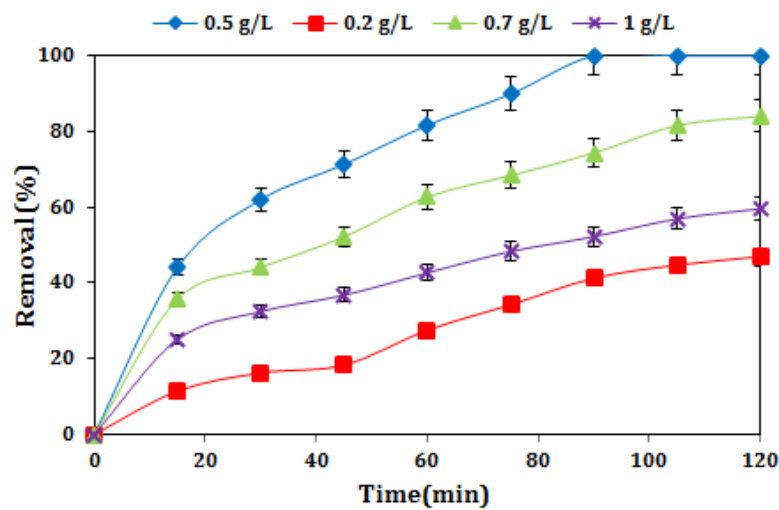
بر لیتر نشان داده شده است. همانطور که نشان داده شده است با افزایش pH از ۳ به ۵ و سپس ۷ در زمان ۹۰ دقیقه راندمان حذف از ۲۳/۳۲٪ به ۵۱/۶۵٪ و سپس ۱۰۰٪ افزایش می‌یابد. اما هنگامی که pH از ۷ به سمت ۱۱ می‌رود راندمان حذف به ۵۴/۶۵٪ کاهش می‌یابد. با این حال راندمان حذف مالاتیون در شرایط خنثی و pH قلیایی نسبت به pH اسیدی بیشتر بوده است. بنابراین بیشترین و کمترین راندمان‌های حذف در pHهای ۷ و ۳ مشاهده شد



شکل ۵: آنالیز PL برای نمونه‌های $g-C_3N_4$ خالص و نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$



شکل ۶: تاثیر pH اولیه بر تخریب فتوکاتالیستی مالاتیون (pH=۷، دوز ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۱۰ میلی گرم بر لیتر)



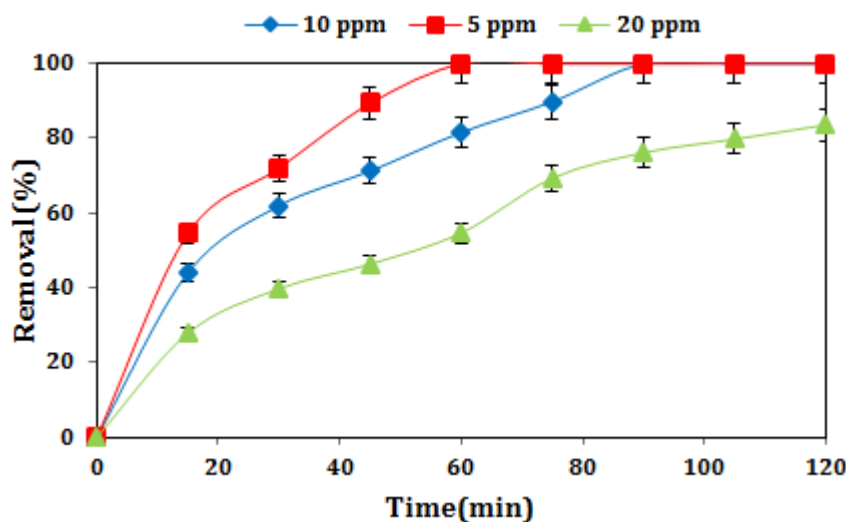
شکل ۷: تاثیر دوز نانوکامپوزیت بر تخریب فتوکاتالیستی مالاتیون (pH=۷، دوز ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۱۰ میلی گرم بر لیتر)

تاثیر دوز نانوکامپوزیت

تاثیر دوز جاذب بر راندمان حذف مالاتیون در دوزهای ۰/۲، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ گرم در لیتر در pH بهینه ۷ و غلظت اولیه دیازینون ۱۰ میلی گرم در لیتر در شکل ۶ نشان داده شده است. نتایج نشان داد که با افزایش دوز از ۰/۲ به ۰/۵ گرم در لیتر راندمان حذف افزایش می یابد. اما با افزایش دوز کاتالیست تا ۱ گرم در لیتر راندمان حذف کاهش یافته است.

تاثیر غلظت آلاینده

شکل ۸ اثر غلظت اولیه دیازینون را بر راندمان حذف در غلظت ۵، ۱۰، ۲۰ میلی گرم در لیتر در دوز بهینه ۰/۵ گرم در لیتر و pH ۷ نشان می دهد. نتایج نشان داد که با افزایش غلظت مالاتیون از ۵ به ۲۰ میلی گرم بر لیتر راندمان حذف مربوطه از ۱۰۰٪ به ۵۴/۷۱٪ کاهش یافته است.



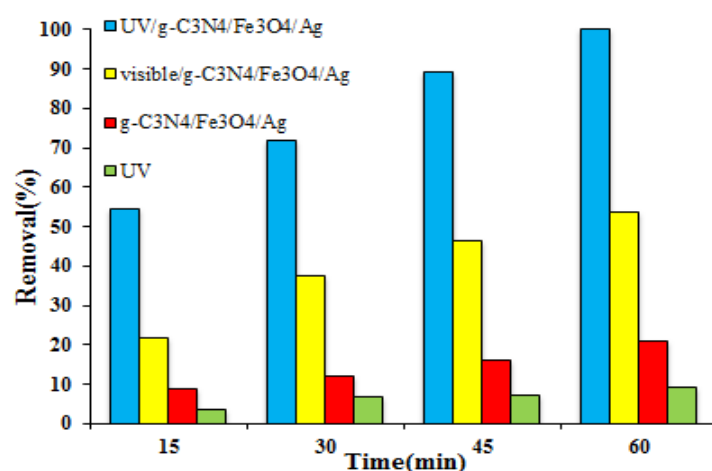
شکل ۸: تاثیر غلظت آلاینده بر تخریب فتوکاتالیستی مالاتیون (pH=۷، دوز ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۱۰ میلی گرم بر لیتر)

مقایسه فرآیندهای مختلف

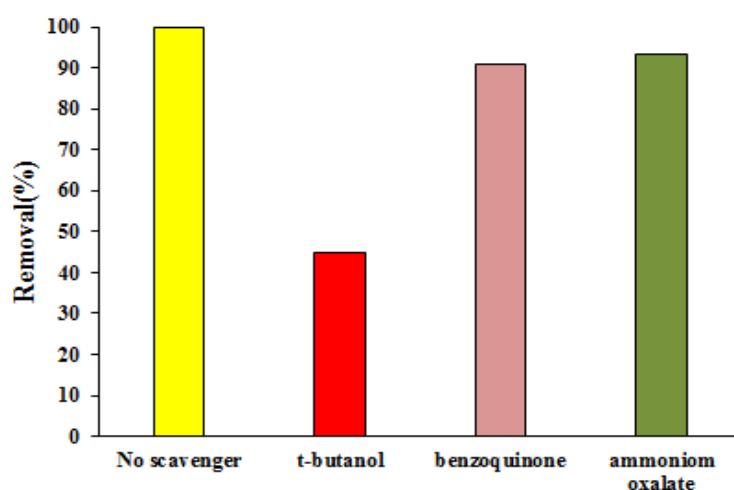
در شرایط بهینه، راندمان حذف مالاتیون با استفاده از فرآیندهای مختلف $UV/g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ ، $visible\ light/g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ ، $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ و $UV/g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ به تنهایی و UV به تنهایی، ارزیابی و مقایسه شدند. راندمان حذف مالاتیون در شرایط مختلف به ترتیب ۱۰۰٪، ۵۳/۶۸٪، ۲۰/۸۹٪ و ۹/۲۶٪ می‌باشد.

اثر رادیکال خوارها

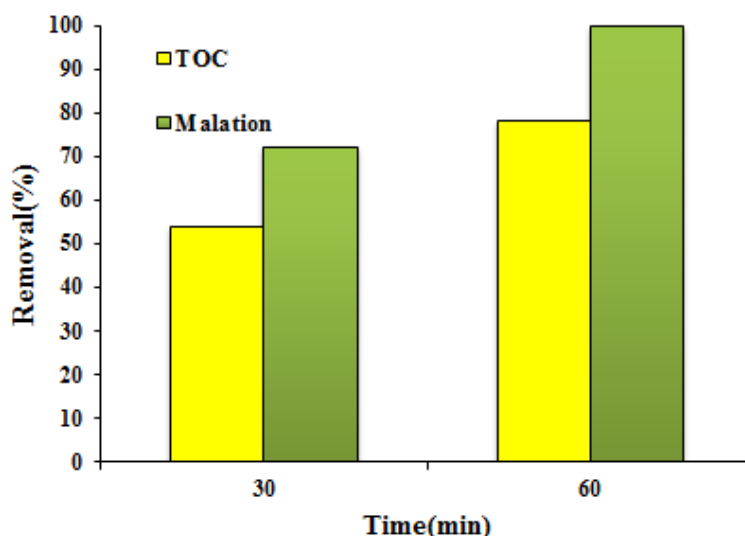
در این مطالعه اثر سه اسکونجر اگزالات آمونیوم، ترت بوتانول و بنزوکینون بر راندمان حذف مالاتیون در شرایط بهینه سنجیده شد. اگزالات آمونیوم، ترت بوتانول و بنزوکینون به ترتیب برای کنترل حفره‌ها (h^+)، رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^\cdot) و رادیکال‌های سوپراکسید ($O_2^{\cdot-}$) استفاده شدند. راندمان حذف مالاتیون در حضور سه رادیکال خوار اگزالات آمونیوم، ترت بوتانول و بنزوکینون به ترتیب ۹۳/۳۶٪، ۴۴/۷۸٪ و ۹۰/۷۱٪ می‌باشد.



شکل ۹: مقایسه فرآیندهای مختلف بر تخریب فتوکاتالیستی مالاتیون (pH=۷، دوز ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۱۰ میلی گرم بر لیتر)



شکل ۱۰: اثر رادیکال خوارها بر تخریب فتوکاتالیستی مالاتیون (pH=۷، دوز ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۱۰ میلی گرم بر لیتر)



شکل ۱۱: میزان معدنی سازی در طی فرایند فتوکاتالیستی تخریب مالانیون (pH=۷، دوز ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۱۰ میلی گرم بر لیتر)

میزان معدنی سازی

حذف TOC در فرآیند فتوکاتالیستی توسط $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ پس از ۳۰ دقیقه و ۶۰ دقیقه اندازه گیری شد. نتایج در شکل ۱۱ نشان داده شده است. میزان حذف TOC پس از ۳۰ و ۶۰ دقیقه به ترتیب ۵۰/۶۷ و ۸۰/۸۸ درصد بود.

بحث

تأثیر pH

pH اولیه یکی از پارامترهای موثر در فرآیندهای فتوکاتالیستی می باشد. نتایج تأثیر pH در شکل ۵ نشان داده شده است. علت بالا بودن راندمان حذف در pH بهینه ۷ را می توان این گونه توجیح کرد که از انجایی که مقدار pKa برای مالانیون ۶/۸ می باشد. بنابراین در pH بالاتر از ۶/۸ بار الکترواستاتیکی منفی است و هم چنین pH_{zpc} برای نانوکامپوزیت $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ به دست آمد که در pH پایین تر از این نقطه سطح نانوکامپوزیت دارای بار مثبت

می شود. باتوجه به این که pH بهینه ۷ به دست آمد بنابراین جاذبه الکترواستاتیکی مطلوب بین سطح دارای بار مثبت و مالانیون با بار الکترواستاتیکی منفی ایجاد شده که سبب افزایش میزان حذف می شود^۳. دلیل بالاتر بودن راندمان حذف با افزایش pH را می توان به افزایش مقدار رادیکال های OH^\cdot در شرایط خنثی و قلیایی نسبت داد^{۲۹، ۳۰}. نتایج مطالعه Ramos-Delgado و همکاران (۲۰۱۳) نشان داد که بالاترین راندمان حذف مالانیون (۱۰۰٪) در pH ۷ بوده که دلیل این اثر را می توان به حضور سطوح بالاتر گروه های هیدروکسیل در محلول در pH ۷ نسبت به pH ۴ نسبت داد که منجر به تولید بیشتر رادیکال های OH^\cdot می شود^{۳۱}. هم چنین بر طبق گزارشات سموم ارگانوفسفره در محیط اسیدی پایدار بوده و نسبت به تجزیه مقاوم هستند این درحالی است که در محیط های خنثی و قلیایی به خوبی تجزیه می شوند^۳.

تأثیر دوز نانوکامپوزیت

نتایج نشان داد که با افزایش دوز نانوکامپوزیت از ۰/۲ به

گرم بر لیتر راندمان حذف از ۷۰٪ به ۹۱/۵٪ رسیده است.^{۳۷}

مقایسه فرآیندهای مختلف

نتایج حاصل از هم افزایی فرآیندهای فتوکاتالیستی در حضور اشعه UV، فتوکاتالیست در حضور نور مرئی، اشعه UV به تنهایی و حضور کاتالیست در شرایط تاریکی بر کارایی حذف مالاتیون نشان می‌دهد که بالاترین اثر هم افزایی به ترتیب در فرآیندهای فتوکاتالیستی در حضور اشعه UV، فتوکاتالیستی در حضور نور مرئی، حضور کاتالیست در شرایط تاریکی و اشعه UV به تنهایی است. ترکیب چندین فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با تولید رادیکال هیدروکسیل و عوامل واکنشگر بیشتر سبب تجزیه بالاتر آلاینده نسبت به هر فرآیند به تنهایی می‌شود. در فرآیند فتوکاتالیستی تهییج کاتالیست توسط اشعه UV با ایجاد جفت الکترون-حفره بر سطح کاتالیست باعث بیشترین عوامل فعال در فرآیند می‌شود.^{۳۸} تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکساید و خود حفره عوامل اکسید کننده قوی برای تجزیه آلاینده و علت بالا بودن راندمان حذف نانوکامپوزیت در حضور اشعه UV می‌باشد.^{۳۹}

اثر رادیکال خوارها

در این مطالعه اثر سه اسکونجر اگزالات آمونیوم، تری بوتانول و بنزوکینون بر راندمان حذف مالاتیون در شرایط بهینه سنجیده شد. اگزالات آمونیوم، تری بوتانول و بنزوکینون به ترتیب برای کنترل حفره‌ها (h^+)، رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^\cdot) و رادیکال‌های سوپراکسید ($O_2^{\cdot-}$) استفاده شدند. تجزیه مالاتیون ممکن است به طور مستقیم توسط h^+ تولید شده تحت تابش نور، انجام گیرد. به این صورت که حفره برای رسیدن به پایداری، الکترون مورد نیاز خود را از مالاتیون گرفته و همزمان با رسیدن به پایداری باعث تخریب و حذف مالاتیون از محیط واکنش شود. برای بررسی اینکه واکنش حذف با این مکانیسم پیش می‌رود، واکنش تخریب در حضور

۰/۵ گرم بر لیتر راندمان حذف افزایش می‌یابد که علت آن ممکن است افزایش سایت‌های فعال در دوز بالاتر باشد. اما با افزایش دوز کاتالیست از ۰/۵ تا ۱ گرم بر لیتر راندمان حذف کاهش یافته است. که دلیل آن را می‌توان به این عامل نسبت داد که افزایش دوز نانوکامپوزیت باعث ایجاد کدورت شده که مانع از رسیدن نور به سطوح فعال نانوکامپوزیت‌ها می‌شود.^{۳۲} هم چنین در مطالعه ای که توسط Mu. Naushad و همکاران (۲۰۱۴) انجام گرفت نشان داد که هنگامی که دوز کاتالیست از ۰/۵ به ۰/۱ گرم بر لیتر راندمان از ۹۶٪ به ۷۲٪ کاهش یافت که علت آن را می‌توان به این عامل نسبت داد که افزایش دوز نانوکامپوزیت باعث بالا رفتن تراکم ذرات شده که این عامل باعث کاهش سطوح فعال نانوکامپوزیت‌ها و در نتیجه کاهش تولید رادیکال‌ها و به دنبال آن کاهش راندمان حذف می‌شود.^{۳۳} هم چنین نتایج مطالعه دهقانی و همکاران (۲۰۱۷) نشان داد با افزایش دوز نانوکامپوزیت از ۰/۱ به ۰/۵ گرم بر لیتر راندمان حذف مالاتیون به ۱۰۰٪ افزایش یافت^{۳۴} که با نتایج مطالعه حاضر مطابقت دارد.

تاثیر غلظت مالاتیون

نتایج نشان داد با افزایش غلظت آلاینده راندمان حذف کاهش می‌یابد. روند نزولی در راندمان حذف را می‌توان به این واقعیت نسبت داد که افزایش غلظت مالاتیون در محیط آبی سبب جذب بیشتر فوتون‌های نوری شده و از رسیدن این فوتون‌های نوری به سطح کاتالیست جلوگیری به عمل می‌آورد و به دنبال آن راندمان حذف کاهش می‌یابد.^{۳۵} مطالعه ای که Qian Zhang و همکاران (۲۰۱۳) انجام گرفت علت کاهش راندمان با افزایش غلظت مالاتیون از ۵ میلی گرم تا ۲۵ میلی گرم بر لیتر را کاهش تولید رادیکال‌ها (OH^\cdot) در سطح کاتالیزور است زیرا مکان‌های فعال توسط مولکول‌های آلاینده پوشانده می‌شوند.^{۳۶} هم چنین مطالعه Nadan و همکاران (۲۰۱۶) نشان داد با افزایش غلظت مالاتیون از ۲ به ۶ میلی

مالاتیون است. اگر واکنش با مکانیسم سوم پیش رود، در حضور این ماده تخریب مالاتیون کمتر بوده و راندمان حذف کمتری حاصل می شود⁴³. راندمان حذف مالاتیون در حضور سه رادیکال خوار اگزالات آمونیوم، ترت بوتانول و بنزوکینون به ترتیب ۹۳/۳۶٪، ۴۴/۷۸٪ و ۹۰/۷۱٪ می باشد. با توجه به نتایج به دست آمده در حضور ترت بوتانول کمترین راندمان حذف مشاهده شده که می توان به این نتیجه رسید که رادیکال OH^\cdot مکانیسم حذف مالاتیون را کنترل می کند.

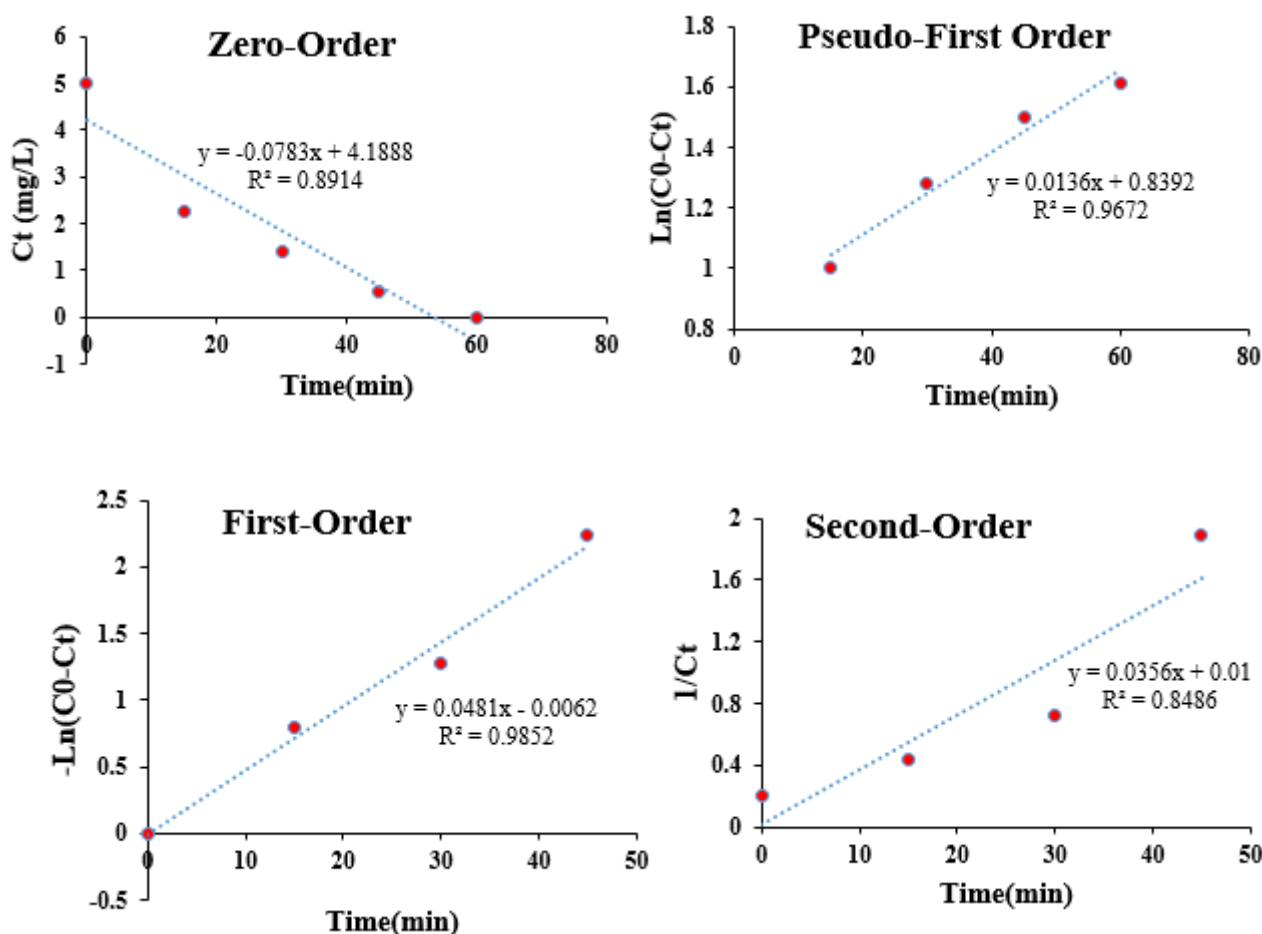
سینتیک واکنش

در این مطالعه به منظور بررسی رفتار واکنش حذف فتوکاتالیستی در حضور اشعه UV داده های به دست آمده در شرایط بهینه (غلظت مالاتیون ۱۰ میلی گرم بر لیتر، دوز کاتالیست ۰/۵ گرم بر لیتر، pH = ۷) تا زمان ۶۰ دقیقه از مدل های واکنش، درجه صفر، درجه یک، درجه اول کاذب و درجه دوم استفاده گردید. معادلات مربوط به سینتیک در جدول ۲ نشان داده شده است. در این نمودارها C_0 غلظت آلایند در زمان صفر و C_t غلظت آلایند در زمان t ، k ثابت سرعت واکنش و t زمان بر حسب دقیقه است. بر طبق نتایج شکل ۱۰ سینتیک حذف مالاتیون از مدل درجه اول پیروی می کند زیرا ضریب رگرسیون بالاتری نسبت به بقیه مدل های سینتیک دارد ($R^2 = 0.9852$).

آمونیوم اگزالات انجام شد. اگر چنانچه واکنش با این مکانیسم پیش رود، حضور آمونیوم اگزالات باعث کاهش راندمان حذف خواهد شد. زیرا حضور این ماده باعث می شود h^+ الکترون خود را به جای مالاتیون از آمونیوم اگزالات گرفته و در نتیجه راندمان حذف آن کاهش یابد^{۴۰، ۴۱}. در مورد بعدی h^+ الکترون مورد نیاز برای پایدار شدن را از H_2O و OH^\cdot های موجود در محیط واکنش دریافت کرده و منجر به تولید رادیکال هیدروکسیل (OH^\cdot) در محیط واکنش می شود. رادیکال OH^\cdot بسیار اکسنده و ناپایدارند و برای رسیدن به پایداری الکترون خود را از مالاتیون گرفته و موجب حذف و تخریب این آلایند می گردند. حال اگر ماده های همانند ترت بوتانول در محیط واکنش حضور داشته باشد که تمایل رادیکال های OH^\cdot برای واکنش با آن بیشتر از تمایل برای واکنش با مالاتیون باشد، رادیکال OH^\cdot به جای واکنش با مالاتیون با ترت بوتانول واکنش می دهند و در نتیجه راندمان تخریب کاهش می یابد^{۴۲}. در رادیکال خوار بعدی الکترون های جدا شده از باند ظرفیت، با O_2 موجود در محیط، واکنش داده و در نهایت منجر به تولید رادیکال $O_2^{\cdot-}$ می شوند. رادیکال $O_2^{\cdot-}$ برای رسیدن به پایداری الکترون خود را از مالاتیون گرفته و موجب حذف این آلایند می شود. برای بررسی این مکانیسم، واکنش را در حضور بنزوکینون انجام می دهند. قبل از مالاتیون رادیکال $O_2^{\cdot-}$ وارد واکنش می شود و به عبارتی تمایل آن برای واکنش با رادیکال $O_2^{\cdot-}$ بیشتر از

جدول ۲: معادلات واکنش های درجه صفر، شبه درجه اول، درجه اول و درجه دوم

Kinetic models	Formula
Zero-order	$C_0 - C_t = k.t$
First-order	$\ln(C_0/C_t) = k.t$
Pseudo-First Order	$\ln(C_0 - C_t) = \ln C_0 - k.t$
Second-order	$1/C_t - 1/C_0 = k.t$

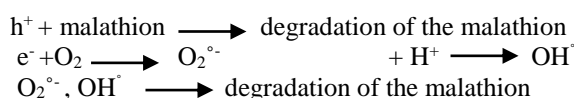


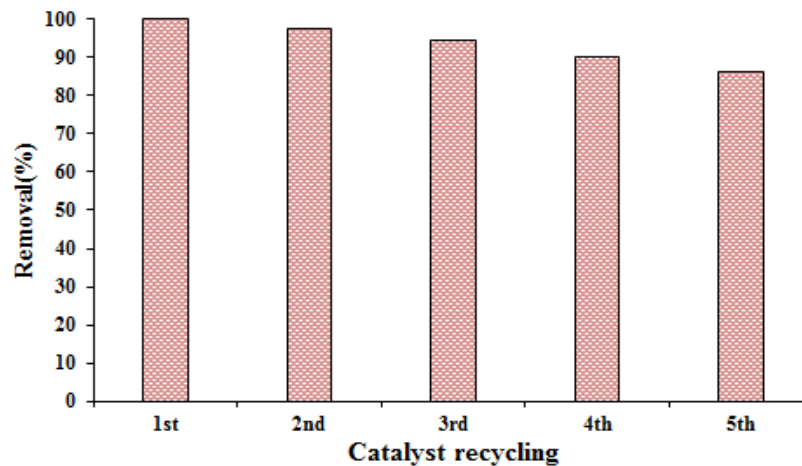
شکل ۱۲: سینتیک واکنش حذف فتوکاتالیستی مالاتیون در شرایط بهینه (pH=۷، دوز ۰/۵ گرم بر لیتر، غلظت آلاینده ۱۰ میلی گرم بر لیتر)

مکانیسم فرآیند فتوکاتالیستی

کل سیستم فتوکاتالیستی بهبود می‌بخشد. در مرحله بعد، الکترون‌های تولید شده با O_2 جذب شده بر روی نانوذرات Ag برای تولید رادیکال‌های فعال $O_2^{\bullet-}$ واکنش نشان می‌دهند. هم چنین ممکن است با H^+ واکنش نشان دهد و رادیکال‌های OH^{\bullet} را تولید کند که هم $O_2^{\bullet-}$ و هم OH^{\bullet} می‌تواند باعث تجزیه مالاتیون شوند. هم چنین حفره‌های ایجاد شده در $g-C_3N_4$ می‌توانند مستقیماً مالاتیون را تجزیه کنند.

در مرحله اول، هنگامی که $g-C_3N_4$ در معرض نور قرار می‌گیرد، الکترون‌های موجود در باند هدایت به Fe_3O_4 منتقل می‌شوند و از آن جایی که Fe_3O_4 دارای هدایت الکتریکی خوبی است به سرعت این الکترون‌ها را به Ag (ظرفیت ذخیره سازی مناسب) منتقل می‌کنند. نانوذرات Ag به عنوان پذیرنده نهایی الکترون عمل می‌کنند که هم طول عمر الکترون‌های تولید شده را افزایش می‌دهد و هم فرایند جدا سازی بار را در





شکل ۱۳: بازیابی نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ در شرایط بهینه ($pH=7$ ، دوز 0.5 گرم بر لیتر، غلظت آلاینده 10 میلی گرم بر لیتر)

است.

بازیابی نانوکامپوزیت

به منظور بازیابی و استفاده مجدد از نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ در شرایط بهینه آزمایش تا ۵ بار تکرار شد. پس از کامل شدن واکنش نانوکامپوزیت توسط آهنربا از محیط واکنش جدا و با اتانول شسته شد سپس به منظور خشک شدن در فور قرار گرفت. سپس نانوکامپوزیت خشک شده در شرایط بهینه مجدداً مورد استفاده قرار گرفت و این کار تا ۵ بار تکرار شد که نتیجه به دست آمده در شکل ۱۳ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد این نانوکامپوزیت به راحتی قابل بازیافت بوده و بدون کاهش چشمگیری در راندمان حذف می‌تواند تا چند بار متوالی مجدداً استفاده گردد به طوری که راندمان حذف بعد از ۵ بار تکرار در حدود ۱۴٪ کاهش یافته

مقایسه فرآیندهای مختلف فتوکاتالیستی در حذف آفت کش مالاتیون

در جدول ۳ فرایند فتوکاتالیستی $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ در حضور اشعه UV با سایر مطالعات مقایسه شده است. این مطالعه نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ یک کاتالیست مناسب برای تخریب فتوکاتالیستی مالاتیون می‌باشد چون در مقایسه با فرایندهای دیگر دارای کمترین زمان برای تخریب آلاینده با بیشترین راندمان حذف و مقدار بالای معدنی سازی می‌باشد.

جدول ۳: مقایسه فرآیندهای فتوکاتالیستی مختلف در حذف آفت کش مالاتیون

مطالعه	سرعت تجزیه (min)	میزان معدنی سازی	راندمان حذف	فرآیند
Dehghani و همکاران ^{۴۴}	۱۸۰	–	٪ ۹۵/۶۸	UV/ZnO
ZHANG و همکاران ^{۳۶}	۷۰	–	٪ ۱۰۰	UV/ Pt-TiO ₂
YU و همکاران ^{۴۵}	۶۰	٪ ۵۰/۷	٪ ۹۸/۲	UV/Au-Pd-TiO ₂
Ramos-Delgado و همکاران ^{۳۱}	۱۲۰	٪ ۶۳	٪ ۱۰۰	UV/WO ₃ /TiO ₂
Nasseri و همکاران ^۳	۹۰	٪ ۷۴	٪ ۹۸	UV/Zn ²⁺ -doped TiO ₂
مطالعه حاضر	۶۰	٪ ۸۰/۸۸	٪ ۱۰۰	UV/g-C ₃ N ₄ /Fe ₃ O ₄ /Ag

نتیجه گیری

در این مطالعه مالاتیون به خوبی توسط نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ در حضور اشعه UV حذف گردید. پارامترهای موثر بر راندمان حذف در pH ۷، دوز کاتالیست ۰/۵ گرم بر لیتر و غلظت آلاینده ۵ میلی گرم بر لیتر بود. نتایج نشان داد راندمان حذف مالاتیون در شرایط قلیایی بالاتر از اسیدی می‌باشد. معادلات مربوط به سینتیک نشان داد که راندمان حذف مالاتیون از معادله درجه اول پیروی نموده و دارای $K=0.048$ و $R^2=0.9852$ می‌باشد. علاوه بر این رادیکال OH^\cdot به عنوان عامل کنترل کننده مکانیسم حذف مالاتیون به

دست آمد. با توجه به نتایج به دست آمده $g-C_3N_4/Fe_3O_4/Ag$ از پتانسیل بالایی برای حذف مالاتیون برخوردار بوده و می‌تواند به عنوان یک کاتالیست امیدوار کننده برای از بین بردن آلاینده‌های مختلف از محلول‌های آبی استفاده شود.

تشکر و سپاسگزاری

این مطالعه، حاصل از پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط دانشگاه علوم پزشکی ایران با کد اخلاق IR.IUMS.REC.1397-884 و کد طرح ۹۷-۴-۶۱-۱۳۴۸۹ می‌باشد که بدین وسیله قدردانی می‌گردد.

References

1. Hela DG, Lambropoulou DA, Konstantinou IK, Albanis TA. Environmental monitoring and ecological risk assessment for pesticide contamination and effects in Lake Pamvotis, northwestern Greece. *J Environ Toxicol Chem* 2005;24(6): 1548-56.
2. Sakkas V, Dimou A, Pitarakis K, et al. TiO_2 photocatalyzed degradation of diazinon in an aqueous medium. *J Environ Chem Lett* 2005;3(2): 57-61.
3. Nasser S, Borna MO, Esrafil A, et al. Photocatalytic degradation of malathion using Zn^{2+} -doped TiO_2 nanoparticles: statistical analysis and optimization of operating parameters. *Int J Appl Phys* 2018;124(2): 175.
4. Kadam A, Dhabbe R, Kokate M, et al. Preparation of N doped TiO_2 via microwave-assisted method and its photocatalytic activity for degradation of Malathion. *J Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2014;133: 669-76.
5. De Silva H, Samarawickrema N, Wickremasinghe A. Toxicity due to organophosphorus compounds: what about chronic exposure? *J Trans R Soc Trop Med Hyg* 2006;100(9): 803-6.
6. Bermúdez-Couso A, Fernández-Calviño D, Pateiro-Moure M, et al. Adsorption and desorption kinetics of carbofuran in acid soils. *J Hazard Mater* 2011;190(1-3):159-67.
7. Dargahi A, Samarghandi MR, Karami A, et al. Investigation of Residual Concentrations of Organic Phosphorus Pesticides in Surface Water and Groundwater Sources Supplying Drinking Water of Kermanshah Province. *J Health Sci* 2018;9(2):133-44.
8. Shakerkhatibi M, Mosaferi M, Jafarabadi MA, et al. Pesticides residue in drinking groundwater resources of rural areas in the northwest of Iran. *J Health Promot Perspect* 2014;4(2): 195.
9. Moussavi G, Hosseini H, Alahabadi A. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH_4Cl -induced activated carbon. *J Chem Eng Trans* 2013;214: 172-9.
10. Chong MN, Jin B, Chow CW, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *J Water Res* 2010;44(10): 2997-3027.
11. Miguel N, Ormad MP, Mosteo R, Ovelleiro JL. Photocatalytic degradation of pesticides in natural water: effect of hydrogen peroxide. *J Int photoenergy* 2012;2012.
12. Mohajerani M, Mehrvar M, Ein-Mozaffari F. An overview of the integration of advanced oxidation technologies and other processes for water and wastewater treatment. *Int J Eng* 2009;3(2): 120-46.
13. Gao E, Wang W, Shang M, Xu J. Synthesis and enhanced photocatalytic performance of graphene-Bi $2WO_6$ composite. *J Phys Chem Phys* 2011;13(7): 2887-93.
14. Liu L, Bai H, Liu J, Sun DD. Multifunctional graphene oxide- TiO_2 -Ag nanocomposites for high performance water disinfection and decontamination under solar irradiation. *J Hazard Mater* 2013;261: 214-23.
15. Amarjargal A, Tijing LD, Im I-T, Kim CS. Simultaneous preparation of Ag/Fe_3O_4 core-shell nanocomposites with enhanced magnetic moment and strong antibacterial and catalytic properties. *J Chem Eng* 2013;226: 243-54.
16. Wang M, Cui S, et al. Synthesis of $g-C_3N_4/Fe_3O_4$

- nanocomposites and application as a new sorbent for solid phase extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *J Talanta* 2015;132:922-8.
17. Zhang X, Wu Y, Xiao G, et al. Simultaneous photocatalytic and microbial degradation of dye-containing wastewater by a novel g-C₃N₄-P25/photosynthetic bacteria composite. *J Plos one* 2017;12(3): e0172747.
 18. Pant B, Park M, Lee JH, et al. Novel magnetically separable silver-iron oxide nanoparticles decorated graphitic carbon nitride nano-sheets: A multifunctional photocatalyst via one-step hydrothermal process. *J Colloid Interf Sci* 2017;496: 343-52.
 19. Dixit S, Hering JG. Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *J Environ Sci Technol* 2003;37(18): 4182-9.
 20. Zhu Z, Lu Z, Wang D, et al. Construction of high-dispersed Ag/Fe₃O₄/g-C₃N₄ photocatalyst by selective photo-deposition and improved photocatalytic activity. *J Appl Catal B* 2016;182: 115-22.
 21. Ma S, Zhan S, Jia Y, et al. Enhanced disinfection application of Ag-modified g-C₃N₄ composite under visible light. *J Appl Catal B* 2016;186: 77-87.
 22. Tran QH, Le A-T. Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives. *J ANSN* 2013;4(3): 033001.
 23. FAO/WHO. Data sheet on pesticides, Malathion World Health Organization 1977.
 24. Akhundi A, Habibi-Yangjeh A. High performance magnetically recoverable g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag/Ag₂SO₃ plasmonic photocatalyst for enhanced photocatalytic degradation of water pollutants. *J Adv Powder Technol* 2017;28(2): 565-74.
 25. Pant B, Park M, Kim H-Y, Park S-J. Ag-ZnO photocatalyst anchored on carbon nanofibers: synthesis, characterization, and photocatalytic activities. *J Synth Met* 2016;220: 533-7.
 26. Liu L, Qi Y, Lu J, et al. A stable Ag₃PO₄@ g-C₃N₄ hybrid core@ shell composite with enhanced visible light photocatalytic degradation. *J Appl Catal B* 2016;183: 133-41.
 27. Mousavi M, Habibi-Yangjeh A. Ternary g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag₃VO₄ nanocomposites: novel magnetically separable visible-light-driven photocatalysts for efficiently degradation of dye pollutants. *J Mater Chem Phys* 2015;163: 421-30.
 28. Pant B, Pant HR, Barakat NA, et al. Incorporation of cadmium sulfide nanoparticles on the cadmium titanate nanofibers for enhanced organic dye degradation and hydrogen release. *J Ceram Int* 2014;40(1): 1553-9.
 29. Burrows HD, Santaballa J, Steenken S. Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides. *J photochem photobio B* 2002;67(2): 71-108.
 30. Badawy MI, Ghaly MY, Gad-Allah TA. Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater. *J Desalination* 2006;194(1-3): 166-75.
 31. Ramos-Delgado N, Hinojosa-Reyes L, Guzman-Mar I, et al. Synthesis by sol-gel of WO₃/TiO₂ for solar photocatalytic degradation of malathion pesticide. *J Catal Today* 2013;209: 35-40.
 32. Salarian A-A, Hami Z, Mirzaei N, et al. N-doped TiO₂ nanosheets for photocatalytic degradation and mineralization of diazinon under simulated solar irradiation: Optimization and modeling using a response surface methodology. *J Mol Liq* 2016;220: 183-91.
 33. Naushad M, ALOthman Z, Khan M, et al. Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for the removal of organophosphorus pesticide using Amberlyst-15 resin: Quantitative analysis by liquid chromatography-mass spectrometry. *J Ind Eng Chem* 2014;20(6): 4393-400.
 34. Dehghani MH, Niasar ZS, Mehrnia MR, et al. Optimizing the removal of organophosphorus pesticide malathion from water using multi-walled carbon nanotubes. *J Chem Eng* 2017;310: 22-32.
 35. Fadaei A, Kargar M. Removal of malathion from various waters by advanced oxidation processes. *J Chem Soc Pakistan* 2015;37(1).
 36. Zhang Q, Jing Y, Shiue A, et al. Photocatalytic degradation of malathion by TiO₂ and Pt-TiO₂ nanotube photocatalyst and kinetic study. *J Environ Sci Heal B* 201348(8):686-92.
 37. Nandan S, Tailor D, Yadav A. Malathion pesticide degradation by advanced oxidation process (UV-irradiation). *Int Res J Adv Eng Sci* 2016;1(4): 153-6.
 38. Mansoury M, Godini H, Shams Khorramabadi G. Photocatalytic removal of natural organic matter from aqueous solutions using zinc oxide nanoparticles immobilized on glass. *IJHE* 2015;8(2): 181-90.
 39. Devipriya S, Yesodharan S. Photocatalytic degradation of pesticide contaminants in water. *J Sol energ Mat Sol C* 2005;86(3): 309-48.
 40. Ghazalian E, Ghasemi N, Amani-Ghadim A. Enhanced visible light photocatalytic performance of Ag₃PO₄ through doping by different trivalent Lanthanide cations. *J Mater Res Bull* 2017;88: 23-32.
 41. Ghazalian E, Ghasemi N, Amani-Ghadim A. Effect of gadollunium doping on visible light photocatalytic performance of Ag₃PO₄: evaluation of activity in degradation of an anthraquinone dye and mechanism study. *J Mol Catal A Chem* 2017;426: 257-70.
 42. Reddy KH, Martha S, Parida K. Fabrication of novel p-BiOI/n-ZnTiO₃ heterojunction for degradation of

- rhodamine 6G under visible light irradiation. J Inorg Chem 2013;52(11): 6390-401.
43. Ali HM, Abou-Mesalam M, El-Shorbagy M. Structure and optical properties of chemically synthesized titanium oxide deposited by evaporation technique. J Phys Chem Solids 2010;71(1): 51-5.
44. Dehghani M, Fadaei A. Photocatalytic oxidation of organophosphorus pesticides using zinc oxide. Res J Chem Environ 2012;16.
45. Yu H, Wang X, Sun H, Huo M. Photocatalytic degradation of malathion in aqueous solution using an Au-Pd-TiO₂ nanotube film. J Hazard mater 2010;184(1-3): 753-8.

Evaluation of Malathion Pesticide Removal Efficiency by g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag Nanocomposites from Aqueous Solutions in the Presence of UV Irradiation

Ali Esrafil^{1,3}, Soudabeh Ghodsi^{2*}, Roshanak Rezaei Kalantary^{1,3}, Mitra Gholami^{1,3}

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2. M.Sc student of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3. Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

* E-mail: s.ghodsi3847@gmail.com

* E-mail: moeinaddini@ut.ac.ir

Received: 14 Dec 2019 ; Accepted: 16 Feb 2020

ABSTRACT

Background: Organophosphates are one of the most common pesticides in the world. One of the most commonly used toxins in this group is malathion, which is classified by the EPA as Group III carcinogenic substances. Therefore, due to the high consumption of this pesticide and its pathogenicity, it should be eliminated in an appropriate manner. One of the elimination ways is the use of advanced oxidation processes. The aim of this study was to determine the photocatalytic removal of malathion pesticide by g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag nanocomposite.

Method: In this study, g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag nanocomposites synthesized by hydrothermal method were used for photocatalytic removal of malathion. The variables studied were pH, nanocomposite dose, and contaminant concentration. Furthermore, the radical effects of ammonium oxalate, tert-butanol, and benzoquinone were analyzed on the experiment procedure.

Results: The best removal efficiency of malathion at pH = 7, the dose of 0.5 g/l, and contaminant concentration 10 mg/l at 60 min was 100%. By increasing the catalyst dose up to 0.5 g/L, the efficiency increased. However, with increasing contaminant concentration, the removal efficiency decreased. Additionally, the removal efficiency of malathion in the presence of ammonium oxalate, tert-butanol, and benzoquinone radicals was 93.36%, 44.78%, and 90.71%, respectively, and the reaction kinetics followed the first equation with R² = 0.9852.

Conclusion: Therefore, g-C₃N₄/Fe₃O₄/Ag has a high potential for malathion removal moreover can be used to remove various pollutants from aqueous solutions.

Keywords: Photocatalyst, Malation, C₃N₄/Fe₃O₄/Ag