

Removal of Lead and Copper from Aqueous Solution Using Gamma Rays and Titanium Dioxide Nanoparticles

AREZOO ATASHBAR¹, MOHAMMAD BABAACKBARI SARI^{*1}, EBRAHIM MOGHISEH², SETARE AMANIFAR¹

1. Department of Soil Science, Faculty of Agriculture, University of Zanjan, Zanjan Iran.

2. Nuclear Agriculture Research School, Nuclear Science and Technology Research Institute, Atomic Energy Organization of Iran, Karaj, Iran.

(Received: Aug. 11, 2019- Revised: Nov. 7, 2020- Accepted: Nov. 10, 2020)

ABSTRACT

Nowadays ionizing beams such as gamma rays are used to remove organic and inorganic contaminants from wastewater and sewage sludge. The objective of this study was to investigate the effects of gamma rays and titanium dioxide nanoparticles on the concentration of lead and zinc in aqueous solution at different pH. For this purpose, the effect of gamma rays at 4 levels (0, 4, 8 and 16 kGy) and chemical modifier of titanium dioxide at three levels (0, 2 and 4 g.l⁻¹) with 0 and 10% methanol in water solutions with different pH (2, 4 and 6) on the removal of Pb and Cu were investigated. The experiment was performed as a factorial in a completely randomized design. The results showed that the lead and copper concentrations decreased with increasing pH. The concentrations of copper at pH level of six, 16 kGy of gamma radiation and the level of 4 g.l⁻¹ of titanium dioxide (without methanol) decreased more. The concentration of lead at the level of pH six and 16 kGy of gamma radiation and levels of 2 and 4 g.l⁻¹ of titanium dioxide (without methanol and with methanol) had a further decrease. Titanium dioxide showed the highest effect and gamma ray had the lowest effect on the removal of copper and lead from aqueous solution.

Keywords: Chemical Modifier, Gamma Ray, Irradiation, Wastewater, Titanium Dioxide.

حذف سرب و مس از محلول آبی با استفاده از پرتو گاما و نانو ذره دی‌اکسیدتیتانیوم

آرزو آتش‌بار^۱، محمد بابا اکبری ساری^{۱*}، ابراهیم مقیسه^۲، ستاره امانی‌فر^۱

۱. گروه علوم خاک، دانشکده کشاورزی، دانشگاه زنجان، زنجان، ایران.

۲. پژوهشکده کشاورزی هسته‌ای، پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای، سازمان انرژی اتمی ایران، کرج، ایران.

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۵/۲۰ - تاریخ بازنگری: ۱۳۹۹/۸/۱۷ - تاریخ تصویب: ۱۳۹۹/۸/۲۰)

چکیده

امروزه پرتوهای یون‌ساز مانند پرتو گاما برای حذف آلاینده‌های آلی و معدنی از پساب و لجن فاضلاب استفاده می‌شود. هدف از این پژوهش بررسی تاثیر اشعه گاما و نانوذره دی‌اکسیدتیتانیوم بر غلظت سرب و روی محلول آبی در pHهای مختلف بود. برای این منظور اثر اشعه گاما در ۴ سطح (۰، ۴، ۸ و ۱۶ کیلوگری) و دی‌اکسیدتیتانیوم در سه سطح (۰، ۲ و ۴ گرم بر لیتر) با متانول و بدون متانول ۱۰ درصد در محلول‌های آب با pHهای مختلف (۲، ۴ و ۶) بر غلظت عناصر سرب و مس بررسی شد. آزمایش به صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی اجرا شد. نتایج نشان داد با افزایش pH غلظت سرب و مس محلول کاهش یافت. غلظت مس در سطح pH شش، پرتو ۱۶ کیلوگری و سطح چهار گرم بر لیتر بدون متانول دی‌اکسید تیتانیوم کاهش بیشتری داشت، غلظت سرب محلول در سطح pH شش و سطح پرتو ۱۶ کیلوگری و سطوح دو و چهار گرم بر لیتر دی‌اکسیدتیتانیوم (بدون متانول و با متانول) کاهش بیشتری داشت. دی‌اکسیدتیتانیوم بیشترین و پرتو گاما کمترین تاثیر در حذف مس و سرب از محلول آبی را نشان داد.

واژه‌های کلیدی: اصلاح کننده شیمیایی، پرتو گاما، پرتوتابی، فاضلاب، دی‌اکسیدتیتانیوم.

مقدمه

امروزه استفاده از فاضلاب در بخش کشاورزی، به‌عنوان منبع آبی ارزان و سرشار از مواد مغذی در کشورهای خشک و نیمه‌خشک مورد توجه ویژه قرار گرفته است (Kiziloglum *et al.*, 2007) و باعث افزایش کربن آلی خاک، نیتروژن، فسفر و پتاسیم مورد نیاز گیاه، افزایش عملکرد، بهبود خصوصیات فیزیکی خاک و افزایش فعالیت‌های میکروبی خاک می‌شود (Ramirez-Fuentes *et al.*, 2002, Rusan *et al.*, 2007, Rai *et al.*, 2011, Marofi *et al.*, 2013). نمک‌های دارای سدیم، کلر، بر، میکروارگانسیم‌های بیماری‌زا و در برخی از شرایط فلزات سنگین و یا ترکیبات آلی و معدنی زیان‌بار فاضلاب اثرات زیست‌محیطی نامطلوبی داشته و باعث آلودگی منابع آب (به‌ویژه آب‌های زیرزمینی)، خاک و گیاه می‌شود (Gong and Donahoe, 1997, Ramirez-Fuentes *et al.*, 2002, Kiziloglum *et al.*, 2008).

گندزدایی آب و فاضلاب با روش‌های مختلف شیمیایی، فیزیکی و زیستی انجام می‌شود. روش پرتو دهی یون‌ساز به‌عنوان فناوری جدید از نوع فرآیند اکسایش پیشرفته و مبتنی بر تولید رادیکال‌های آزاد اکسنده و کاهنده برای تصفیه منابع آب، پساب

و لجن فاضلاب مطرح شده است (Asgari Lajayer *et al.*, 2015, Jung *et al.*, 2002). از بین پرتوهای یون‌ساز، پرتو گاما و پرتو الکترون امکان استفاده برای تصفیه آب، پساب و لجن فاضلاب را دارند ولی هر دو پرتو برای کاربرد در مقیاس صنعتی معایب و مزایایی دارند (Tarr, 2003). استفاده از پرتوهای یون‌ساز باعث رادیولیز آب و ایجاد الکترون‌های هیدراته، رادیکال آزاد هیدروکسیل و هیدروژن می‌شود و میل به واکنش‌های شیمیایی قوی آن‌ها، سبب غیرفعال نمودن ریزجانداران، تغییر در زیست‌فراهمی و تجزیه آلودگی‌ها می‌شود (William *et al.*, 2013, Clesceri *et al.*, 2005). Chaychian *et al.* (1998) با بررسی اثر پرتوهای یون‌ساز گاما و بیم الکترون با دز ۰ تا ۱۰۰ کیلوگری برای حذف سرب و جیوه، در محلول‌های آبی با غلظت یک میلی‌مولار این فلزات نشان دادند که گونه‌های کاهنده تولید شده بر اثر تداخل پرتو یون‌ساز و مولکول‌های آب منجر به کاهش این فلزات به ظرفیت‌های پایین‌تر و رسوب آن‌ها شد اما باید از واکنش مجدد فلزات کاهش یافته با گونه‌های اکسنده جلوگیری شود و برای این منظور و حذف گونه‌های اکسنده (رادیکال هیدروکسیل) از اتانول استفاده کرد. نتایج نشان دهنده حذف جیوه (۹/۹۹ درصد) و سرب (۹۵ درصد) از محلول آبی به‌ترتیب در دزهای ۳

آلاینده‌های آلی بسیار مورد توجه قرار دارد (Hossein shahi, 2012). ترکیب پرتوتابی و کاتالیست دی‌اکسیدتیتانیوم فرآیندهای تصفیه را به‌طور معناداری بهبود می‌بخشد (Jung et al., 2002). تیتانیوم دی‌اکساید به‌عنوان کاتالیزگر نوری، مؤثرتر از دیگر عوامل ضد میکروبی است (Gavriliu et al., 2009). بررسی پژوهش‌های پیشین نشان داد که سطوح پنج، ده و ۲۰ کیلوگرمی پرتو گاما بدون افزودن جاذب‌هایی مانند دی‌اکسیدتیتانیوم تاثیر معنی‌دار و منظمی بر کاهش غلظت عناصر مختلف نداشت و تغییر غلظت این عناصر در اثر پرتودهی کمتر از ۱۰ درصد بود، با افزودن دی‌اکسیدتیتانیوم غلظت عناصر مس و کادمیوم با افزایش سطوح گاما کاهش یافت، اثر متقابل پرتو گاما، دی‌اکسیدتیتانیوم و متانول نشان داد غلظت عناصر مس و کادمیوم در سطح ده کیلوگرمی پرتو گاما بیشترین کاهش را داشت، اثر متقابل پرتو گاما، دی‌اکسید تیتانیوم و pH نشان داد با افزایش pH غلظت محلول عناصر مس و کادمیوم کاهش یافت (Asgari Lajayer et al., 2018). تحقیقات سازمان انرژی اتمی در کره جنوبی (IAEA, 2011) نشان داد، غلظت کادمیوم، سرب، جیوه و کروم فاضلاب در اثر پرتو الکترون کاهش یافت. اگر چه مطالعات پراکنده‌ای در مورد تأثیر پرتوتابی با تأکید بیشتر بر ویژگی‌های زیستی و شیمیایی پساب انجام شده است (Chaychian et al., 1998) اما مطالعات در مورد تأثیر پرتو گاما بر غلظت عناصر سنگین در آب ناچیز است. از طرفی در کشور تحقیق مستقلی در مورد اثر پرتو گاما بر غلظت سرب و مس محلول آبی انجام نشده است با توجه به ضرورت استفاده از پساب‌های شهری و صنعتی در کشور برای مصارف کشاورزی و کمبود اطلاعات در مورد تأثیر پرتو گاما بر میزان حذف عناصر سنگین پساب در حضور اصلاح کننده دی‌اکسیدتیتانیوم، تحقیق حاضر طراحی شد. هدف از این پژوهش بررسی تأثیر دزهای مختلف پرتو گاما در pHهای مختلف محلول و سطوح مختلف اکسید تیتانیوم بر حذف سرب و مس محلول آبی بود.

مواد و روش‌ها

به‌منظور بررسی اثر پرتو گاما و نانوذره دی‌اکسیدتیتانیوم بر غلظت عناصر سرب و مس در محلول آبی آلوده، آزمایش به‌صورت فاکتوریل در قالب طرح کاملاً تصادفی اجرا شد. فاکتورها شامل pH محلول (۳ سطح)، نانو ذره دی‌اکسیدتیتانیوم با و بدون متانول (۶ سطح) و پرتو گاما (۴ سطح) بودند. غلظت سرب آب مقطر با استفاده از نمک نیترات سرب به ۵ میلی گرم بر لیتر و غلظت مس با استفاده از نمک سولفات مس به ۱ میلی گرم بر لیتر

و ۴۰ کیلوگرمی بود و همچنین دزهای بالاتر تا ۱۰۰ کیلوگرمی به اکسایش مجدد این فلزات منجر نشد. (Guo et al., 2008) با اضافه کردن کلرید کادمیم و سرب به آب زیرزمینی، آب سطحی، آب ورودی و پساب تصفیه‌خانه فاضلاب شهری، غلظت این فلزات را به ۱ میلی مول بر لیتر رسانده و اثرات تلفیقی پرتو گاما (دزهای ۱، ۲، ۴ و ۸ کیلوگرمی) با pH (۵، ۷ و ۹)، غلظت اکسیژن محلول (۱/۸، ۷/۸ و ۱۸/۷ میلی‌گرم بر لیتر)، کربنات سدیم (۱ میلی‌مول بر لیتر) و EDTA (نیم میلی‌مول بر لیتر) بر حذف این فلزات را بررسی و گزارش کردند که در یک دز معین پرتوتابی، بیشترین بازده حذف فلزات مذکور از تلفیق آن دز با pH کم، غلظت اکسیژن محلول کم و کربنات سدیم و کمترین بازده حذف نیز از تلفیق آن با EDTA به‌دست آمد. ولی با افزایش دز پرتوتابی در حضور تمام تیمارهای به کار برده شده، بازده حذف فلزات افزایش یافت. علت تأثیر مثبت pH کم، غلظت اکسیژن محلول کم و کربنات سدیم به ترتیب غالب بودن یون‌های کادمیوم و سرب در محلول های با pH پایین و کاهش مستقیم آنها با گونه‌های کاهنده (الکترون هیدراته و رادیکال هیدروژن)، عدم کاهش غلظت گونه های کاهنده بر اثر واکنش با اکسیژن محلول، تولید یون کربنات و بیکربنات پس از اضافه کردن کربنات سدیم، جاروب کردن رادیکال هیدروکسیل و تولید رادیکال کربنات بر اساس واکنش رادیکال هیدروکسیل با کربنات و بیکربنات و در نتیجه افزایش غلظت گونه‌های کاهنده مانند رادیکال هیدروژن، کربنات و الکترون هیدراته ذکر شد. اضافه کردن EDTA، تشکیل کمپلکس های پایدار با یون‌های کادمیوم و سرب داده و از کاهش آنها با گونه‌های کاهنده جلوگیری کرده است. پرتو گاما توانایی حذف یون‌های کادمیوم و سرب از انواع مختلف آب را داشته است، به طوری که در دز هشت کیلوگرمی حذف فلزات به ترتیب در آب زیرزمینی، پساب، آب سطحی بیشتر از آب ورودی بود و حذف این فلزات در آب‌های مختلف دقیقاً برعکس مقدار کربن آلی کل در آنها بود.

از آنجائی که کاربرد پرتوهای یون‌ساز برای حذف آلاینده‌های فاضلاب به‌تنهایی، به دزهای^۱ جذبی بالایی نیاز دارد، تلفیق پرتوهای یونیزان با افزودنی‌های شیمیایی و فوتوکاتالیست ها مانند دی‌اکسیدتیتانیوم برای کاهش دز مورد نیاز حذف آلاینده های آلی، معدنی و میکروبی در پساب توسط محققان مختلف پیشنهاد شده است. همچنین از متانول و بیکربنات برای جاروب کردن رادیکال هیدروکسیل و افزایش کارایی حذف آلاینده استفاده شده است (Zaki and El-Gendy, 2014). نانو ذره دی اکسیدتیتانیوم نیمه هادی بوده و برای حذف یا اکسیداسیون

ها با استفاده از آزمون دانکن در سطح احتمال ۵ درصد صورت گرفت.

نتایج و بحث

اثر ساده پرتو گاما، دی اکسید تیتانیوم و متانول بر غلظت سرب و

مس محلول آبی

نتایج تجزیه واریانس نشان داد، اثر ساده سطوح pH، پرتو گاما، نانوذره دی اکسید تیتانیوم بر غلظت عناصر سرب و مس در سطح احتمال ۱ درصد ($P < 0.01$) معنی دار بود. اثر متقابل سطوح pH و پرتو گاما، اثر متقابل سطوح pH و دی اکسید تیتانیوم و همچنین اثر متقابل سطوح پرتو و دی اکسید تیتانیوم بر غلظت عناصر سرب و مس در سطح احتمال ۱ درصد ($P < 0.01$) معنی دار بود. اثر متقابل سطوح pH، پرتو و دی اکسید تیتانیوم بر غلظت عناصر سرب و مس در سطح احتمال ۱ درصد ($P < 0.01$) معنی دار بود (جدول ۱).

رسانیده شد. برای تنظیم pH محلول از اسید کلریدریک ۰/۱ مولار استفاده شد. نانو ذره دی اکسید تیتانیوم (۰، ۲ و ۴ گرم بر لیتر) با متانول و بدون متانول ۱۰ درصد حجمی-حجمی به عنوان جاروب کننده در pHهای مختلف (۲، ۴ و ۶) به محلول آبی آلوده اضافه شد و با دزهای ۰، ۴، ۸ و ۱۶ کیلوگری اشعه گاما در پژوهشگاه علوم و فنون هسته‌ای سازمان انرژی اتمی ایران در ۳ تکرار پرتوتابی شد. این آزمایش در مجموع شامل ۲۱۶ واحد آزمایشی بود. پس از انجام پرتوتابی نمونه‌ها، با استفاده از سانتیفریوژ، نانو ذره دی اکسید تیتانیوم ته نشین و غلظت سرب و مس باقیمانده در محلول با استفاده از دستگاه جذب اتمی مدل SpectraAA-100 اندازه گیری شد.

آنالیز داده‌ها

برای تجزیه داده‌ها از نرم افزار SPSS استفاده گردید. مقایسه میانگین

جدول ۱- نتایج تجزیه واریانس اثرات تیمارهای آزمایشی بر غلظت سرب و مس محلول آبی

Cu	Pb	درجه آزادی	منابع تغییرات
۱/۹۹**	۲۱۰/۸**	۲	pH
۰/۹۷**	۳/۹۹ ^{ns}	۳	پرتو
۰/۵۷**	۵۹/۹۸**	۵	دی اکسید تیتانیوم
۰/۰۴۳**	۱**	۶	سطح pH × پرتو
۰/۰۵۴**	۱۰/۶**	۱۰	سطح pH × دی اکسید تیتانیوم
۰/۰۴۸**	۰/۷۹**	۱۵	پرتو × دی اکسید تیتانیوم
۰/۰۴**	۰/۲۵**	۳۰	pH × پرتو × دی اکسید تیتانیوم
۰/۰۰۴	۰/۰۳	۱۴۴	خطا
۱۱	۸	-	ضریب تغییرات

ns، *، **، به ترتیب معنی دار در سطح احتمال یک و پنج درصد و غیر معنی دار

حذف آلاینده را مشکل می کند اما با افزایش pH می توان بخشی از عناصر سنگین را رسوب داده و حذف نمود.

اثر پرتو گاما بر غلظت سرب و مس محلول آبی

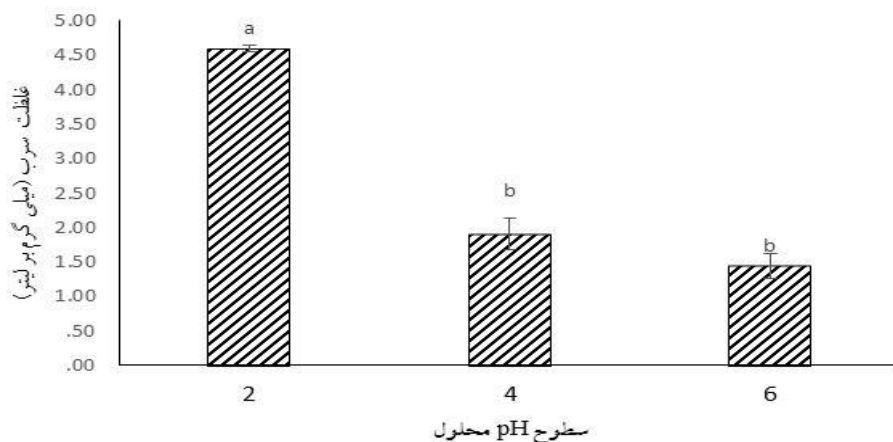
مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که غلظت مس محلول در سطح ۱۶ کیلوگری پرتو گاما با میانگین ۰/۵۱ میلی گرم بر لیتر نسبت به شاهد ۱۵ درصد کاهش داشت (شکل ۳). غلظت عنصر سرب در سطوح مختلف پرتو گاما در یک گروه آماری قرار گرفت و اختلاف معنی داری با یکدیگر نداشتند (شکل ۴). در سطح pH دو، سطوح ۸ و ۱۶ کیلوگری پرتو گاما باعث کاهش غلظت مس محلول شد اما در pH شش تأثیر pH غالب بود که با نتایج *Asgari Lajayer et al.* (2018) همخوانی داشت. نتایج نشان داد که پرتو گاما بدون نانو ذره دی اکسید تیتانیوم تأثیر معنی داری بر کاهش غلظت سرب محلول نداشت و با نتایج *Taher et al.* (2010) همخوانی نشان داد. *Taher et al.* (2010) نمونه‌های

اثر ساده pH بر غلظت سرب و مس محلول آبی

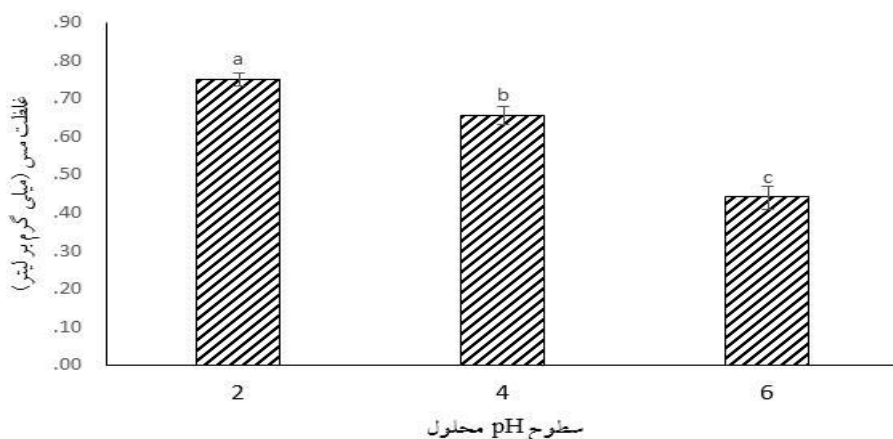
مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد غلظت عنصر سرب در سطوح pH چهار و شش در یک گروه آماری قرار گرفت به طوری که غلظت عنصر سرب در سطح pH چهار با میانگین ۱/۹ میلی گرم بر لیتر نسبت به شاهد ۵۸/۷ درصد کاهش یافت و در سطح pH شش با میانگین ۱/۴ میلی گرم بر لیتر نسبت به شاهد ۶۸/۷ درصد کاهش یافت (شکل ۱). غلظت عنصر مس در سطح pH شش با میانگین ۰/۴۴ میلی گرم بر لیتر بیشترین کاهش را نسبت به شاهد به میزان ۴۲/۸ درصد داشت (شکل ۲). نتایج این بخش با نتایج *Asgari Lajayer et al.* (2018) مطابقت داشت. با کاهش pH کارایی حذف سرب و مس کاهش یافت زیرا در pH های اسیدی سرب و مس به صورت یون آزاد درآمده و با افزایش pH به صورت هیدروکسید رسوب خواهند کرد. pH پساب‌های صنعتی اسیدی بوده و باعث افزایش حلالیت عناصر سنگین بوده و فرایند

بر غلظت نیترژن، فسفر و پتاسیم معنادار نشد و این نشان دهنده حفظ ارزش غذایی پساب پرتوتابی شده، برای استفاده گیاهان بود (Taher *et al.*, 2010).

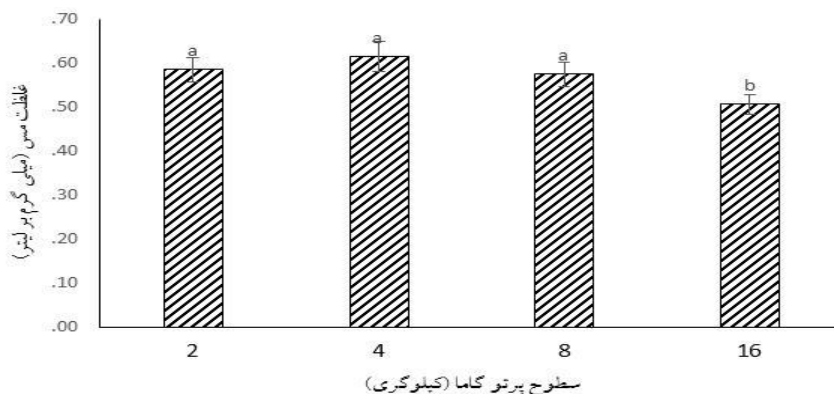
فاضلاب خام و پساب ثانویه را با دز صفر تا ۱۴ کیلوگرمی پرتوگاما پرتوتابی و بیان نمودند که تا دز هشت کیلوگرمی براثرشکستن ترکیبات آلی (از قبیل فنول، بنزن، تولوئن و غیره) مولکول‌های آلی کوچکتر، pH به‌طور معناداری کاهش یافت. اثرات پرتوتابی



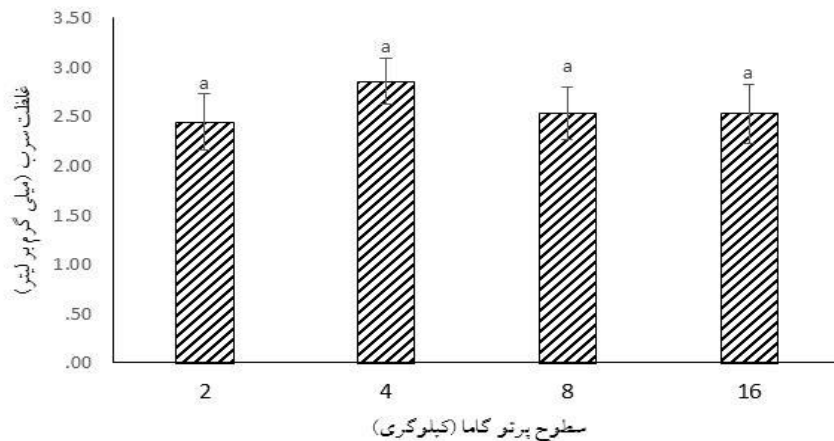
شکل ۱- تاثیر سطوح pH بر غلظت سرب محلول آبی آلوده شده



شکل ۲- تاثیر سطوح pH بر غلظت مس محلول آبی آلوده شده



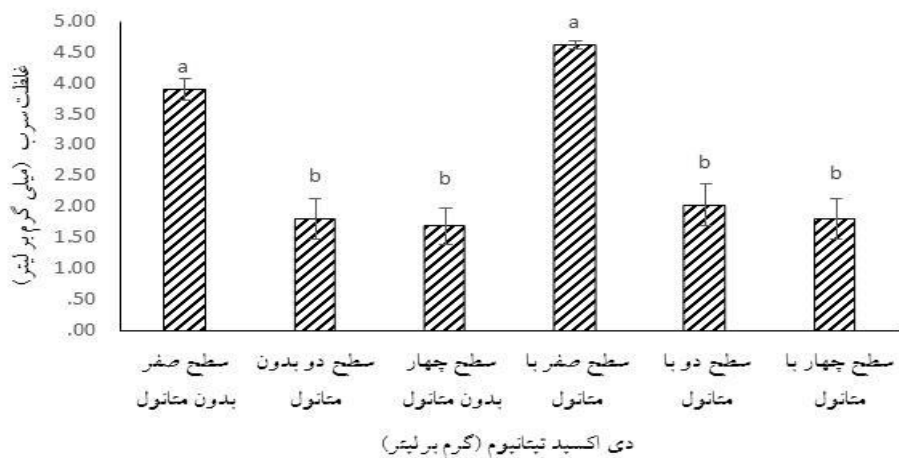
شکل ۳- تاثیر سطوح پرتو گاما بر غلظت مس محلول آبی آلوده شده



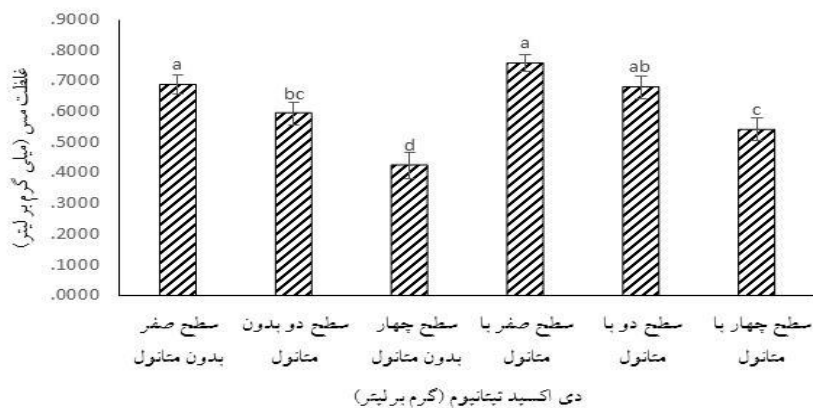
شکل ۴- تاثیر سطوح پرتو گاما بر غلظت سرب محلول آبی آلوده شده

سطح چهار گرم بر لیتر بدون متانول دی اکسید تیتانیوم بیشترین کاهش را نسبت به شاهد به میزان ۴۰ درصد با میانگین ۰/۴۳ میلی گرم بر لیتر داشت (شکل ۶) که با نتایج تحقیقات *Asgari Lajayer et al.* (2018) مطابقت داشت. نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم به علت بار سطحی و سطح ویژه بالا نقش مهم و معنی داری در حذف مس و سرب محلول آبی نشان داد اما متانول تأثیر معنی دار نداشت.

اثر اصلاح کننده دی اکسید تیتانیوم با و بدون متانول مقایسه میانگین داده‌ها نشان داد که غلظت عنصر سرب در سطوح دو و چهار گرم بر لیتر بدون متانول و با متانول دی اکسید تیتانیوم در یک گروه آماری قرار گرفت به طوری که بیشترین کاهش غلظت سرب نسبت به شاهد در سطح چهار گرم بر لیتر بدون متانول دی اکسید تیتانیوم با میانگین ۱/۶۹ میلی گرم بر لیتر به میزان ۵۸/۸ درصد کاهش بود (شکل ۵).



شکل ۵- تاثیر سطوح دی اکسید تیتانیوم با و بدون متانول بر غلظت سرب محلول آبی



شکل ۶- تاثیر سطوح دی اکسید تیتانیوم با و بدون متانول بر غلظت مس محلول آبی

از سوسپانسیون استخراج گردد (Khalil *et al.*, 2002, Chen and Ray, 2001).

نتایج اثرات متقابل سطوح پرتو و دی‌اکسیدتیتانیوم بر غلظت سرب و مس محلول

نتایج اثرات متقابل سطوح پرتو و دی‌اکسیدتیتانیوم بر غلظت عنصر سرب محلول آبی آلوده شده نشان داد با وجود تاثیر pH، در همه‌ی سطوح پرتو گاما سطوح دو و چهار گرم بر لیتر بدون متانول و با متانول دی‌اکسیدتیتانیوم بیشترین تاثیر را بر کاهش غلظت سرب داشت که نشان دهنده‌ی تاثیر دی‌اکسیدتیتانیوم بر کاهش غلظت سرب است. نتایج اثرات متقابل سطوح پرتو و دی‌اکسیدتیتانیوم بر غلظت عنصر مس در سطوح هشت و ۱۶ کیلوگری پرتو گاما در سطح چهار بدون متانول دی‌اکسیدتیتانیوم بیشترین کاهش را داشت (جدول ۴). نتایج با نتایج تحقیقات سازمان انرژی اتمی در کره جنوبی (IAEA, 2011) که بیانگر کاهش غلظت کادمیوم، سرب، جیوه و کروم فاضلاب در اثر پرتو الکترون بود، همخوانی داشت. همچنین (Asgari Lajayer *et al.* 2018) نشان دادند در محلول‌های اسیدی پرتو گاما در حضور ۲ گرم در لیتر نانو ذره دی‌اکسیدتیتانیوم باعث کاهش معنی‌دار کادمیوم و مس محلول شد، اما در محلول‌های قلیایی پرتو گاما بر غلظت کادمیوم و مس محلول تأثیر معنی‌داری نداشت. با افزودن دی‌اکسید تیتانیوم غلظت عنصر مس با افزایش سطوح پرتو گاما کاهش یافت. اثر متقابل سطوح صفر، پنج، ده و ۲۰ کیلوگری پرتو گاما و دی‌اکسید تیتانیوم نشان داد غلظت عنصر مس در سطح ده کیلوگری پرتو گاما در محلول‌های اسیدی بیشترین کاهش را داشت (Asgari Lajayer *et al.*, 2018).

نتایج اثرات متقابل سطوح pH و پرتو بر غلظت سرب و مس نتایج اثرات متقابل سطوح pH و پرتو بر غلظت عناصر سرب و مس محلول آبی آلوده شده نشان داد در حضور نانو ذره دی‌اکسید تیتانیوم، اثر متقابل سطح pH شش و سطح پرتو ۱۶ کیلوگری پرتو گاما بیشترین تاثیر را بر کاهش غلظت عناصر سرب و مس داشت (جدول ۲) که با نتایج (Taher *et al.* 2010) و نتایج تحقیقات (Asgari Lajayer *et al.* 2018) مطابقت داشت.

نتایج اثرات متقابل سطوح pH و دی‌اکسیدتیتانیوم بر غلظت سرب و مس

نتایج اثرات متقابل سطوح pH و دی‌اکسیدتیتانیوم بر غلظت عناصر سرب و مس محلول آبی آلوده شده نشان داد در حضور پرتو گاما، اثر متقابل سطح pH شش و سطح دو گرم بر لیتر بدون متانول دی‌اکسیدتیتانیوم بیشترین تاثیر را بر کاهش غلظت سرب داشت و اثر متقابل سطح pH شش و سطح چهار گرم بر لیتر بدون متانول دی‌اکسید تیتانیوم بیشترین تاثیر را بر کاهش غلظت مس داشت (جدول ۳). نتایج این بخش با نتایج (Asgari Lajayer *et al.* 2018) مطابقت داشت. به طور کلی، در مورد حذف فلزات سنگین و ریز جاندارن بیمارگر در محلول‌های آبی یا پساب با تلفیق فوتوکاتالیست‌ها و پرتوتابی یونیزان و تأثیر تغییرات pH بر سازوکار حذف آن‌ها می‌توان بیان نمود که طیف گسترده‌ای از فلزات سنگین به تغییرات فتوشیمیایی در سطح نیمه هادی‌ها حساس بوده و بر اثر پذیرش الکترون حاصل از باند هدایت، یون‌های فلزی موجود در محلول به حالت اکسایش کمتر یا عنصری کاهش می‌یابد، یون‌های کاهش یافته ممکن است رسوب یا جذب ذرات نیمه هادی شده و متعاقباً با روش‌های مکانیکی یا شیمیایی

جدول ۲- اثرات متقابل سطوح pH و پرتو بر غلظت عناصر سرب و مس محلول آبی آلوده شده

مس	سرب	سطح پرتو	سطح pH
۰/۸ab	۴/۶a	۰	۲
۰/۹a	۴/۶a	۴	
۰/۷bc	۴/۵۶a	۸	
۰/۶۴cd	۴/۶a	۱۶	۴
۰/۶۱cd	۱/۶۶bc	۰	
۰/۸۹a	۲/۴۱b	۴	
۰/۵۸cd	۱/۷۱bc	۸	۶
۰/۵۳de	۱/۸۱bc	۱۶	
۰/۴ef	۱/۳bc	۰	
۰/۶۳cd	۲/۱۲bc	۴	۶
۰/۴۳ef	۱/۳۳bc	۸	
۰/۳۴f	۱/۱۵c	۱۶	

جدول ۳- اثرات متقابل سطوح pH و دی اکسید تیتانیوم بر غلظت سرب و مس محلول آبی

مس	سرب	سطح دی اکسید تیتانیوم	pH سطح
۰/۸۳ab	۴/۸۱ab	۰	
۰/۷۵a-c	۴/۵۲bc	۲	
۰/۶۳c-f	۴/۱c	۴	۲
۰/۸۷a	۵a	متانول+۰	
۰/۷۶a-c	۴/۷۵ab	متانول+۲	
۰/۷۴a-d	۴/۴۳bc	متانول+۴	
۰/۷b-f	۴/۱۵c	۰	
۰/۶۷b-f	۰/۶۱ef	۲	
۰/۴۷gh	۰/۵۷ef	۴	۴
۰/۷۷a-c	۴/۷۷ab	متانول+۰	
۰/۷۱b-e	۰/۷۷e	متانول+۲	
۰/۵۹d-g	۰/۵ef	متانول+۴	
۰/۵۸e-g	۲/۸d	۰	
۰/۳۵hi	۰/۲۶f	۲	
۰/۱۶j	۰/۳۷ef	۴	۶
۰/۶۷b-f	۴/۱۵c	متانول+۰	
۰/۵۵fg	۰/۵۶ef	متانول+۲	
۰/۲۹ij	۰/۴۷ef	متانول+۴	

جدول ۴- اثرات متقابل سطوح پرتو و دی اکسید تیتانیوم بر غلظت عناصر سرب و مس محلول آبی آلوده شده

مس	سرب	سطح دی اکسید تیتانیوم	سطح پرتو
۰/۶۸b-e	۴/۱۵ab	۰	
۰/۶۱b-f	۱/۷۲c	۲	
۰/۴۷f-h	۱/۳۸c	۴	۰
۰/۷۶b	۴/۴۷a	متانول+۰	
۰/۵e-g	۱/۵۸c	متانول+۲	
۰/۴۸f-h	۱/۵c	متانول+۴	
۰/۹۴a	۴ab	۰	
۰/۷۴bc	۲/۲۷c	۲	
۰/۵۷b-f	۲/۱۱c	۴	۴
۱a	۴/۸۳a	متانول+۰	
۰/۹۶a	۲/۶۶b-c	متانول+۲	
۰/۶۵b-f	۲/۳۵c	متانول+۴	
۰/۶۵b-f	۳/۱۸a-c	۰	
۰/۵۴c-g	۱/۵۶c	۲	
۰/۳h	۱/۷۶c	۴	۸
۰/۷۳b-d	۴/۶۸a	متانول+۰	
۰/۶۸b-e	۲c	متانول+۲	
۰/۵۲e-g	۱/۹۵c	متانول+۴	
۰/۵۳d-g	۴/۲۶ab	۰	
۰/۴۷f-h	۱/۶۴c	۲	
۰/۳h	۱/۴۷c	۴	۱۶
۰/۶b-f	۴/۵۶a	متانول+۰	
۰/۵۶b-f	۱/۸۲c	متانول+۲	
۰/۵۱e-g	۱/۴۱c	متانول+۴	

معنی دار غلظت سرب و مس شد (جدول ۵).

Asgari Lajayer *et al.* (2018) نشان دادند با افزایش pH

غلظت مس و کادمیوم محلول کاهش یافت. افزایش دز پرتو گاما باعث کاهش غلظت کادمیوم و مس توسط دی اکسیدتیتانیوم در pH های کمتر از ۴/۵ شد اما در pH های قلیایی ۹ و ۱۲ کاهش غلظت کادمیوم و مس به رسوب هیدوکسید این عناصر نسبت دادند و پیشنهاد دادند تحقیقات بعدی در pH های کمتر از ۶ انجام شود تا تأثیر پرتو گاما دقیق تر بررسی شود. در pH های بیشتر از ۶، کادمیوم، مس و سرب رسوب کرده و شکل محلول این عناصر کاهش می یابد اما در pH های کمتر از ۶ کاهش غلظت این عناصر به پرتو گاما و دی اکسیدتیتانیوم نسبت داده شد (Asgari Lajayer *et al.*, 2018).

نتایج اثرات متقابل سطوح pH، پرتو و دی اکسید تیتانیوم بر غلظت سرب و مس محلول

نتایج اثرات متقابل سطوح pH، پرتو گاما و دی اکسیدتیتانیوم بر غلظت عناصر سرب و مس محلول آبی نشان داد، سطح pH شش، پرتو ۱۶ کیلوگری گاما و سطوح دو و چهار گرم بر لیتر بدون متانول و با متانول دی اکسیدتیتانیوم بیشترین تأثیر را در کاهش غلظت سرب داشت. همچنین سطح pH شش، سطح پرتو ۱۶ کیلوگری گاما و سطح چهار گرم بر لیتر بدون متانول دی اکسید تیتانیوم بیشترین تأثیر را در کاهش غلظت مس داشت. در pH های دو و چهار تأثیر سطوح ۸ و ۱۶ کیلوگری پرتو گاما باعث کاهش غلظت سرب و مس در حضور دی اکسیدتیتانیوم شد. در شرایط اسیدی نقش پرتو گاما در دزهای بالا تأثیر گذار بود اما اثر نانو ذره دی اکسیدتیتانیوم در همه pH های محلول باعث کاهش

جدول ۵- اثر سطوح pH، دز پرتو گاما (kGy) و دی اکسیدتیتانیوم (TiO₂) بر غلظت سرب و مس (mg l⁻¹) محلول

سرب	مس	TiO ₂	pH	دوز پرتو	سرب	مس	TiO ₂	pH	دوز پرتو	سرب	مس	TiO ₂	pH	دوز پرتو
۳j	۰/۴۶j-m	۰			۴/۵c-f	۰/۶۳e-h	۰			۴/۹۶a	۰/۹۶a	۰		
۰/۰۳uw	۰/۴۶j-m	۲			۰/۴۶r-t	۰/۶۳e-h	۲			۴/۷a-f	۰/۷۳c-e	۲		
۰/۰۳uw	۰/۲۶o-q	۴			۰/۱۳t-w	۰/۵۶g-j	۴			۴hi	۰/۶۴i	۴		
۳/۸۶i	۰/۶۴i	متانول+	۶	۰	۴/۵۶b-f	۰/۷c-f	متانول+	۴	۰	۵a	۱a	متانول+	۲	۰
۰/۰۱w	۰/۲q-s	متانول+	۶	۲	۰/۲۳t-w	۰/۵۶g-j	متانول+	۴	۲	۴/۵c-f	۰/۷۳c-e	متانول+	۴	۲
۰/۰۳uw	۰/۱st	متانول+	۶	۴	۰/۰۷uw	۰/۵۶g-j	متانول+	۴	۴	۴/۴۳d-g	۰/۷۶cd	متانول+	۴	۴
۲/۸۶j	۰/۹ab	۰			۴/۵۶b-f	۰/۹۳a	۰			۴/۸a-d	۱a	۰		
۰/۸o-q	۰/۲۶o-q	۲			۱/۳۶mn	۰/۹۶a	۲			۴/۶۶a-f	۱a	۲		
۱no	۰/۲q-s	۴			۱/۲۳mn	۰/۸bc	۴			۴hi	۰/۷۳c-e	۴		۲
۴/۷۳a-e	۱a	متانول+	۶	۴	۴/۷۶a-d	۱a	متانول+	۴	۴	۵a	۱a	متانول+	۴	۲
۱/۸l	۰/۹۳a	متانول+	۶	۲	۱/۳mn	۰/۹۶a	متانول+	۴	۲	۴/۹ab	۱a	متانول+	۴	۲
۱/۴۶m	۰/۵i-l	متانول+	۶	۴	۱/۲۳mn	۰/۷c-f	متانول+	۴	۴	۴/۳۶e-h	۰/۷۶cd	متانول+	۴	۲
۲/۴k	۰/۵۳h-k	۰			۲/۶۶jk	۰/۶۶d-g	۰			۴/۵c-f	۰/۷۶cd	۰		
۰/۲۶t-w	۰/۳۶m-o	۲			۰/۳۶s-w	۰/۶۴i	۲			۴hi	۰/۶۶d-g	۲		
۰/۴۳r-u	۰/۱۶q-s	۴			۰/۸۲op	۰/۱۳r-t	۴			۴hi	۰/۶۴i	۴		۲
۴hi	۰/۶۴i	متانول+	۶	۸	۵a	۰/۸bc	متانول+	۴	۸	۵a	۰/۸bc	متانول+	۴	۲
۰/۴s-v	۰/۶۴i	متانول+	۶	۲	۰/۷۶o-r	۰/۷۶cd	متانول+	۴	۲	۴/۹۶a	۰/۷c-f	متانول+	۴	۲
۰/۴۳r-u	۰/۳۳n-p	متانول+	۶	۴	۰/۶۳p-s	۰/۵۳h-k	متانول+	۴	۴	۴/۸a-d	۰/۷c-f	متانول+	۴	۲
۲/۹۳j	۰/۴۳k-n	۰			۴/۸۶a-c	۰/۵۶g-j	۰			۵a	۰/۶۴i	۰		
۰w	۰/۳۳n-p	۲			۰/۲۶t-w	۰/۵i-l	۲			۴/۶۶a-f	۰/۶۴i	۲		
۰w	۰/۰۴t	۴			۰/۱t-w	۰/۴l-n	۴			۴/۳۳f-h	۰/۶۴i	۴		۲
۳/۹۳i	۰/۵i-l	متانول+	۶	۱۶	۴/۷۶a-d	۰/۶۴i	متانول+	۴	۱۶	۵a	۰/۷c-f	متانول+	۴	۲
۰/۰۱w	۰/۵i-l	متانول+	۶	۲	۰/۸o-q	۰/۵۶g-j	متانول+	۴	۲	۴/۶۳a-f	۰/۶۳e-h	متانول+	۴	۲
۰w	۰/۲۳p-r	متانول+	۶	۴	۰/۱t-w	۰/۵۶g-j	متانول+	۴	۴	۴/۱۳g-i	۰/۷۳c-e	متانول+	۴	۲

نتیجه گیری

دی‌اکسیدتیتانیوم بیشترین کاهش غلظت مس محلول مشاهده شد. در pH شش و سطح پرتو ۱۶ کیلوگری و سطوح دو و چهار گرم بر لیتر بدون متانول و با متانول دی‌اکسید تیتانیوم بیشترین کاهش غلظت سرب محلول مشاهده شد. استفاده از پرتوگاما در پساب‌های با pHهای بالاتر از ۶ تأثیر معنی‌داری بر غلظت مس و سرب نداشت، اما برای گندزدایی و حذف عناصر سنگین در محلول‌های اسیدی در صورت توجیه اقتصادی و در حضور اصلاح‌کننده‌هایی مانند دی‌اکسیدتیتانیوم قابل بررسی خواهد بود.

"هیچ‌گونه تعارض منافع بین نویسندگان وجود ندارد"

REFERENCES

- Asgari Lajayer, B., Najafi, N. and Moghiseh A. (2015). Study of the mechanisms of gamma rays in purification and disinfection of sewage sludge. *Journal of Radiation and Nuclear Technology*, 2(1), 9-23. (In Persian)
- Asgari Lajayer, B., Najafi, N., Moghiseh, E., Mosaferi, M., and Hadian, J. (2018). Removal of heavy metals (Cu²⁺ and Cd²⁺) from effluent using gamma irradiation, titanium dioxide nanoparticles and methanol. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 8(4), 483-496.
- Chaychian, M., Al-Sheikhly, M., Silverman, J., and McLaughlin, W. L. (1998). The mechanisms of removal of heavy metals from water by ionizing radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 53(2), 145-150.
- Chen, D., and Ray, A. K. (2001). Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. *Chemical Engineering Science*, 56(4), 1561-1570.
- Gavriliu, S., Lungu, M., Gavriliu, L. C., Grigore, F., and Groza, C. (2009). Antimicrobial colloidal suspensions of silver-titania. *The Open Chemical and Biomedical Methods Journal*, 2(1), 77-85.
- Gong, C., and Donahoe, R. J. (1997). An experimental study of heavy metal attenuation and mobility in sandy loam soils. *Applied Geochemistry*, 12(3), 243-254.
- Guo, Z., Tang, D., Liu, X., and Zheng, Z. (2008). Gamma irradiation-induced Cd²⁺ and Pb²⁺ removal from different kinds of water. *Radiation Physics and chemistry*, 77(9), 1021-1026.
- Hossein Shahi Bandari, M. (2012). Nanotechnology applications in surface water, ground water and wastewater treatment. *Human and Environment*, 10(22), 27-32. (In Persian)
- International Atomic Energy Agency (IAEA). (2011). Radiation Treatment of Wastewater for Reuse with Particular Focus on Wastewaters containing Organic Pollutants. Reproduced by the IAEA Vienna, Austria. <http://www-naweb.iaea.org>.
- Jung, J., Yoon, J. H., Chung, H. H., and Lee, M. J. (2002). Radiation treatment of secondary effluent from a sewage treatment plant. *Radiation Physics and Chemistry*, 65(4-5), 533-537.
- Khalil, L. B., Rophael, M. W., and Mourad, W. E. (2002). The removal of the toxic Hg (II) salts from water by photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 36(2), 125-130.
- Kiziloglum, F. M., Turan, M., Sahin, U., Kuslu, Y., and Dursun, A. (2008). Effects of untreated and treated wastewater irrigation on some chemical properties of cauliflower (*Brassica oleracea* L. var. botrytis) and red cabbage (*Brassica oleracea* L. var. rubra) grown on calcareous soil in Turkey. *Agricultural water management*, 95(6), 716-724.
- Kiziloglum, F.M., Turan, M., Sahin, U., Angin, I., Anapali, O, and Okuroglu, M. (2007). Effects of wastewater irrigation on soil and cabbage plant chemical properties. *Soil Science and Plant Nutrition Journal*. 170: 166-172.
- Marofi, S., Parsafar, N., Rahim, G. H., Dashti, F., and Marofi, H. (2013). The effects of wastewater reuse on potato growth properties under greenhouse lysimeteric condition. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10(1), 133-140.
- Rai, S., Chopra, A. K., Pathak, C., Sharma, D. K., Sharma, R., and Gupta, P. M. (2011). Comparative study of some physicochemical parameters of soil irrigated with sewage water and canal water of Dehradun city, India. *Archives of Applied Science Research*, 3(2), 318-325.
- Ramirez-Fuentes, E., Lucho-Constantino, C., Escamilla-Silva, E., and Dendooven, L. (2002). Characteristics and carbon and nitrogen dynamics in soil irrigated with wastewater for different lengths of time. *Bioresource Technology*, 85(2), 179-187.
- Rusan, M. J. M., Hinnawi, S., and Rousan, L. (2007). Long term effect of wastewater irrigation of forage crops on soil and plant quality parameters. *Desalination*, 215(1-3), 143-152.
- Singh, A., and Agrawal, M. (2012). Effects of Waste

Water Irrigation on Physical and Biochemical Characteristics of Soil and Metal Partitioning in Beta vulgaris L. *Agricultural Research*, 1(4), 379-391.

Taheri, L., Elgarrouj, D., Zantar, S., Mouhib, M., Azmani, A., and Sayah, F. (2010). Wastewater treatment using gamma irradiation: Tétouan pilot station, Morocco. *Radiation Physics and*

Chemistry, 79 (4), 424-428.

William R. H, Geoffrey S. I, and Hendee, E. G., (2013). Radiation therapy physics. John Wiley and Sons Inc, Publication, New York.

Zaki, A. A., and El-Gendy, N. A. (2014). Removal of metal ions from wastewater using EB irradiation in combination with HA/TiO₂/UV treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 271, 275-282.