مجله سلامت و محیط زیست، فصلنامه‌ی علمی پژوهشی
انجمن علمی بهداشت محیط ایران
دوره چهاردهم، شماره چهارم، زمستان ۱۴۰۰، صفحات ۶۸۳ تا ۶۹۴



Available online: https://ijhe.tums.ac.ir
مقاله پژوهشی

حذف حشره‌کش ایمیداکلوپراید با استفاده از اکسید منیزیم اصلاح شده در فرایند فعال‌سازی فتوکاتالیزوری پروکسی مونوسولفات با استفاده از تابش فرابنفش

سمیه اکبری[۱]، سید غلامرضا موسوی[۱،*]، استفانوس گیاننا‌کیس[۲]

۱- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران
۲- گروه مهندسی عمران، دانشگاه پلی تکنیک مادرید، مادرید، اسپانیا

اطلاعات مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۹/۱۴
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۰/۱۱/۳۰
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۱۲/۰۳
تاریخ انتشار: ۱۴۰۰/۱۲/۲۱

واژگان کلیدی: فتوکاتالیست، اکسید منیزیم، پروکسی‌مونوسولفات، ایمیداکلوپراید

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:
moussavi@modares.ac.ir

چکیده

زمینه و هدف: ایمیداکلوپراید از سموم گیاهی نئونیکوتینید بعنوان حشره‌کش در کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد که به دلیل مقاومت به تجزیه و حلالیت بالا در آب بسیار حائز اهمیت است. لذا هدف از این مطالعه تجزیه سم ایمیداکلوپراید (IMD) با استفاده از کاتالیست اکسید منیزیم اصلاح شده تحت تاثیر نور UVA و پروکسی‌مونوسولفات (PMS) است.

روش بررسی: در این تحقیق از ماده اکسید منیزیم اصلاح شده به عنوان کاتالیست برای فعال‌سازی فتوکاتالیزوری PMS استفاده شد. پارامترهای بهره برداری از قبیل غلظت کاتالیست، غلظت پروکسی‌مونوسولفات، زمان واکنش و آنیون‌های بیکربنات، نیترات و کلراید در محیط‌های آبی بودند. همچنین اندازه گیری غلظت سم با دستگاه کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) و معدنی‌سازی سم با سنجش کربن آلی کل با استفاده از دستگاه TOC آنالایزر انجام شد.

یافته‌ها: در این مطالعه تخریب فتوکاتالیستی سم در شرایط بهینه غلظت کاتالیست برابر ۱۵۰ mg/L، غلظت پروکسی‌مونوسولفات برابر ۷۵ mg/L و در زمان واکنش ۶۰ min برابر ۸۸ درصد بدست آمد. همچنین در شرایط بهینه میزان معدنی‌سازی برابر ۵۲ درصد حاصل شد. مقایسه نتایج آزمایشات در شرایط بهینه تحت نور UVA و تاریکی حاکی از اثر بخشی تجزیه ناشی از فعال سازی فتوکاتالیزوری PMS در شرایط انتخابی است.

نتیجه‌گیری: فرایند فعال‌سازی فتوکاتالیزوری PMS توسعه داده شده در این تحقیق می‌تواند عملکرد بالایی در حذف سموم حشره کش از آب آلوده داشته باشد و لذا یک فرایند کارامد برای حذف آلاینده‌های نوپدید از آب مطرح است.

Please cite this article as: Akbari S, Moussavi Gh, Giannakis S. Removal of imidacloprid insecticide in the photocatalytic activation of proxymonosulfate with modified magnesium oxide as catalyst using ultraviolet A. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;14(4):683-94.

Copyright © 2022 Iranian Association of Environmental Health, and Tehran University of Medical Sciences. Published by Tehran University of Medical Sciences. This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). Noncommercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-03]

مقدمه

امروزه با صنعتی شدن جوامع بشری کیفیت منابع آب موجود در اثر ورود آلاینده‌های ناشی از تولید محصولات مختلف دچار چالش شده است و این مسئله ضرورت نظارت بر کنترل فاضلاب صنایع را آشکار می‌سازد (۱). در حدود دو دهه اخیر مواد جدیدی همانند محصولات مراقبت بهداشتی، آفت‌کش‌ها، سموم و داروها در فاضلاب و محیط‌های آبی گزارش شده‌اند که از آنها با عنوان آلاینده‌های نوپدید یاد می‌شود (۲). این مواد که در محیط زیست و در محیط‌های آبی تشخیص داده شده‌اند دارای غلظت‌های بسیار کم هستند، اما با این وجود نمی‌توان از حضور این مواد چشم‌پوشی کرد چرا که اثرات آنها در درازمدت مشخص می‌شود، تصور بر این است که غلظت‌های کم این مواد در محیط زیست برای انسان کم خطرند اما حضور همزمان بسیاری از این آلاینده‌ها ممکن است اثرات پیش‌بینی نشده‌ای را در پی داشته باشد (۲، ۳). آفت‌کش‌ها ترکیباتی طبیعی یا مصنوعی هستند که موجب دور شدن، کاهش آسیب و یا از بین بردن آفات گیاهی یا نباتی می‌گردند که به منظور ایجاد سمیت انتخابی در ارگانیسم‌های خاصی طراحی شده‌اند و در مواردی به دلیل ایجاد مسمومیت حاد یا مزمن در انسان و اثر سمی بر بعضی موجودات زنده مورد توجه قرار گرفته‌اند (۴). با این وجود هر چند استفاده از آفت‌کش‌ها بخش مهمی از اقتصاد کشاورزی را تشکیل می‌دهد، لذا در بعضی موارد ممکن است استفاده از آنها محدود گردد اما زمانی که سود یا زیان آنها مورد بررسی قرار می‌گیرد توقف کامل استفاده از آنها بعید به نظر می‌رسد. بر این اساس سالیانه حدود ۲/۵ میلیون تن از آفت‌کش‌ها در جهان مورد استفاده قرار می‌گیرد (۵). آماری که در پاکستان گزارش شده است نشان می‌دهد ۷۰ هزار تن آفت‌کش سالیانه در این کشور با نرخ افزایش سالانه ۱۵-۶ درصد مورد مصرف قرار می‌گیرد که از این میزان فقط ۰/۱ درصد برای مبارزه با آفات و به منظور حفظ محصول است و ۹۹/۹ درصد آن از طریق هوا، خاک و آب باعث ایجاد آلودگی می‌شود (۶). حشره‌کش ایمیداکلوپراید ((Imidaclopride (IMD از دسته نئونیکوتینید با نام تجاری کنفیدور وگاچو (جرم مولکولی ۲۵۵ g/mol و فرمول شیمیایی $C_9H_{10}O_2N_5Cl$) دومین آفت‌کش پرکاربرد در جهان هست که سالانه میزان فروش آن ۷۰۰ میلیون دلار در جهان گزارش شده است (۷). این ماده پودری سفید رنگ و با بوی بسیار کم، نیمه عمر ۴۰ روز و دارای حلالیت ۰/۶ g/L در آب است که می‌تواند با اثر تماسی، گوارشی و عملکرد سیستمیک بر انواع آفات جهت محافظت ۱۴۰ نوع از محصولات کشاورزی همانند چای، پنبه، سیب‌زمینی، توتون، تنباکو، مرکبات و غیره بکار گرفته شود (۷، ۸). طبق آماری در چین در سال ۲۰۱۱ حدود ۱۱/۴ هزار تن از محصولات کشاورزی حاوی این آفت‌کش بودند و سازمان حفظ نباتات ایران میزان مصرف IMD در سال ۱۳۹۴ را برابر با ۵۱۴ ton گزارش داد (۹). همچنین براساس مطالعات مختلفی که توسط سایر محققین صورت گرفته است میزان غلظت این آفت‌کش در منابع آبی کشورهای مختلف بین ۲/۱ تا ۳۶۲۶ ppb اندازه گیری شده است (۱۰-۷).

کاربرد آفت‌کش‌ها در منازل، رستوران‌ها، بیمارستان‌ها، پارک‌ها، کشاورزی و باغ‌های میوه حائز اهمیت است ولی به موازات فواید آنها ممکن است منابع آب سطحی و زیرزمینی به دلیل ورود غلظت بالای آفت‌کش‌ها با چالش مواجه شوند (۱۰). در سال‌های گذشته، آلودگی آب توجه چشمگیری را به خود جلب کرده است و تکنیک‌های آزمایشگاهی مختلفی برای تصفیه فاضلاب به منظور کاهش اثرات زیانبار آن توسعه یافته‌اند. این تکنیک‌ها شامل فرایندهای مختلف اکسیداسیون پیشرفته، جذب، فرایندهای غشایی، کواگولاسیون/ترسیب و فتوکاتالیستی هستند. در دو دهه اخیر فرایند اکسیداسیون فتوکاتالیستی ناهمگن به عنوان یکی از فرایندهای موفق در تخریب آلاینده‌های نوظهور و به تبع آن در اجتناب از تجمع ناخواسته آنها در محیط آبی، گسترش یافته است. در همین راستا، تحقیقات متعددی در جهت ساخت نانو موادی که تحت نور فعال شوند و خاصیت فتوکاتالیستی مناسبی جهت تخریب آلاینده‌های گوناگون نشان دهند، صورت گرفته است (۱۵-۱۱). اکسید منیزیم به دلیل فعالیت سطحی و پتانسیل کاتالیستی بالا یکی از اکسیدهای فلزی قابل کاربرد در فرایندهای فتوکاتالیستی است. نقص حفره اکسیژن در ساختار اکسید منیزیم به افزایش فعالیت کاتالیستی آن در تخریب مواد

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-03]

بسیار کمک می‌کند. بنابراین پتانسیل کاتالیستی این ماده با اصلاح توسط فلزات و غیرفلزات می‌تواند منجر به افزایش نقص سطحی به عنوان حفره اکسیژن شود. نقص‌های اکسیژنی شکل گرفته به عنوان تله برای حامل‌های تحریک شده نوری عمل می‌کنند و سبب کاهش نرخ بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره می‌شوند. از طرفی دیگر به دلیل بالا بودن باند گپ اکسید منیزیم تحریک آن با نور بسیار ضعیف بوده و باید ساختار آن اصلاح گردد تا قدرت فتوکاتالیستی آن افزایش یابد (۱۸-۱۶). در تحقیقات متعدد اکسیدهای فلزی تقویت شده با فلزات و غیرفلزات عملکرد بهتری در مقایسه با اکسیدهای فلزی اصلاح نشده نشان می‌دهند به همین دلیل اکسید منیزیم تقویت شده با غیرفلزات از جمله نیتروژن می‌تواند گزینه جالبی برای تغییر بازه جذبی به سمت فعالیت نوری و ایجاد سطوح انرژی جدید در گاف انرژی آن شود (۲۴-۱۹).

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه رادیکال‌های مختلفی از جمله رادیکال سولفات و رادیکال هیدروکسیل هستند که قابلیت کاربرد در محیط زیست را دارند. رادیکال سولفات یک رادیکال مهم در واکنش‌های تخریبی محسوب می‌گردد. پروکسی‌مونوسولفات به دلیل نیمه عمر بالا (۳۰ ns تا ۴۰)، قدرت اکسیداسیون بالاتر نسبت به رادیکال هیدروکسیل (۲/۵ تا ۳/۱ برابر) و همچنین فعالیت در رنج وسیعی از pH، بعنوان یک اکسیدان قوی جهت تولید رادیکال سولفات محسوب می‌شود که این امر می‌تواند در تجزیه مواد آلی در فرایندهای تلفیقی کارایی بالایی داشته باشد (۲۵، ۲۶).

Sun و همکاران (۲۷) در تحقیقی به مطالعه تخریب فتوکاتالیستی IMD و استامی پراید با کاتالیست هیبریدی نیترید کربن/اسید فسفریک پرداختند. نتایج بیانگر راندمان ۹۰ درصد در زمان ۳۵۰ min، غلظت کاتالیست و آلاینده به ترتیب ۶۰۰ mg/L و ۱۰ بود. Akbari Shorgoli و همکاران (۷) آلاینده IMD را در فرایند فتوکاتالیستی با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تثبیت شده در سیمان در سال ۲۰۱۷ مورد بررسی قرار دادند. راندمان حذف ۲۰ mg/L از سم در زمان ۱۸۰ min با دز کاتالیست ۲۰۰ mg/L برابر ۹۰/۲ درصد تخمین زده شد. در مطالعه‌ای دیگر (۲۸) تخریب کامل ۱۰ mg/L از این آلاینده با دی اکسید تیتانیوم در زمان ۳۳۰ min بدست آمد. لذا هدف این پژوهش تمرکز بر یک فتوکالیست نوین در حذف IMD با تحریک پذیری چشمگیر در زمان کوتاه توسط فرایندهای همزمان نور و پروکسی‌مونوسولفات بود.

مواد و روش‌ها

مواد شیمیایی:

در این مطالعه IMD با درجه خلوص ۹۸ درصد تهیه شد. همچنین مواد شیمیایی مورد استفاده دارای کیفیت با درجه آزمایشگاهی بودند. کاتالیست مورد استفاده اکسید منیزیم اصلاح شده با نیتروژن بوده است.

روش انجام آزمایش:

در این مطالعه، از یک راکتور پیرکس با سطح مقطع دایره با قطر ۱۰ cm و حجم ۵۰ mL استفاده شد. بر روی راکتور، درپوشی از جنس کوارتز و سپس روی آن، سیستم LED شامل دیودهای تابش کننده فرابنفش در طول موج ۳۶۵ nm (SUN LED) بصورت اتصال سری و با آرایش متقارن بر روی صفحه آلومینیومی، قرار گرفت.

قدرت فتوکاتالیستی اکسید منیزیم اصلاح شده جهت حذف IMD تحت نور و پروکسی‌مونوسولفات در راکتور مورد بررسی قرار گرفت. در هر آزمایش نمونه محلول آبی با حل کردن ۰/۰۱ g از آلاینده در ۱ L آب مقطر بدست آمد و سپس آزمایشات متعددی به همراه غلظت‌های مختلف از کاتالیست (۵۰-۳۰۰ mg/L)، پروکسی‌مونوسولفات (۲۵-۱۰۰ mg/L) داخل راکتور به حجم ۲۰ mL و pH طبیعی سم به مدت ۰-۶۰ min قرار گرفت، و بر روی همزن با استفاده از مگنت هم‌زده شد. پس از اتمام مدت زمان واکنش میزان ۵ mL از نمونه توسط فیلتر سرسرنگی با اندازه منافذ ۰/۲ µm فیلتر شده و غلظت باقیمانده آلاینده با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC, Eclipse Plus C18column; 3.5 µm, 4.6 × 100 mm, Agilent) با یک آشکارساز UV در طول موج ۲۷۰ nm اندازه‌گیری شد. فاز متحرک آب و استونیتریل با نسبت حجمی ۴۰:۶۰ و سرعت ۱ mL/min بود. میزان تخریب آلاینده با استفاده از معادله ۱

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-03]

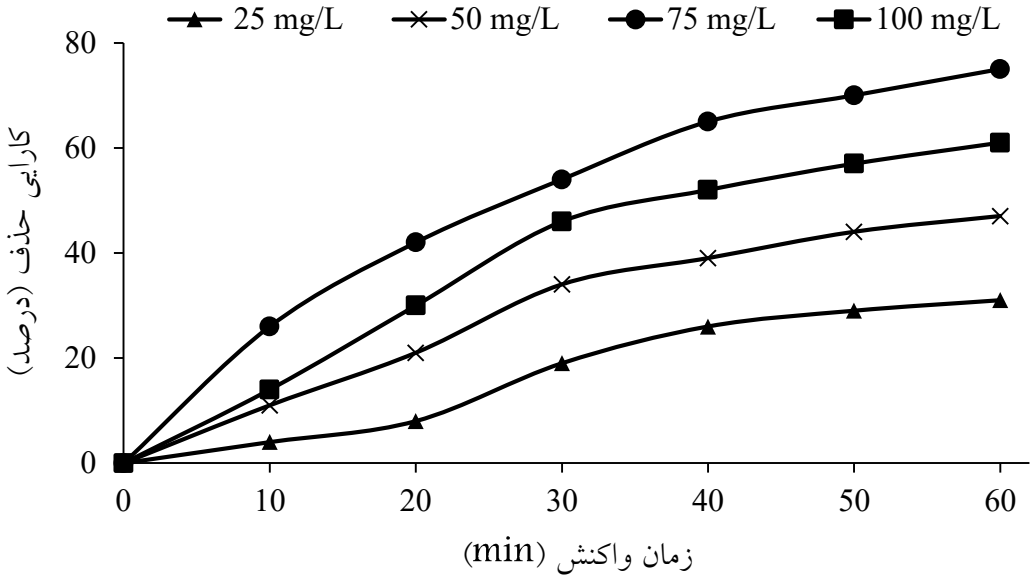
محاسبه و نتایج حاصل با استفاده از نرم افزار Excel به صورت نمودار ترسیم شد.

$$\text{راندمان} = \frac{\text{غلظت اولیه آلاینده} - \text{غلظت نهایی آلاینده}}{\text{غلظت اولیه آلاینده}} \quad (1)$$

همچنین میزان معدنی‌سازی آلاینده با استفاده از دستگاه TOC analyzer در شرایط بهینه مورد ارزیابی قرار گرفت.

یافته‌ها

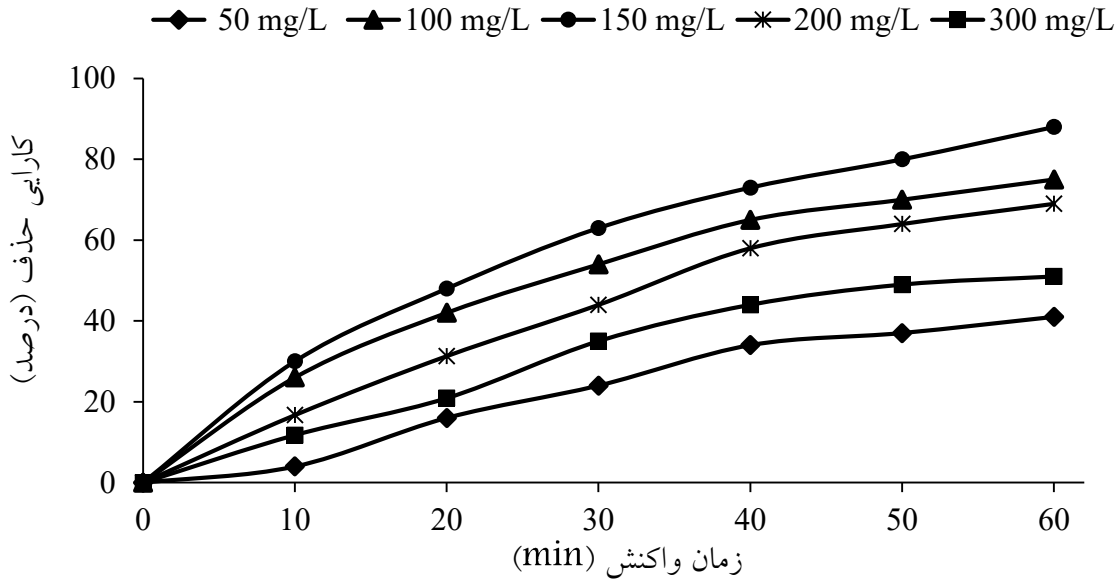
جهت شروع آزمایشات، ابتدا تاثیر غلظت پروکسی‌مونوسولفات در مقادیر ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ mg/L برای حذف ۱۰ mg/L از IMD مورد آنالیز قرار گرفت. در این بخش غلظت کاتالیست برابر ۱۰۰ mg/L و زمان واکنش ۰ تا ۶۰ min در نظر گرفته شدند. طبق نتایج بدست آمده در نمودار ۱ با افزایش غلظت پروکسی‌مونوسولفات از ۲۵ به ۷۵ mg/L، کارایی فرایند به میزان چشمگیری از ۳۱ درصد به ۷۵ درصد طی ۶۰ min افزایش یافت و پس از آن روند نزولی در نمودار مشاهده شد به‌گونه‌ای که راندمان در غلظت ۱۰۰ mg/L به ۶۱ درصد رسید. در این مرحله غلظت ۷۵ mg/L به‌عنوان غلظت بهینه PMS برای ادامه آزمایش‌ها در نظر گرفته شد.



نمودار ۱- تاثیر غلظت‌های مختلف PMS بر حذف IMD در فرایند فعال‌سازی فتوکاتالیزوری PMS (غلظت اولیه آلاینده: ۱۰ mg/L، غلظت کاتالیست: ۱۰۰ mg/L، زمان واکنش: ۰ تا ۶۰ min)

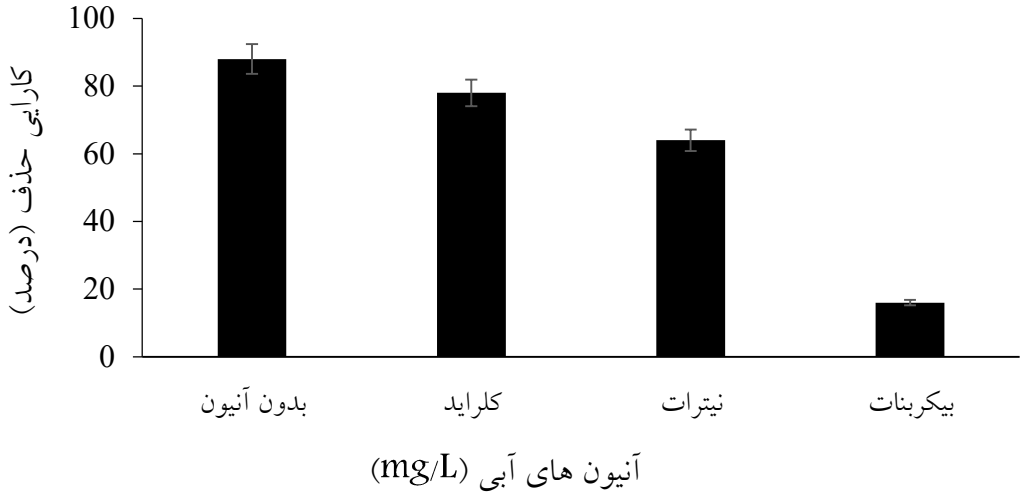
در ادامه آزمایشات، تاثیر دزهای مختلف کاتالیست در مقادیر ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ و ۳۰۰ mg/L بر کارایی فرایند فعال‌سازی فتوکاتالیزوری PMS مورد بررسی قرار گرفت. سایر شرایط آزمایش به صورت غلظت ثابت ۱۰ mg/L از IMD، غلظت پروکسی‌مونوسولفات برابر ۷۵ در زمان ۰ تا ۶۰ min ثابت لحاظ شدند. همان‌گونه که در نمودار ۲ نشان داده شده است، با افزایش غلظت کاتالیست از ۵۰ به ۱۵۰ mg/L روند حذف آلاینده به صورت افزایشی بود و پس از آن کارایی کاهش یافت به گونه‌ای که راندمان حذف IMD از ۸۸ درصد در غلظت کاتالیست ۱۵۰ mg/L به ۵۱ درصد در غلظت ۳۰۰ mg/L کاتالیست رسید. در این مرحله غلظت ۱۵۰ mg/L به عنوان دز بهینه کاتالیست جهت ادامه آزمایشات انتخاب شد.

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-03]



نمودار ۲- تاثیر غلظت‌های مختلف کاتالیست بر حذف IMD در فرایند فعال‌سازی فتوکاتالیزوری PMS (غلظت اولیه آلاینده: ۱۰ mg/L، غلظت PMS: ۷۵ mg/L، زمان واکنش: ۰ تا ۶۰ min)

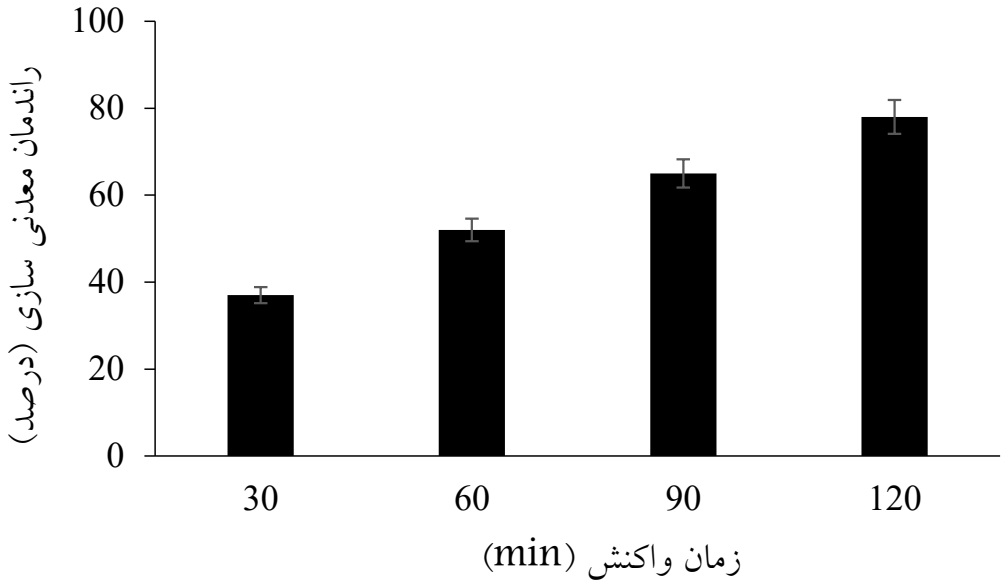
تاثیر آنیون‌های رایج آب از قبیل کلراید، نیترات و بیکربنات بر کارایی حذف IMD در فرایند فتوکاتالیستی مورد آزمایش قرار گرفت. همان طور که در نمودار ۳ مشاهده می‌شود، کارایی فرایند در حضور کلراید، نیترات و بیکربنات برابر ۷۸، ۶۴ و ۱۶ درصد بدست آمد. بر این اساس آنیون بیکربنات بیشترین تاثیر را در کاهش عملکرد سیستم بر عهده داشت.



نمودار ۳- تاثیر آنیون‌های متداول موجود در آب بر حذف IMD در فرایند فعال‌سازی فتوکاتالیزوری PMS (غلظت اولیه آلاینده: ۱۰ mg/L، غلظت PMS: ۷۵ mg/L، غلظت کاتالیست: ۱۵۰ mg/L، دز آنیون: ۱ mM، زمان واکنش: ۶۰ min)

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-03]

جهت تعیین بررسی میزان معدنی‌سازی سم IMD در فرایند فعال‌سازی فتوکاتالیزوری PMS، تغییر غلظت TOC در شرایط بهینه و در زمان‌های مختلف ۳۰ تا ۱۲۰ min مورد بررسی قرار گرفت. نتایج بدست آمده در نمودار ۴ نشان می‌دهد که میزان معدنی‌سازی در زمان ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ min برابر ۳۷، ۵۲، ۶۵ و ۷۸ درصد است.



نمودار ۴- بررسی میزان معدنی‌سازی IMD در فرایند فعال‌سازی فتوکاتالیزوری PMS در زمان‌های مختلف (غلظت اولیه آلاینده: ۱۰ mg/L، غلظت پروکسی‌مونوسولفات: ۷۵ mg/L، دز کاتالیست: ۱۵۰ mg/L)

بحث

در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، نوع و غلظت ماده اکسیدکننده یکی از فاکتورهای موثر در حذف ترکیبات آلی است. نتایج حاصل از این مطالعه نشانگر تاثیر قدرت یونی بر تجزیه آلاینده مدل (حشره کش IMD) بود به گونه‌ای که در غلظت ۷۵ mg/L از PMS حداکثر راندمان در سیستم حاصل شد. آنیون پرسولفات یکی از عامل‌های اکسیداسیون دو الکترونی است که با تولید رادیکال سولفات با قدرت اکسیداسیون و احیاء بالا قابلیت رقابت با رادیکال هیدروکسیل را دارد (۲۱، ۲۹). در اولین مرحله از مراحل تجزیه مواد آلی رادیکال پرسولفات تولید می‌شود که یکی از تاثیرگذارترین عوامل اکسیدکننده در تجزیه ترکیبات آلی به آب، دی اکسید کربن و اسیدهای معدنی است. این رادیکال نه تنها توانایی حمله به ترکیبات آلی را به صورت مستقیم دارد بلکه قادر است به صورت غیرمستقیم با مولکول‌های آب وارد واکنش شده و رادیکال هیدروکسیل تولید نماید که خود عامل مهمی در تجزیه مواد آلی به شمار می‌رود (معادله ۲ و ۳) (۲۱، ۲۶).

$$HSO_5^- \xrightarrow{h\upsilon} HO^\bullet + SO_4^{\bullet-} \quad (۲)$$

$$SO_4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow HO^\bullet + SO_4^{2-} + H^+ \quad (۳)$$

مطابق با نتایج بدست آمده، کاهش راندمان در غلظت‌های بالاتر PMS (۱۰۰ mg/L) را می‌توان به ربوده شدن گونه‌های فعال و تولید رادیکال‌هایی با خصوصیات اکسیدکنندگی کمتر مانند $SO_5^{\bullet-}$ (E_0= 1.1 V) و $HO^\bullet_2$ (E_0= 0.1 V) نسبت داد (معادلات ۱۰-۴) (۳۰). همچنین غلظت‌های بالای PMS می‌تواند جایگاه‌های فعال سطح کاتالیست را اشغال نموده و

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-03]

سرعت واکنش را کمتر نمایند که این امر در نمودار ۱ کاملا مشهود است. Kohantorabi و همکاران در مطالعه‌ای به نتایج مشابه این تحقیق در فرایند همزمان پروکسی‌مونوسولفات و نور جهت حذف آلاینده آلی دست یافتند (۳۱).

$$SO_4^{\bullet-} + SO_4^{\bullet-} \rightarrow S_2O_8^{2-} \quad (۴)$$

$$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \quad (۵)$$

$$HO^{\bullet} + SO_4^{\bullet-} \rightarrow HSO_5^- \quad (۶)$$

$$HSO_5^- + SO_4^{\bullet-} \rightarrow SO_4^{2-} + SO_5^{\bullet-} + H^+ \quad (۷)$$

$$HSO_5^- + SO_4^{\bullet-} + H_2O \rightarrow HO_2^{\bullet} + 2H^+ \quad (۸)$$

$$HO^{\bullet} + HSO_5^- \rightarrow SO_5^{\bullet-} + H_2O \quad (۹)$$

$$HO^{\bullet} + HSO_5^- \rightarrow HO_2^{\bullet} + SO_4^{2-} + H^+ \quad (۱۰)$$

همان‌گونه که در بخش یافته‌ها بیان شد، بالاترین راندمان حذف IMD در غلظت ۱۵۰ mg/L فتوکاتالیست بدست آمد که در ۶۰ min، برابر ۸۸ درصد گزارش شد و سپس با افزایش بیشتر غلظت فتوکاتالیست از حد بهینه، راندمان حذف آلاینده کاهش یافت. این پدیده را می‌توان این‌گونه بیان نمود که در شرایط بهینه حضور جایگاه‌های فعال بر روی سطح کاتالیست سبب تولید گونه‌های فعال رادیکالی (هیدروکسیل و سولفات) و تولید الکترون-حفره می‌شود (معادله ۱۳-۱۱) که این امر می‌تواند فرایند تخریب فتوکاتالیستی آلاینده را سرعت بخشد. به بیان دیگر اثر هم‌افزایی بین کاتالیست N-MgO و پروکسی مونوسولفات سبب فعال‌سازی PMS تحت تابش نور شده و انتظار می‌رود طبق معادله ۱۳ رادیکال سولفات بیشتری در سیستم تولید شود و سبب ارتقای کارایی فرایند از غلظت ۵۰ تا ۱۵۰ mg/L گردد (۳۲).

$$N, MgO \xrightarrow{h\upsilon} e^- + h^+ \quad (۱۱)$$

$$h^+ + H_2O \rightarrow HO^{\bullet} + H^+ \quad (۱۲)$$

$$HSO_5^- + e^- \rightarrow HO^- + SO_4^{\bullet-} \quad (۱۳)$$

براساس نتایج حاصل از نمودار ۲ با افزایش غلظت کاتالیست از حد بهینه میزان کارایی فرایند کاهش یافت. لازم به توضیح است که در واکنش‌های فتوکاتالیستی، همواره باید تماس یکنواخت نور با سطح فتوکاتالیست برقرار باشد. غلظت بالای فتوکاتالیست منجر به ایجاد کدورت در محلول و تجمع ذرات فتوکاتالیست روی همدیگر شده و سطح موثر کاتالیست را کاهش داده و از این طریق سرعت واکنش کم می‌شود. همچنین، غلظت بالای فتوکاتالیست به غالب شدن مکانیسم جذب در سیستم منجر می‌گردد. از سویی دیگر در غلظت‌های بالای فتوکاتالیست میزان مصرف اکسیدانت پروکسی‌مونوسولفات بیش از حد معمول هست که این روند سبب کاهش تولید میزان رادیکال سولفات در طول فرایند می‌شود (۱۶، ۳۱). در مطالعات گذشته جهت حذف IMD فتوکاتالیست‌های متعددی مورد بررسی قرار گرفتند که در مطالعه‌ای، Akbari Shorgoli و همکاران در سال ۲۰۱۷ (۷) با استفاده از غلظت ۲۰۰ mg/L فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم در زمان ۱۸۰ min موفق به حذف ۹۰/۲ درصدی IMD شدند که در مقایسه‌ای می‌توان عملکرد بهتر کاتالیست تهیه شده در تحقیق حاضر را مشاهده نمود. همچنین در رابطه با نقش دوپانت نیتروژن باید ذکر شود که اکسید منیزیم به دلیل باندگپ عریض (۷/۸ eV) میزان فعالیت کمی در حضور نور دارد لذا نتایج این مطالعه بیانگر فتوکاتالیست شدن اکسید منیزیم اصلاح شده بود. تاثیر اتم‌های نیتروژن در این فرایند را می‌توان اینگونه توصیف نمود که اتم‌های نیتروژن به لحاظ تناسب اندازه می‌توانند به‌سادگی جانشین اتم‌های اکسیژن در ساختار اکسید منیزیم شده و سبب کاهش باندگپ و افزایش فعالیت کاتالیست در حضور نور گردند (۱۸). به بیان دیگر خاصیت الکترونگاتیوی بالای نیتروژن نسبت به اکسید منیزیم

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-03]

باعث شده است که کاتالیست ساخته شده نهایی به سادگی گونه‌های با بار منفی PMS را جذب نماید و سبب افزایش نرخ بیشتر الکترون‌های تولیدی از سطح کاتالیست به اکسیدانت گردد و متعاقبا میزان فعال‌سازی افزایش یابد (۳۱).

در مطالعات متعددی افزایش چشمگیر فعالیت نوری اکسید تیتانیوم و اکسید روی با استفاده از نافلز نیتروژن بعنوان دوپانت گزارش شده است (۱۹، ۳۳) که در این مطالعه نیز نتایج مشابهی بدست آمد.

وجود آنیون‌های متداول در محیط واکنش می‌تواند بعنوان یک پارامتر اثرگذار بر فرایند عمل کند به‌خصوص در فرایندهایی بر پایه زنجیره‌های رادیکالی و فرایندهایی که در آنها از پرتوی الکترومغناطیسی استفاده می‌شود (۲۱). براساس نتایج بدست‌آمده، بیکربنات بیشترین تاثیر را بر کاهش عملکرد فرایند داشت به گونه‌ای که راندمان از ۸۸ درصد (بدون آنیون) به ۱۶ درصد رسید. آنیون بیکربنات می‌تواند به عنوان یک ربایندە گونه‌های فعال رادیکالی (معادله ۱۶-۱۴) در محیط واکنش عمل نماید و سبب تولید گونه‌هایی با قدرت پتانسیل اکسیداسیون و احیای کمتری مانند رادیکال‌های کربنات و بیکربنات (۱/۷ eV) شود (۳۳، ۳۴). Kan و همکاران (۳۵) در حذف IMD با استفاده از نانوذرات نقره به نتایج مشابه این تحقیق دست یافتند.

$$HCO_3^- + HO^\bullet \rightarrow H_2O + CO_3^{\bullet-} \quad (۱۴)$$

$$HCO_3^- + SO_4^{\bullet-} \rightarrow SO_4^{2-} + HCO_3^{\bullet-} \quad (۱۵)$$

$$HCO_3^- + h^+ \rightarrow H_2O + CO_3^{\bullet-} \quad (۱۶)$$

بازده سیستم در حضور آنیون‌های نیترات از ۸۸ درصد به ۶۴ درصد کاهش یافت. نیترات نیز از طریق جذب نور خصوصا در ناحیه UV بر فرایندهای فتواکسیداسیون و فتوکاتالیز می‌تواند تاثیرگذار باشد. با افزودن یون‌های نیترات به محیط واکنش گونه‌هایی همانند $NO_3^\bullet$ (۲/۳ V) و $NO_2^\bullet$ (۱/۰۳ V) تولید شده که پتانسیل اکسیداسیون و احیای کمتری نسبت به رادیکال‌های سولفات و هیدروکسیل دارند که همین امر سبب کاهش تخریب IMD می‌گردد (معادله ۱۷ و ۱۸) (۳۴).

$$NO_3^- + ROS \rightarrow NO_3^\bullet + OH^-/SO_4^{2-} \quad (۱۷)$$

$$NO_3^\bullet + H_2O + e^- \rightarrow NO_2^\bullet + 2OH^- \quad (۱۸)$$

کاهش اندک در میزان کارایی سیستم توسط آنیون کلر (از ۸۸ به ۷۸ درصد) را می‌توان به واکنش بین یون کلر و پرسولفات نسبت داد که تولید HOCl و Cl_2 (معادله ۱۹ و ۲۰) با پتانسیل اکسیداسیون و احیای کمتری در مقایسه با رادیکال سولفات می‌نماید (۲۱).

$$HSO_5^- + Cl^- \rightarrow SO_4^{2-} + HOCl \quad (۱۹)$$

$$HSO_5^- + 2Cl^- + H^+ \rightarrow SO_4^{2-} + Cl_2 + H_2O \quad (۲۰)$$

از جمله محدودیت‌های این مطالعه می‌توان به دلیل شرایط مرتبط با کرونا عدم دسترسی به نمونه واقعی جهت انجام آزمایشات، بررسی نحوه تاثیر آنیون‌های متداول در محیط‌های آبی و امکان آنالیزهای خاص همانند EPR جهت تعیین گونه‌های رادیکالی فعال در طی فرایند اشاره نمود.

از جنبه زیست محیطی علاوه بر تجزیه آلاینده هدف، بررسی میزان معدنی‌سازی و بررسی محصولات حدواسط، نتیجه جامع‌تری را بیان کرده و کارایی موفقیت آمیز فرایند را در اکسیداسیون مواد آلی ارائه می‌دهد. در نمودار ۴ راندمان حذف TOC در شرایط بهینه برابر با ۵۲ درصد در زمان ۶۰ min بود. بدیهی است که سرعت حذف TOC در مقایسه با تجزیه IMD بسیار پایین‌تر بوده که به دلیل تشکیل ساختارهای مولکولی مقاوم‌تر و ترکیبات خطی یا آلیفاتیک است, که تجزیه آنها بسیار دشوارتر از ترکیب هدف است (۱۳) که در زمان‌های بالاتر راندمان معدنی‌سازی افزایش یافت و این امر نشانگر تولید ترکیبات ساده‌تر و کم خطرتر در فرایند است.

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-03]

نتیجه‌گیری

در این مطالعه فتوکاتالیست تهیه شده اکسید منیزیم/ نیتروژن با اندازه ۲۳ nm و به شکل ورقه‌ای عملکرد موثری در حذف IMD در حضور همزمان نور و اکسیدانت پروکسی‌مونوسولفات داشت. نتایج حاصل از مطالعه در شرایط بهینه غلظت کاتالیست برابر ۱۵۰ mg/L، غلظت پروکسی‌مونوسولفات ۷۵ mg/L و در زمان واکنش ۶۰ min میزان تجزیه و معدنی‌سازی IMD را به ترتیب برابر ۸۸ و ۵۲ درصد تخمین زد به‌گونه‌ای که جهت معدنی‌سازی بالاتر صرف زمان بیشتری مورد نیاز است. همچنین بیکربنات در مقایسه با دیگر آنیون‌های موجود در محیط واکنش توانست نقش قابل توجهی در کاهش کارایی فرایند داشته باشد.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. کد اخلاق مقاله IR.MODARES.REC.1398.201 است.

تشکر و قدردانی

این مقاله حاصل (بخشی از) پایان نامه با عنوان "مطالعه عملکرد فرآیند فتوکاتالیزوری با نانوذرات MgO اصلاح شده‌ی مغناطیسی و نور مرئی در حذف سم IMD از آب آلوده" در مقطع دکترا (در سال ۱۳۹۸ و کد ۸۱۸۷۴-med) است که با حمایت دانشگاه تربیت مدرس اجرا شده است. همچنین از مرکز مطالعات و همکاری‌های علمی بین‌المللی (CISSC)، وزارت علوم، تحقیقات و فناوری، ایران، به خاطر حمایت مالی از این مطالعه با شماره طرح ۹۹۰۳۷۹، قدردانی می‌شود.

References

1. Balighian A, Ataabadi M. Hexavalent chromium removal from a simulated wastewater using Fe(II) modified bentonite. Iranian Journal of Health and Environment. 2020;13(2):319-34 (in Persian).

2. Magi E, Di Carro M, Mirasole C, Benedetti B. Combining passive sampling and tandem mass spectrometry for the determination of pharmaceuticals and other emerging pollutants in drinking water. Microchemical Journal. 2018;136:56-60.

3. Fatta-Kassinos D, Meric S, Nikolaou A. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. Analytical and Bioanalytical Chemistry. 2011;399(1):251-75.

4. Plakas KV, Karabelas AJ. Removal of pesticides from water by NF and RO membranes—A review. Desalination. 2012;287:255-65.

5. Kanwal M, Tariq SR, Chotana GA. Photocatalytic degradation of imidacloprid by Ag-ZnO composite. Environmental Science and Pollution Research. 2018;25(27):27307-20.

6. Sarbaz S, Moraveg GH, Heydarzade MR, Sirjani A. Influence of host plant resistance on the efficacy of imidacloprid toxin against whiteboard growth stages of cotton. 20th Iranian Plant Protection Congress; 2012; Shiraz (in Persian).

7. Akbari Shorgoli A, Shokri M. Photocatalytic degradation of imidacloprid pesticide in aqueous solution by TiO2 nanoparticles immobilized on the glass plate. Chemical Engineering Communications. 2017;204(9):1061-69.

8. Meng P, Heng H, Sun Y, Liu X. In situ polymerization synthesis of Z-scheme tungsten trioxide/polyimide photocatalyst with enhanced visible-light photocatalytic activity. Applied Surface Science. 2018;428:1130-40.

9. Liu X, Wu X, Long Z, Zhang C, Ma Y, Hao X, et al. Photodegradation of imidacloprid in aqueous solution by the metal-free catalyst graphitic carbon nitride using an energy-saving lamp. Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2015;63(19):4754-60.

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-03]

Engineering. 2019;17(9).

18. Akbari S, Moussavi G, Giannakis S. Efficient photocatalytic degradation of ciprofloxacin under UVA-LED, using S, N-doped MgO nanoparticles: synthesis, parametrization and mechanistic interpretation. Journal of Molecular Liquids. 2021;324:114831.

19. Maeda M, Watanabe T. Visible light photocatalysis of nitrogen-doped titanium oxide films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. Journal of the Electrochemical Society. 2006;153(3):C186-C89.

20. Heng H, Gan Q, Meng P, Liu X. H3PW12O40/TiO2–In2O3: a visible light driven type-II heterojunction photocatalyst for the photocatalytic degradation of imidacloprid. RSC Advances. 2016;6(77):73301-307.

21. Golshan M, Kakavandi B, Ahmadi M, Azizi M. Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by TiO2 anchored on cupper ferrite (TiO2@ CuFe2O4) into 2, 4-D degradation: Process feasibility, mechanism and pathway. Journal of Hazardous Materials. 2018;359:325-37.

22. Tang J, Huang X, Huang X, Xiang L, Wang Q. Photocatalytic degradation of imidacloprid in aqueous suspension of TiO2 supported on H-ZSM-5. Environmental Earth Sciences. 2012;66(2):441-45.

23. Chong BM, Azman NHN, Mohd Abdah MAA, Sulaiman Y. Supercapacitive performance of N-doped graphene/Mn3O4/Fe3O4 as an electrode material. Applied Sciences. 2019;9(6):1040.

24. Guo F, Jiang X, Li X, Jia X, Liang S, Qian L. Synthesis of MgO/Fe3O4 nanoparticles embedded activated carbon from biomass for high-efficient adsorption of malachite green. Materials Chemistry and Physics. 2020;240:122240.

25. Shokohi R, Shabanloo A, Zamani F. valuation of efficiency of persulfate activated with heat in 2,4-dinitrophenol degradation from aqueous solution by central composite design method. Iranian Journal of Health and Environment. 2017;10(2):187-98 (in Persian).

10. van Gestel CAM, De Lima E Silva C, Lam T, Koekkoek JC, Lamoree MH, Verweij RA. Multigeneration toxicity of imidacloprid and thiacloprid to Folsomia candida. Ecotoxicology. 2017;26(3):320-28.

11. Moussavi G, Rashidi R, Khavanin A. The efficacy of GAC/MgO composite for destructive adsorption of benzene from waste air stream. Chemical Engineering Journal. 2013;228:741-47.

12. Rashidi R, Moussavi G, Khavanin A, Ghaderpoori A. The efficacy of the ozonation process in the presence of activated carbon impregnated with magnesium oxide in the removal of benzene from the air stream. International Journal of Environmental Science and Technology. 2019;16(12):8023-30.

13. Asgari GH, Feradmal J, Poormohammadi A, Sadrnourmohamadi M, Akbari S. Taguchi optimization for the removal of high concentrations of phenol from saline wastewater using electro-Fenton process. Desalination and Water Treatment.2016;57:27331-38.

14. Shokoohi R , Almasi H, Sedighi M, Daraee Z, Akbari S. Application of a moving bed biofilm reactor in removal of ciprofloxacin from real hospital effluent: Effect of operational conditions. Avicenna Journal Environmental Health Engineering. 2017;4(2):1-5.

15. Yu X, Zhang J, Zhang J, Niu J, Zhao J, Wei Y, et al. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using Zn-doped Cu2O particles: analysis of degradation pathways and intermediates. Chemical Engineering Journal. 2019;374:316-27.

16. Moradi M, Moussavi G, Yaghmaeian K, Yazdanbakhsh A, Srivastava V, Sillanpää M. Synthesis of novel Ag-doped S-MgO nanosphere as an efficient UVA/LED-activated photocatalyst for non-radical oxidation of diclofenac: catalyst preparation and characterization and photocatalytic mechanistic evaluation. Applied Catalysis B: Environmental. 2020;260:118128.

17. Ahmadifard T, Heydari R, Tarrahi MJ, Khorramabadi GS. Photocatalytic degradation of diazinon in aqueous solutions using immobilized MgO nanoparticles on concrete. International Journal of Chemical Reactor

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-03]

26. Akbari S, Ghanbari F, Moradi M. Bisphenol A degradation in aqueous solutions by electrogenerated ferrous ion activated ozone, hydrogen peroxide and persulfate: applying low current density for oxidation mechanism. Chemical Engineering Journal. 2016;294:298-307.

27. Sun Y, Meng P, Liu X. Self-assembly of tungstophosphoric acid/acidified carbon nitride hybrids with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity for the degradation of imidacloprid and acetamiprid. Applied Surface Science. 2018;456:259-69.

28. Joice JAI, Kalaivani S, Divya R, Rajesh Kannan E, Sivakumar T. Synthesis, characterization and catalytic activities of titania based nanocatalysts for the degradation of carcinogenic Imidacloprid. Transactions of the Indian Ceramic Society. 2011;70(3):109-14.

29. Somanathan T, Krishna VM, Saravanan V, Kumar R, Kumar R. MgO nanoparticles for effective uptake and release of doxorubicin drug: pH sensitive controlled drug release. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. 2016;16(9):9421-31.

30. Guo F, Jiang X, Li X, Jia X, Liang S, Qian L. Synthesis of MgO/Fe3O4 nanoparticles embedded activated carbon from biomass for high-efficient adsorption of malachite green. Materials Chemistry and Physics. 2020;240:122240.

31. Kohantorabi M, Moussavi G, Giannakis S. A review of the innovations in metal-and carbon-based catalysts explored for heterogeneous peroxymonosulfate (PMS) activation, with focus on radical vs. non-radical degradation pathways of organic contaminants. Chemical Engineering Journal. 2020:127957.

32. Kohantorabi M, Moussavi G, Oulego P, Giannakis S. Radical-based degradation of sulfamethoxazole via UVA/PMS-assisted photocatalysis, driven by magnetically separable Fe3O4@ CeO2@ BiOI nanospheres. Separation and Purification Technology. 2021;267:118665.

33. Chen L-C, Tu Y-J, Wang Y-S, Kan R-S, Huang C-M. Characterization and photoreactivity of N-, S-, and C-doped ZnO under UV and visible light illumination. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2008;199(2-3):170-78.

34. Duan P, Ma T, Yue Y, Li Y, Zhang X, Shang Y, et al. Fe/Mn nanoparticles encapsulated in nitrogen-doped carbon nanotubes as a peroxymonosulfate activator for acetamiprid degradation. Environmental Science: Nano. 2019;6(6):1799-811.

35. Kan Q, Lu K, Dong S, Shen D, Huang Q, Tong Y, et al. Transformation and removal of imidacloprid mediated by silver ferrite nanoparticle facilitated peroxymonosulfate activation in water: Reaction rates, products, and pathways. Environmental Pollution. 2020;267:115438.

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-03]

Available online: https://ijhe.tums.ac.ir

Orginal Article

Removal of imidacloprid insecticide in the photocatalytic activation of proxymonosulfate with modified magnesium oxide as catalyst using ultraviolet A

Somaye Akbari[1], Gholamreza Moussavi[1,*], Stefanos Giannakis[2]

1- Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran
2- Department of Civil Engineering, Polytechnic University of Madrid, Madrid, Spain

ARTICLE INFORMATION:

Received: 05 December 2022
Revised: 19 February 2022
Accepted: 22 February 2022
Published: 12 March 2022

Keywords: Photocatalyst, Magnesium oxide, Peroxymonosulfate, Imidacloprid

ABSTRACT

Background and Objective: Imidacloprid, a neonicotinide plant toxin, is used as an insecticide in agriculture. Due to its high degradation resistance and water solubility it is of highly concerns. Therefore, the aim of this study was to investigate the degradation of imidacloprid by modified magnesium oxide catalyst under irradiation of light and peroxymonosulfate.

Materials and Methods: In this study, modification of magnesium oxide with nitrogen was made by sol-gel method and then iron oxide nanoparticles was used as a magnetic source. Operational parameters were catalyst loading, peroxymonosulfate concentration, reaction time and common anions (nitrate, bicarbonate and chloride). Residual concentration of contaminant was measured by high performance liquid chromatography (HPLC) and mineralization rate was evaluated by measuring TOC.

Results: The results of the study showed that the photocatalytic degradation of the pollutant in the optimal condition was as following: catalyst concentration= 150 mg/L, peroxymonosulfate = 75 mg/L and reaction time= 60 min was 88%. Moreover, at optimum condition, the rate of mineralization was obtained 52%. Results comparison for prepared catalyst under light and dark condition indicated that the as-made catalyst is photocatalytic.

Conclusion: The as-prepared catalyst can be activated as a photocatalyst under LED light and proxymonosulfate for removal of organic pollutants.

***Corresponding Author:**

moussavi@modares.ac.ir

Please cite this article as: Akbari S, Moussavi Gh, Giannakis S. Removal of imidacloprid insecticide in the photocatalytic activation of proxymonosulfate with modified magnesium oxide as catalyst using ultraviolet A. Iranian Journal of Health and Environment. 2022;14(4):683-94.

Copyright © 2022 Iranian Association of Environmental Health, and Tehran University of Medical Sciences. Published by Tehran University of Medical Sciences. This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/). Noncommercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.

[Downloaded from ijhe.tums.ac.ir on 2026-11-03]