

Efficiency of Electrochemical Process in Removal of Imidacloprid from Aqueous Solutions: Effect of Type and Arrangement of Electrodes

Khadijeh Yari¹,
Alireza Rahmani²,
Ghorban Asgari³,
Mostafa Leili⁴

¹ MSc in Environmental Health Engineering, School of Public Health, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

² Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Research Center for Health Sciences, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

³ Associate Professor, Social Determinants of Health Research Center, Department of Environmental Health Engineering, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

⁴ Associate Professor, Research Center for Health Sciences, Department of Environmental Health Engineering, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran

(Received April 9, 2017 Accepted August 1, 2017)

Abstract

Background and purpose: Imidacloprid (IM) is a systemic insecticide that is widely used to control a large number of pests in agriculture. It has toxic effects, therefore, it should be removed using appropriate methods. The aim of this study was to evaluate the efficiency of electrochemical degradation process to remove IM from aqueous solutions.

Materials and methods: In this experiment, a glass reactor and different combinations of electrodes were used to assess process efficiency in batch mode. The effects of various parameters were studied to determine the optimum conditions. We used the combinations of lead and stainless steel electrodes as the anode and the cathode, respectively. Then, under optimum conditions, the efficiencies of other electrodes including copper, iron, aluminum, steel and graphite in removal of IM were simply compared.

Results: The analysis showed that in the optimal conditions, the maximum removal efficiency of IM and COD were 97.2% and 88.57%, respectively. The data followed the pseudo first order reaction kinetics model. Among the electrodes investigated, lead followed by copper, iron, stainless steel, graphite, and aluminum showed the highest efficiency. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis showed that due to IM degradation, the functional groups have been changed, and the results of GC/MS analysis confirmed the degradation of the compound to the final products.

Conclusion: The results indicated that electrochemical process is an effective process in Imidacloprid removal which could remove $\approx 97\%$ of IM.

Keywords: electrochemical degradation, imidacloprid, graphite, aluminum and copper electrodes

بررسی کارایی فرایند الکتروشیمیایی در حذف سم ایمیداکلوپرید از محلول‌های آبی: تأثیر نوع و نحوه آرایش الکترودها

خدیجه یاری^۱

علیرضا رحمانی^۲

قربان عسگری^۳

مصطفی لیلی^۴

چکیده

سابقه و هدف: ایمیداکلوپرید، یک حشره کش سیستمیک بوده که به طور گسترده جهت کنترل تعداد زیادی از آفات در کشاورزی به کار می‌رود. بنابراین با توجه به اثرات سمی آن، لازم است با روش‌های مناسبی آن را حذف نمود. هدف این مطالعه، ارزیابی کارایی فرایند تجزیه‌ی الکتروشیمیایی در حذف سم ایمیداکلوپرید از محلول‌های آبی می‌باشد.

مواد و روش‌ها: از یک راکتور شیشه‌ای و ترکیب‌های مختلفی از الکترودها برای انجام آزمایشات ناپیوسته جهت بررسی کارایی فرایند استفاده شد. تأثیر پارامترهای مختلف جهت تعیین شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. برای انجام این کار به ترتیب از الکترودهای سرب و استیل ضد زنگ به عنوان آند و کاتد استفاده شد. در ادامه و تحت شرایط بهینه‌ی تعیین شده، کارایی الکترودهای مختلف شامل مس، آهن، آلومینیوم، استیل و گرافیت در حذف سم با هم مقایسه ساده شدند.

یافته‌ها: آنالیزها نشان داد که تحت شرایط بهینه، کارایی روش در حذف ایمیداکلوپرید و COD به ترتیب برابر ۹۷/۲ درصد و ۸۸/۵۷ درصد می‌باشد. داده‌های سینتیکی تبعیت آن از واکنش درجه اول کاذب را نشان داد. در بین الکترودهای بررسی شده نیز بعد از سرب، به ترتیب الکترودهای مس، آهن، استیل، گرافیت و آلومینیوم بیشترین کارایی را نشان دادند. آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) نشان داد که بر اثر تجزیه‌ی سم، گروه‌های عاملی دچار تغییر می‌شود. هم‌چنین نتایج آنالیز GC/MS تجزیه شدن ترکیب را به محصولات پایانی تأیید کرد.

استنتاج: نتایج حاصل از این تحقیق نشان داد فرایند الکتروشیمیایی، یک فرایند مؤثر در حذف حشره کش ایمیداکلوپرید بوده که تحت شرایط بهینه آزمایشگاهی می‌تواند حدود ۹۷ درصد کارایی در حذف داشته باشد.

واژه‌های کلیدی: تجزیه‌ی الکتروشیمیایی، ایمیداکلوپرید، الکترودهای گرافیت، آلومینیوم، مس

مقدمه

تولید می‌گردد که به صورت گسترده در کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرند (۲). بعد از سم پاشی، باقیمانده‌ی سموم می‌تواند وارد محیط زیست و منابع آب‌های سطحی و زیرزمینی شده و صدمات جبران ناپذیری به اکوسیستم‌ها وارد نماید (۲). تعریفی که

استفاده از سموم مختلف جهت مبارزه با آفات، دارای تاریخچه‌ای بسیار طولانی است، به طوری که در چین و روم باستان از ترکیبات شیمیایی در مبارزه با آفات مختلف استفاده شده است (۱). امروزه بیش از ۸۰۰ نوع از سموم کشاورزی از جمله آفت‌کش‌های مختلف

Email: mostafa.leili@gmail.com

مؤلف مسئول: مصطفی لیلی - همدان: دانشگاه علوم پزشکی همدان، دانشکده بهداشت، گروه مهندسی بهداشت محیط

۱. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۲. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۳. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات اجتماعی مؤثر بر سلامت، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

۴. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم بهداشتی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱/۲۰ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۳۹۶/۳/۱۴ تاریخ تصویب: ۱۳۹۶/۵/۱۰

استاندارد حفاظت محیط آب‌های شیرین و آب‌های دریائی به ترتیب برابر $0.23 \mu\text{g/L}$ و $0.65 \mu\text{g/L}$ تعیین شده است (۱۰).

طبق مطالعات مختلف، ایمیداکلوپرید همانند نیکوتین عمل می‌کند، بدین صورت که باعث فلج شدن و نهایتاً مرگ حشره می‌گردد (۶). در واقع این سم به عنوان بازدارنده گیرنده‌های استیل کولین نیکوتینیک در سیستم عصبی عمل کرده و به طور مؤثری با بلوکه کردن سیگنال‌های ایجاد شده، باعث اختلال در فعالیت طبیعی عصب می‌شود (۱۴). در پستانداران، اثرات اولیه تماس دهانی در دوز حاد شامل سرگیجه، بی‌حسی، مشکلات تنفسی و حرکتی، کندی رشد و... است. تماس با دوزهای بالاتر باعث ایجاد اثرات وخیم تر در تیموس، مغز استخوان و پانکراس و نیز اثرات هماتولوژیکی و قلبی می‌شود. اثرات اولیه طولانی مدت آن شامل تأثیر روی کبد، تیروئید و کاهش وزن است (۱۴). مسمومیت با غلظت‌های کم این ماده در مدت زمان طولانی می‌تواند علائمی شامل بی‌حسی، مشکلات تنفسی، عدم تعادل و مشکلات عصبی را ایجاد نماید (۱۵). بنابراین با توجه به کاربرد گسترده‌ی این آفت کش و اثرات سمی ذکر شده، لازم است با روش‌های مناسبی این قبیل آلاینده‌ها را تصفیه نمود.

روش‌های متداول تصفیه‌ی فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی هر کدام مزایا و معایبی دارند. به عنوان مثال در فرآیند جذب، فقط انتقال آلاینده از یک فاز به فاز دیگر بدون حذف واقعی آلاینده اتفاق می‌افتد. در مورد روش‌های تصفیه‌ی بیولوژیکی نیز، به خصوص ترکیباتی که دارای ساختار حلقوی هستند، مقاوم به تجزیه‌ی بیولوژیکی بوده یا به سختی شکسته و تجزیه می‌شوند (۱۶)، یا سرعت انجام این فرایندها کم بوده و نیز دفع لجن آن هم مشکل است (۲). از جمله روش‌های خوش‌آئیه در تصفیه‌ی مواد زائد سخت تجزیه شونده

آزانس حفاظت از محیط زیست آمریکا از آفت کش ارائه داده است بدین صورت است که آفت کش ماده یا مخلوطی از مواد است که به منظور پیشگیری، نابودی، دفع یا کاهش هر گونه آفت به کار می‌رود (۳).

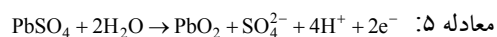
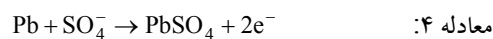
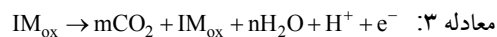
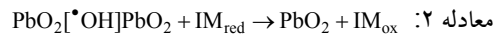
ایمیداکلوپرید (۱- (۶ کلرو ۳ پری دی متیل ۱) -N- نیترومیدازولین ۲- لیسدنامین) از گروه ان- نیتروگوئیدها (۴)، یک حشره کش سیستمیک بوده که به طور گسترده جهت کنترل تعداد زیادی از آفات در کشاورزی (بیش از ۱۴۰ نوع محصول کشاورزی) به کار می‌رود (۵، ۸). میزان کاربرد آن از 0.3 تا 0.5 کیلوگرم بر هکتار متفاوت است (۹، ۱۰). این ترکیب در آب بسیار محلول بوده و تقریباً غیر فرار است (۶). LD_{50} استنشاقی این سم 0.05 mg/L به صورت آئروسول و $50-500 \text{ mg/kg}$ گوارشی آن در گروه سمیت متوسط (۵۰-۵۰۰) قرار دارد (۱۱). برخی ویژگی‌های دیگر این سم در جدول شماره ۱ ارائه شده است. آزانس حفاظت محیط زیست آمریکا (EPA) غلظت محیطی ایمیداکلوپرید را به ترتیب برای آب‌های سطحی در تماس حاد $36/04 \text{ ppb}$ ، تماس مزمن $24/17 \text{ ppb}$ و برای آب‌های زیرزمینی چه تماس حاد و چه تماس مزمن برابر $2/09 \text{ ppb}$ برآورد کرده است (۱۲).

جدول شماره ۱: ویژگی‌های سم ایمیداکلوپرید (۱۰)

ویژگی	مقدار	واحد
غلظت آبی تخمین زده شده	تماس حاد منابع آبی	$36/04 \mu\text{g/L}$
	تماس مزمن منابع آبی	$17/24 \mu\text{g/L}$
فتولیز مایع DT_{50}	با نور شبه سازی شده خورشید، 30°C $d \text{ H}_2\text{O}, \lambda: 290\text{-nm}, 24^\circ\text{C}$	۳
هیدرولیز DT_{50}	$d \text{ H}_2\text{O}, \lambda: 28\text{-nm}, 24^\circ\text{C}$ $\text{pH}: 4.7, 7.7, 9.9, 26^\circ\text{C}$ $\text{pH}: 3.5, 7, 20^\circ\text{C}$	$1/2$ 0.7 168 90
LC ₅₀ گوارشی	در سمیت متوسط	$50-500 \text{ mg/kg}$
LD ₅₀ استنشاقی	به صورت آئروسول	0.05 mg/L

نیمه عمر ایمیداکلوپرید در خاک دارای پوشش گیاهی و بدون پوشش گیاهی به ترتیب ۱۲۹-۴۲ و ۱۸۰ روز است (۹). برای ایمیداکلوپرید استاندارد در کشور وجود ندارد، ولی در هلند برای حفاظت از آب شرب مقدار استاندارد آن برابر $0.1 \mu\text{g/L}$ (۱۳) و در کانادا

در این معادلات IM_{red} و IM_{ox} به ترتیب ایمیداکلوپرید احیا شده یا اولیه و ایمیداکلوپرید اکسید شده می‌باشد. لازم به ذکر است که PbO_2 در هنگام آماده‌سازی الکتروود مطابق واکنش‌های زیر تشکیل می‌شود:



با توجه به بررسی متون، تاکنون مطالعه‌ی مشابهی در زمینه‌ی کاربرد فرایند اکسیداسیون الکتروشیمیایی جهت حذف حشره کش ایمیداکلوپرید از محلول‌های آبی انجام نشده است. لذا این مطالعه با هدف حذف ایمیداکلوپرید از محلول‌های آبی با استفاده از فرایند الکتروشیمیایی انجام گرفت. سینتیک فرایند و تأثیر پارامترهای مختلف بر کارایی روش مورد بررسی قرار گرفته و کارایی الکترودهای مختلف از فاضلاب سنتتیک در مقیاس آزمایشگاهی نیز مورد مطالعه قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

راکتور و شرایط آزمایش

مطالعه‌ی حاضر یک مطالعه‌ی تجربی است که در یک راکتور با جریان منقطع در آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی همدان به انجام رسید. ماده‌ی مورد بررسی، حشره کش

مانند ایمیداکلوپرید، استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی می‌باشد (۷). روش‌های الکتروشیمیایی (الکترولیز و الکتروکواگولاسیون) به طور موفقیت‌آمیزی در تصفیه‌ی فاضلاب‌های خانگی، نساجی، چرم‌سازی، شیرابه‌ی لندفیل و ... به کار رفته‌اند (۱۹، ۱۷). از دیگر مزایای تصفیه‌ی الکتروشیمیایی، تنوع فرایند، کنترل راحت فرایند و هزینه‌ی کم تجهیزات مورد نیاز است (۲۰). هم‌چنین این روش‌ها به سادگی با سایر روش‌ها می‌توانند به صورت ترکیبی مورد استفاده قرار بگیرند (۲۱). روش‌های الکتروشیمیایی جزء فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) بوده و شامل تمام فرآیندهایی می‌شود که به طور معمول در آن‌ها، رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) با قدرت اکسیدکنندگی بالا (۲/۸ eV) تولید می‌شود (۲۲، ۲۰). اکسیداسیون آندیک (AO) نیز یکی از انواع AOPs می‌باشد (۲۴، ۲۳) که مکانیسم و فرایندهای اصلی شیمیایی مربوطه در ادامه بیان شده است.

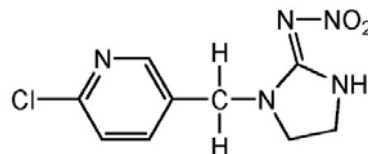
شرح فرایند شیمیایی اصلی

در فرایند الکتروشیمیایی، ایمیداکلوپرید در دو مرحله تجزیه می‌شود: در مرحله‌ی اول تخلیه‌ی الکترونی و در مرحله‌ی بعدی تولید هیدروکسی آمین و سایر مشتقات آمین ناشی از تجزیه اتفاق می‌افتد (۲۵، ۷). به طور کلی دو فرایند در الکتروود آند رخ می‌دهد: اول الکترولیز مستقیم با فعالیت الکتروکاتالیتیک، دوم الکترولیز غیر مستقیم بر روی سطح اکسید فلز الکتروود که از طریق رادیکال‌های $\text{OH}\cdot$ تولید شده روی سطح آند باعث تخریب آلاینده‌های آلی می‌شوند (معادلات ۱-۳) (۲۹، ۲۶).

(OFAT) ^۱ بود. به این ترتیب که بر اساس بررسی متون و بر اساس اهمیت، تأثیر هر یک از پارامترهای مورد نظر در محدوده‌ی ذکر شده و ثابت نگهداشتن سایر پارامترها، کارایی فرایند مورد بررسی قرار گرفته و پس از تعیین نقطه‌ی بهینه، از آن برای تعیین نقطه‌ی بهینه‌ی پارامتر بعدی تا تعیین تمام نقاط بهینه استفاده شد. هم‌چنین، برای تعیین شرایط بهینه به ترتیب از الکترودهای سرب و استیل ضد زنگ به عنوان آنود و کاتد استفاده شد.

در ادامه و تحت شرایط بهینه‌ی تعیین شده برای الکترودهای سرب - استیل، ابتدا مس و آهن به ترتیب به عنوان آنود و کاتد استفاده شده و سپس سایر الکترودها شامل آهن، آلومینیوم، استیل و گرافیت، به جای سرب به عنوان آنود، جایگزین شده و کارایی آن‌ها با هم مقایسه شد. لازم به توضیح است که ترتیب قرار گرفتن الکترودها به عنوان آنود یا کاتد بستگی به پتانسیل اکسیداسیون آن‌ها (E°) دارد و هم چنین نحوه آرایش الکترودها و نحوه انتخاب ترتیب الکترودها بر اساس مطالعات قبلی انجام شد (۲۴، ۲۹، ۳۰). جهت تنظیم pH از هیدروکسید سدیم ۰/۰۱ نرمال و اسیدسولفوریک استفاده شده و pH با pH متر (مدل EC20، کمپانی HACH آمریکا) اندازه‌گیری شد. شدت جریان محلول با اضافه کردن میزان مناسب NaCl تنظیم شد. NaCl به دلیل کارایی بیش‌تر، عمدتاً در سایر مطالعات به عنوان الکترولیت کاربرد داشته است (۲۸).

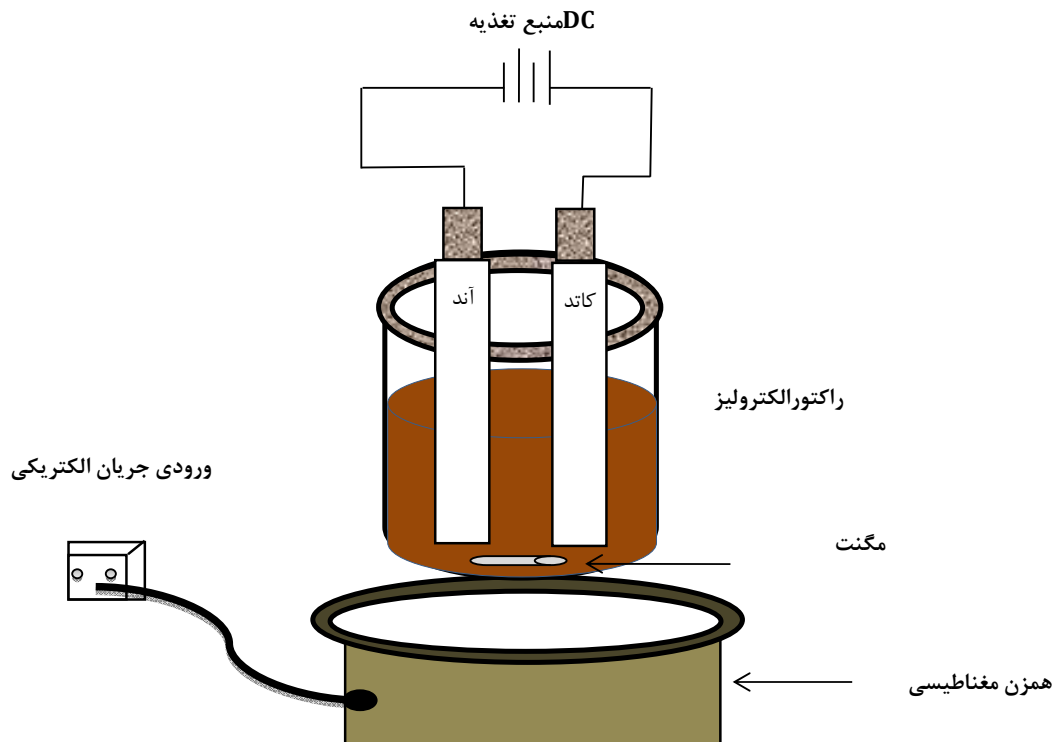
ایمیداکلوپرید می‌باشد که ساختار شیمیایی آن در تصویر شماره ۱ نشان داده شده است.



تصویر شماره ۱: ترکیب شیمیایی ایمیداکلوپرید (۷)

آزمایشات الکتروشیمیایی در یک سل الکترولیتیکی (راکتور بسته) حاوی ۸۰ CC سم ایمیداکلوپرید (SC ۳۵٪) در دمای آزاد 25°C و فشار آزاد انجام شد (تصویر شماره ۲). سطح الکترودها PbO_2 حدود 40 cm^2 و الکترودهای استیل ضد زنگ حدود 25 cm^2 بوده که به ترتیب به عنوان آنود و کاتد با فاصله‌ی ۲ cm برای مرحله‌ی اول و تعیین شرایط بهینه‌ی آزمایشات استفاده شدند. الکترودهای سرب قبل و بعد از تجزیه، جهت زدودن لایه دی اکسید سرب صیقل داده شد. منبع تغذیه، دستگاه DC power (مدل GP4303D ساخت کمپانی LG Precision کره) بود. یک همزن مغناطیسی با سرعت ۴۰۰ rpm جهت ایجاد شرایط هموژن در محلول و تماس بهتر ایمیداکلوپرید با الکترودها تعبیه شد. تأثیر پارامترهای مختلف آزمایش از جمله غلظت اولیه‌ی سم در محدوده‌ی ۱۵۰-۱ mg/L، pH = ۳-۱۱، زمان تماس در محدوده‌ی ۱۲۰-۲۰ دقیقه، شدت جریان در محدوده‌ی ۵۰-۱۲/۵ mA/cm² و غلظت نمک در محدوده‌ی ۲۶/۷۴-۴/۲۸ mmol/L جهت تعیین شرایط بهینه بررسی شد. نحوه‌ی انجام آزمایشات نیز بر اساس رویکرد یک فاکتور در هر زمان

^۱ One Factor At a Time



تصویر شماره ۲: شماتیک راکتور مورد استفاده در تحقیق

به عنوان آند، جایگزین شده و کارایی آن‌ها در زمان‌های واکنش مختلف با هم مقایسه شد.

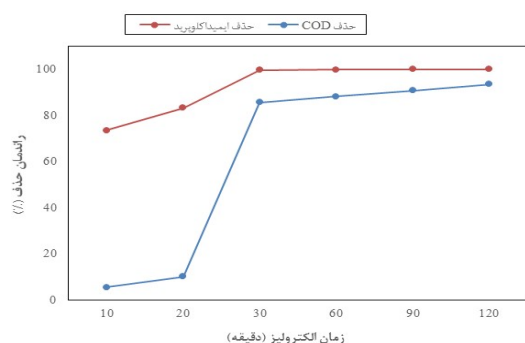
تعیین سینتیک فرایند

به منظور تعیین درجه واکنش و سرعت حذف حشره کش ایمیداکلوپرید، آزمایشات حذف در شرایط بهینه و در زمان‌های مختلف انجام گرفت و نتایج حاصل با رایج ترین معادلات سینتیکی در بخش بعدی ارائه شده است.

تعیین میزان معدنی سازی، حذف کل کربن آلی، محصولات پایانی تشکیل شده و مصرف انرژی جهت بررسی و ارزیابی نهایی عملکرد فرایند از چهار راهکار استفاده شد: ۱- بررسی میزان معدنی سازی آلاینده (درصد حذف COD)؛ ۲- مقدار کاهش کل

جهت محاسبه کارایی حذف ایمیداکلوپرید در شرایط مختلف، محلول‌های استاندارد حشره کش با غلظت ۱-۱۵۰ mg/L آماده شد. روش اندازه گیری و تعیین غلظت ایمیداکلوپرید در محلول‌های ورودی و خروجی راکتور متناسب با سایر مطالعات بوده و از دستگاه HPLC مدل LC-2010 AHT مجهز شده با آشکارساز UV، ستون Phenomenex C-18 (طول موج ۲۶۰ نانومتر، ۹۶/۴ mm i.d و اندازه ذرات ۰/۵۱ متر) استفاده شد (۵، ۷، ۳۱). نمونه‌ها به لوله‌های microfuge منتقل شده و بعد از سانتریفیوژ، سوپرناتانت آن‌ها به دستگاه HPLC تزریق شد (۹). در ادامه آزمایشات، در شرایط بهینه تعیین شده برای الکتروکودس - استیل، ابتدا مس و آهن به ترتیب به عنوان آند و کاتد استفاده شده و سپس سایر الکترودها شامل آهن، آلومینیوم، استیل و گرافیت، به جای استیل

ترتیب حدود ۲۳ و ۸۰ درصد افزایش پیدا کرد و به ۹۹/۶۹ و ۸۵/۶۶ درصد رسید. ولی همان گونه که مشاهده می‌شود، با افزایش هر چه بیش تر زمان واکنش فراتر از این نقطه، دیگر افزایش چشم گیری در کارایی فرایند مشاهده نمی‌شود. لذا زمان واکنش ۳۰ دقیقه به عنوان نقطه‌ی بهینه‌ی زمان واکنش محسوب می‌شود. روند مشابهی برای تعیین نقاط بهینه‌ی سایر پارامترها استفاده شد و شرایط بهینه‌ی سایر پارامترها شامل غلظت اولیه‌ی ایمیداکلوپرید برابر 100 mg/L ، pH : ۵، شدت جریان الکتریکی 25 mA/cm^2 و غلظت الکترولیت $10/69 \text{ mmol/L}$ تعیین شد.



نمودار شماره ۱: کارایی حذف ایمیداکلوپرید با ترکیب الکترو سرب - استیل (غلظت اولیه‌ی ایمیداکلوپرید: 100 mg/L ؛ pH : ۵؛ شدت جریان الکتریکی: 25 mA/cm^2 ؛ غلظت الکترولیت: $10/69 \text{ mmol/L}$).

ترکیب الکترو آهن - مس

در این جانیز، طبق نمودار شماره‌ی ۲، با افزایش زمان الکترولیز، کارایی حذف ایمیداکلوپرید و به موازات آن میزان معدنی‌سازی یا کاهش COD هر دو افزایش پیدا می‌کنند. در زمان ۱۰ دقیقه، کم‌ترین درصد حذف را داشته، اما بعد از زمان ۳۰ دقیقه، کارایی حذف ایمیداکلوپرید به $93/01$ درصد می‌رسد. به وضوح دیده می‌شود که بعد از زمان ۳۰ دقیقه، COD به طور چشمگیری کاهش می‌یابد و نقطه‌ی بهینه همان حدود ۳۰ دقیقه می‌باشد.

کربن آلی (TOC)؛ ۲-۳- تعیین محصولات ناشی از تجزیه‌ی سم و ۴- بررسی میزان مصرف انرژی ویژه‌ی فرایند یا SEC (بر حسب kWh/kgCOD). پارامتر COD یا اکسیژن شیمیایی مورد نیاز اغلب به طور گسترده جهت تعیین بارگذاری آلاینده‌های آلی در آب و فاضلاب استفاده می‌شود که به عنوان عدد معادل اکسیژن مصرف شده در اکسیداسیون مواد آلی تعریف می‌شود (۳۲) که با روش توصیف شده در استاندارد متد اندازه‌گیری می‌شود (۳۳). در پایان، کارایی معدنی‌سازی با استفاده از رابطه‌ی زیر محاسبه شد:

$$E(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{معادله ۶}$$

در این رابطه C_0 و C_e به ترتیب COD اولیه و COD نهایی می‌باشد. لازم به ذکر است که مقدار COD اندازه‌گیری شده در آزمایشگاه معادل با غلظت 100 mg/L از سم حدود 165 mg/L و مقدار تئوریک آن نیز برابر 194 mg/L می‌باشد.

جهت آنالیز محصولات پایانی از دستگاه GC/MS (Varian Saturn 2000) و هم‌چنین جهت تعیین کل کربن آلی (TOC) از متد (Vario TOC, Elementar, Germany) استفاده شد.

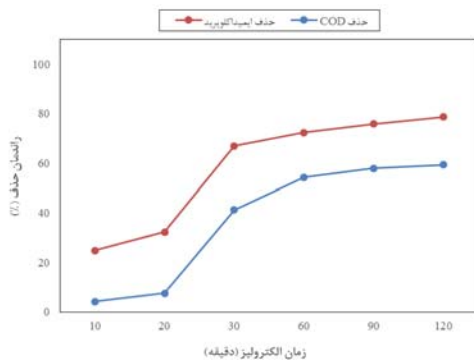
یافته‌ها

ترکیب الکترو سرب - استیل

همان گونه که در نمودار شماره ۱ مشاهده می‌شود، با افزایش زمان الکترولیز، کارایی حذف و تجزیه‌ی ایمیداکلوپرید نیز افزایش پیدا می‌کند، به طوری که برای زمان واکنش ۱۰ دقیقه، کارایی حذف تنها $73/54$ درصد بوده و میزان معدنی‌سازی یا کاهش COD تنها برابر $5/55$ درصد می‌باشد. ولی با افزایش زمان واکنش به ۳۰ دقیقه، کارایی حذف ایمیداکلوپرید و COD به

² Total Organic Carbon

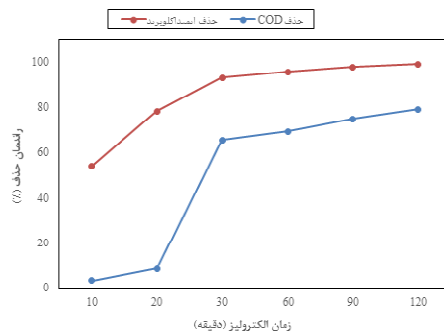
حذف و تجزیه‌ی ایمیداکلوپرید و میزان معدنی‌سازی یا کاهش COD به موازات هم افزایش پیدا می‌کنند. به طوری که کارایی حذف COD در ۱۰ دقیقه اول بسیار کم بوده (۴/۲۲ درصد) و بعد از طی شدن مدت زمان بهینه (۳۰ دقیقه) به حدود ۴۱/۲۵ درصد افزایش می‌یابد. در پایان مدت زمان تماس ۲ ساعت، کارایی حذف و تجزیه‌ی ایمیداکلوپرید و میزان معدنی‌سازی یا کاهش COD به ترتیب ۷۸/۶۶ و ۵۹/۲۳ درصد می‌باشد که در مقایسه با Steel-Pb/PbO₂ بسیار کم‌تر می‌باشد.



نمودار شماره ۴: کارایی حذف ایمیداکلوپرید با ترکیب آلومینیوم - استیل (غلظت اولیه‌ی ایمیداکلوپرید: ۱۰۰ mg/L؛ pH: ۵؛ شدت جریان الکتریکی: ۲۵ mA/cm²؛ غلظت الکترولیت: ۱۰/۶۹ mmol/L).

ترکیب الکترود استیل - استیل

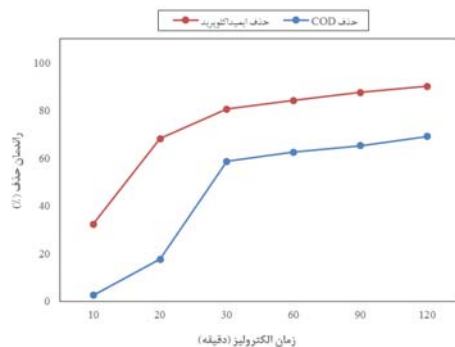
در این نوع جایگذاری الکترود نیز همان روند افزایش کارایی با افزایش زمان مشاهده شد (نمودار شماره ۵). نکته‌ای که در این جا باید به آن اشاره شود این است که بعد از ترکیب الکترود سرب - استیل، ترکیب استیل - استیل بیش‌ترین کارایی را نشان داده و در زمان بهینه‌ی ۳۰ دقیقه، راندمان حذف سم ایمیداکلوپرید ۷۷/۳۲ درصد بوده که بعد از طی زمان ۲ ساعت، راندمان به ۹۴/۳۶ درصد افزایش پیدا کرده است.



نمودار شماره ۲: کارایی حذف ایمیداکلوپرید با ترکیب الکترود مس - آهن (غلظت اولیه‌ی ایمیداکلوپرید: ۱۰۰ mg/L؛ pH: شدت جریان الکتریکی: ۲۵ mA/cm²؛ غلظت الکترولیت: ۱۰/۶۹ mmol/L).

ترکیب الکترود استیل - آهن

همان‌گونه که در نمودار شماره ۳ نشان داده شده است، روند مشابه با الکترودهای قبلی در مورد حذف مشاهده می‌شود. طبق این نمودار در زمان بهینه‌ی ۳۰ دقیقه، کارایی حذف سم و کاهش COD به ترتیب برابر ۸۰/۵۶ و ۵۸/۶۶ درصد می‌باشد. کارایی حذف سم بعد از ۲ ساعت زمان به حدود ۹۰/۱۱ درصد می‌رسد.



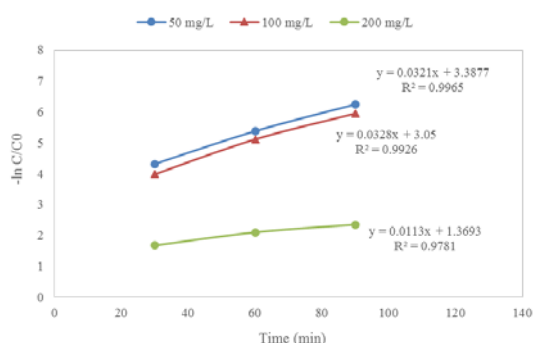
نمودار شماره ۳: کارایی حذف ایمیداکلوپرید با ترکیب الکترود آهن - استیل (غلظت اولیه‌ی ایمیداکلوپرید: ۱۰۰ mg/L؛ pH: ۵؛ شدت جریان الکتریکی: ۲۵ mA/cm²؛ غلظت الکترولیت: ۱۰/۶۹ mmol/L).

ترکیب الکترود استیل - آلومینیوم

همان‌گونه که در نمودار شماره ۴ نشان داده شده است، در این جا نیز با افزایش زمان الکترولیز، کارایی

سینتیک فرایند

نمودار شماره ۷ و جدول شماره ۲ نشان دهنده سینتیک تجزیه‌ی ایمیداکلوپرید و ضرایب سینتیکی درجه ۱ و ۲ می‌باشد.



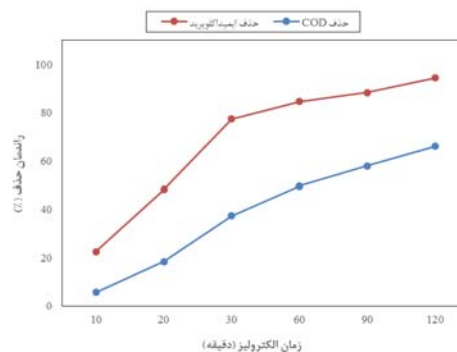
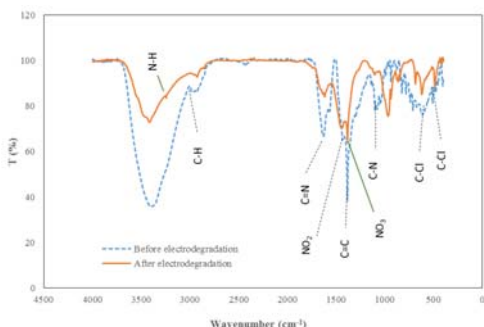
نمودار شماره ۷: نمودار سینتیک تجزیه‌ی ایمیداکلوپرید توسط فرایند اکسیداسیون الکتروشیمیایی در غلظت‌های مختلف برای الکترودهای سرب - استیل

درجه دوم کاذب		درجه اول کاذب		غلظت اولیه (mg/L)
R ²	K ₂ (g/mg-min)	R ²	K ₁ (l/min)	
۰/۹۵۳	۰/۰۰۷۹	۰/۹۹۶	۰/۰۳۲۱	۵۰
۰/۹۵۹	۰/۰۰۴۸	۰/۹۹۳	۰/۰۳۲۸	۱۰۰
۰/۹۸۶	۰/۰۰۰۴	۰/۹۷۸	۰/۰۱۱۳	۲۰۰

جدول شماره ۲: ثابت‌های سینتیک برای مدل درجه یک و دو کاذب تجزیه‌ی ایمیداکلوپرید در فرایند اکسیداسیون الکتروشیمیایی (شدت جریان: ۲۵ mA/cm²، غلظت NaCl: ۱۰/۶۹ mmol/L، pH: ۵)

آنالیز FTIR و تعیین محصولات پایانی تجزیه

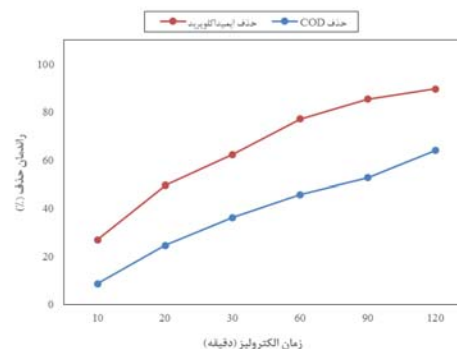
تصاویر شماره ۳ و ۴ به ترتیب نشان دهنده دهنده‌ی طیف FTIR قبل و بعد از واکنش و محصولات پایانی واکنش می‌باشد.



نمودار شماره ۵: کارایی حذف ایمیداکلوپرید با ترکیب استیل - استیل (غلظت اولیه‌ی ایمیداکلوپرید: ۱۰۰ mg/L؛ pH: ۵؛ شدت جریان الکتریکی: ۲۵ mA/cm²؛ غلظت الکترولیت: mmol/L). (۱۰/۶۹)

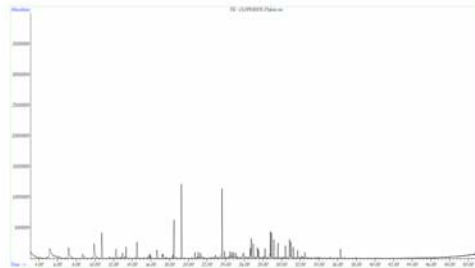
ترکیب الکتروده استیل - گرافیت

همان گونه که در نمودار شماره ۶ مشاهده می‌شود، با افزایش زمان الکترولیز، کارایی حذف و تجزیه‌ی ایمیداکلوپرید و میزان معدنی‌سازی یا کاهش COD هر دو افزایش می‌یابند. نکته‌ای که در کاربرد این ترکیب الکتروده باید به آن اشاره شود این است که فرآیند الکترولیز توسط الکتروده گرافیت دارای مزایایی شامل عدم خوردگی الکتروده، کاهش هزینه، راندمان بالا و عدم نیاز به گندزدایی نهایی می‌باشد.



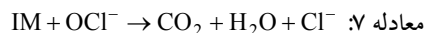
نمودار شماره ۶: کارایی حذف ایمیداکلوپرید با ترکیب گرافیت - استیل (غلظت اولیه‌ی ایمیداکلوپرید: ۱۰۰ mg/L؛ pH: ۵؛ شدت جریان الکتریکی: ۲۵ mA/cm²؛ غلظت الکترولیت: mmol/L). (۱۰/۶۹)

تصویر شماره ۳: طیف FTIR قبل و بعد از واکنش



تصویر شماره ۴: آنالیز پساب با استفاده از GC/MS

مرحله‌ی آماده‌سازی الکتروود تشکیل می‌شود (معادله ۵) در تولید الکتروکی یون‌های پرکلرات و کلرات‌ها شرکت کرده و به طور الکتروشیمیایی بر روی سطح فلز می‌نشیند (۲۷) که در ادامه، حشره کش ایمیداکلوپرید با پرکلرات‌های تولیدی واکنش داده و بر اثر تجزیه باعث تولید آب و دی‌اکسید کربن به عنوان محصولات پایانی واکنش می‌شود (۳۵):



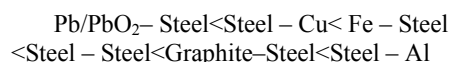
بحث

از طرف دیگر، در واکنش‌های تجزیه‌ی الکتروشیمیایی، لایه‌ی PbO_2 تشکیل شده در هنگام آماده‌سازی می‌تواند در تولید یون سولفات به عنوان عامل اصلی حذف مطرح باشد (معادلات ۱ و ۵) (۲۹، ۲۷، ۲۴).

با توجه به این که هدف اصلی این مطالعه، بررسی کارایی الکتروودهای سرب و استیل بوده که به طور موفقیت آمیزی از این آرایش الکتروودها در مطالعات دیگر نیز استفاده شده است (۲۷، ۳۴، ۳۶)، لذا در خصوص بهینه‌سازی پارامترهای مؤثر بر فرایند از جمله زمان واکنش بهینه، همان طور که در نمودار شماره ۱ نیز نشان داده شد، بهترین شرایط همان ۳۰ دقیقه برای حذف سم و معدنی سازی آن می‌باشد و با افزایش زمان از ۳۰ دقیقه به ۱۲۰ دقیقه، کارایی حذف تنها حدود ۸ درصد افزایش پیدا کرده است، لذا انتخاب ۳۰ دقیقه به عنوان نقطه بهینه، منطقی به نظر می‌رسد. در مطالعه‌ی ززولی و همکاران که در زمینه‌ی تصفیه‌ی فاضلاب رختشویخانه بیمارستان با استفاده از فرایند الکتروکواگولاسیون انجام گرفت نیز بیان شد نیازی به زمان بیش‌تر از ۴۵ دقیقه جهت حذف پارامترهای مورد نظر نمی‌باشد که علت افزایش کارایی با افزایش زمان واکنش تا نقطه‌ی بهینه مربوط به افزایش غلظت یون‌های تولیدی و در نتیجه افزایش تشکیل لخته‌های رسوب دهنده می‌باشد (۳۷). البته به جز ترکیب الکتروودهای استیل - استیل و استیل -

به طور کلی آنالیزها نشان داد که شرایط بهینه جهت حذف ایمیداکلوپرید و COD شامل غلظت اولیه‌ی ۱۰۰ mg/L، pH برابر با ۵، زمان واکنش ۳۰ دقیقه، شدت جریان 25 mA/cm^2 و غلظت نمک $10/69 \text{ mmol/L}$ می‌باشد. بیش‌ترین کارایی حذف ایمیداکلوپرید و COD به ترتیب ۹۷/۲ درصد و ۸۸/۵۷ درصد حاصل شد.

همان‌طور که در شکل‌های شماره ۱ تا ۶ نشان داده شده است، بر اساس بیش‌ترین راندمان حذف ایمیداکلوپرید، ترکیب الکتروودهای استفاده شده به صورت زیر می‌باشد:



می‌توان گفت که دی‌اکسید سرب با پتانسیل بالای اکسیداسیون، نقش آفرینی می‌کند، بنابراین یکی از متداول‌ترین آندها در فرایندهای تجزیه‌ی الکتروشیمیایی بسیاری از آلاینده‌ها به ویژه انواع حشره کش‌ها محسوب می‌شود (۳۴). مکانیسم‌های حذف IM در این آرایش الکتروودها متنوع بوده و می‌تواند اکسیداسیون مستقیم بر روی سطح آند یا غیرمستقیم از طریق تولید رادیکال‌های هیدروکسیل اتفاق بیفتد. در یکی از مکانیسم‌های اصلی، لایه‌ی PbO_2 که در

گرافیت، راندمان معدنی سازی سایر آرایش الکترودها روندی مشابه با الکترودهای سرب-استیل دارد.

روند تغییرات راندمان حذف با تغییر غلظت بدین ترتیب بود که با افزایش غلظت از ۱ تا ۱۰۰ mg/L، کارایی حذف افزایش پیدا کرده ولی بعد از این غلظت، با افزایش هر چه بیشتر غلظت، راندمان حذف روند کاهشی از خود نشان داد (لازم به ذکر است با توجه به هدف اصلی این بخش تحقیق، نمودارهای مربوطه ارائه نشده است). علت این افزایش را می‌توان افزایش سطح تماس آلاینده و رادیکال‌ها تا نقطه‌ی بهینه و در ادامه ناکافی بودن رادیکال‌های تولیدی به نسبت آلاینده‌ی موجود ارتباط داد (۴۰، ۳۸).

در مورد پارامتر pH نیز نتایج نشان داد که کارایی حذف سم در شرایط pH اسیدی در مقایسه با pH های قلیایی بیشتر بوده است که علت آن نیز به خاطر کارایی بیشتر رادیکال هیدروکسیل تولیدی در pH های اسیدی و نیز تولید برخی یون‌ها مثل Cl^- ، Cl_2 و HOCl می‌باشد که در pH های اسیدی، کارایی بیش تری دارند (۴۰، ۲۹). نتایج سایر مطالعات مشابه نیز بیش تر بودن کارایی حذف در شرایط اسیدی را نشان داده است (۴۱، ۳۷).

در مورد تأثیر شدت جریان نیز نتایج حاکی از آن بود که با افزایش شدت جریان از $12/5 \text{ mA/cm}^2$ به 25 mA/cm^2 ، مقدار حذف IM و نیز مقدار معادل معدنی سازی به مقدار قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند ولی با افزایش شدت جریان فراتر از این نقطه و دو برابر شدن آن، حذف سم تنها حدود ۲ درصد افزایش می‌یابد. به علاوه این که کارایی حذف COD حتی کاهش پیدا می‌کند که می‌تواند ناشی از تخریب سطح الکتروود و ناکافی بودن رادیکال‌های هیدروکسید تولیدی در شدت جریان‌های بیش تر از نقطه‌ی بهینه باشد که این روند با نتایج مطالعات دیگر نیز همخوانی دارد (۲۵، ۲۴).

بالاخره در مورد پارامتر غلظت الکتروولیت نیز مشاهده شد که با افزایش غلظت NaCl از mmol/L $4/28$ به $10/69$ mmol/L، کارایی حذف افزایش پیدا کرده ولی با افزایش بیش تر از این نقطه‌ی بهینه، راندمان حذف IM روند کاهشی نشان داد که می‌تواند ناشی از اکسیداسیون الکتروولیت نمک به جای سم در سطح الکتروود، ورود Cl^- به سطح الکتروود و یا تخریب لایه PbO_2 تشکیل شده در سطح الکتروود باشد (۳۴).

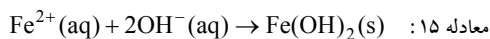
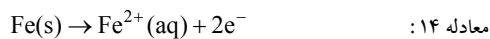
Gargouri و همکاران حذف حشره کش دیمتوات با آرایش الکتروود PbO_2 و گرافیت به ترتیب به عنوان آند و کاتد را بررسی کردند. نتایج حاصله نشان داد که بیش ترین کارایی معدنی سازی یا حذف COD در شدت جریان 50 mA/cm^2 بعد از طی زمان ۸ ساعت برابر با ۹۰ درصد می‌باشد (۲۷) که نسبت به زمان بهینه‌ی به دست آمده در این مطالعه و هم چنین شدت جریان بهینه، مقادیر بهینه نسبتاً بالا می‌باشند که باعث افزایش هزینه‌های مورد نیاز خواهد شد. هم چنین Abu Ghalwa و همکاران تجزیه‌ی الکتروشیمیایی حشره کش لاینرون با Pb/PO_2 را بررسی کردند که در شدت جریان 150 mA/cm^2 و زمان ۳۰ دقیقه، ۸۴ درصد سم حذف گردیده اما حذف بهینه‌ی COD به ۴ ساعت زمان نیاز داشت (۲۸). هم چنین در تحقیق دیگر Ghalwa و همکاران تجزیه الکتروشیمیایی حشره کش دایکوات با الکتروود C/ PbO_2 را مورد بررسی قرار دادند و مشخص شد بیش ترین کارایی حذف دایکوات با شدت جریان 150 mA/cm^2 ، در زمان ۶۰ دقیقه برابر با $99/84$ درصد بوده و با همین شدت جریان حذف موثر COD به زمان ۲۱۰ دقیقه زمان نیاز دارد (۳۴). همان گونه که نتایج نشان می‌دهد، شدت جریان و زمان‌های واکنش مورد نیاز در این مطالعه به مراتب کم تر می‌باشد.

همان گونه که مشاهده شد، بسته به نوع و ترکیب الکترودهای استفاده شده در فرایند، واکنش‌های متعددی اتفاق خواهد افتاد. به عنوان مثال، واکنش‌هایی که طی الکتروولیز مس (در ترکیب الکتروود آهن-مس)

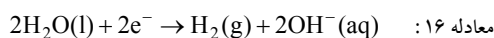
با افزایش ولتاژ، مدت زمان الکترولیز و pH افزایش می‌یابد، اما با افزایش فاصله‌ی بین الکترودها، کارایی حذف کاهش می‌یابد (۴۴).

وقتی که از الکتروود آهن در فرایندهای الکتروشیمیایی استفاده شود، مکانیسم‌های زیر باعث تولید یون‌های هیدروکسید فلزی می‌شوند که واکنش‌های منتج به حذف ترکیب آلی به صورت زیر خواهد بود (۷، ۴۵)، بنابراین مکانیسم اصلی حذف، الکتروکواگولاسیون و تشکیل رسوب حاوی آلاندهی مورد نظر می‌باشد:

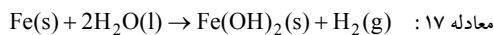
آند:



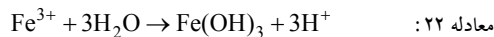
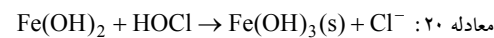
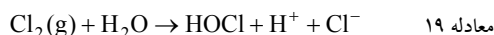
کاتد:



واکنش کلی:

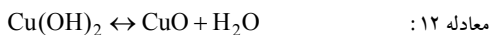
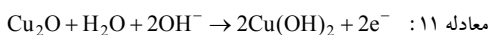
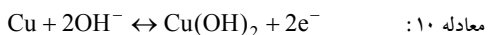
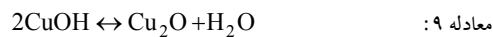
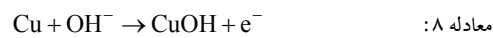


اکسیداسیون:

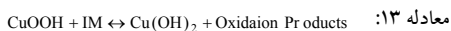


نکته‌ی دیگر این که در فرایندهای الکترولیز با کاربرد الکتروود آهن، زمان الکترولیز، نرخ تولید یون‌های Fe^{2+} یا Fe^{3+} را تعیین می‌کند. یون‌های Fe^{2+} در آند و یون‌های OH^{-} در کاتد تولید شده و با اختلاط محلول، یون‌های هیدروکسید فلزی تولید شده

روی می‌دهد و در نهایت باعث تجزیه‌ی سم ایمیداکلوپرید می‌شود، در زیر آمده است (۴۲):



در مطالعه‌ای که توسط Ortiz و همکاران انجام گرفت نیز بیان شده که اکسیداسیون الکتروشیمیایی ترکیبات آلی مثل IM، به حضور اکسیدها، هیدروکسیدها و یا گروه‌های اکسی هیدروکسید بستگی دارد (۴۳). بر اساس این فرضیه، فرایند اکسیداسیون ترکیب مورد نظر بر اساس تشکیل گروه‌های CuOOH شروع شده و منتج به تولید هیدروکسید مس طبق معادله‌ی زیر می‌شود:



که مشابه با آرایش الکتروود سرب - استیل، این مکانیسم به عنوان مسیر اکسیداسیون مستقیم IM محسوب می‌شود. البته با توجه به این که در این آرایش الکتروودی از آهن نیز استفاده شده است، لذا مسیر غیرمستقیم حذف یا فرایند الکتروکواگولاسیون نیز می‌تواند از طریق تولید هیدروکسیدهای آهن اتفاق بیفتد که در ادامه مورد بحث قرار گرفته است.

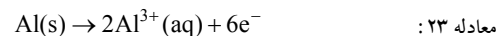
کاشی و همکاران، در سال ۱۳۸۹ کارایی فرایند الکترولیز در حذف نترات از آب آشامیدنی با آرایش الکترودهای روی و مس به ترتیب به عنوان آند و کاتد را مورد مطالعه قرار دادند. بهترین درصد حذف نترات در pH:۸، زمان الکترولیز ۴۰ دقیقه، فاصله ۲ سانتی متر بین الکترودها و ولتاژ ۳۰ و ۴۰ ولت برابر ۱۰۰ درصد به دست آمد. یافته‌ها نشان دادند که میزان حذف نترات

نوبه‌ی خود باعث تجزیه‌ی سم ایمیداکلوپرید خواهد شد. به عبارت دیگر در مکانیسم الکتروکواگولاسیون که در کاربرد الکتروکود آلومینیوم اتفاق می‌افتد، دو فرایند اصلی در حذف سم ایمیداکلوپرید نقش دارد: اول واکنش‌های الکترولیتیک سطح الکتروکود و دوم جذب آلاینده‌های کلوئید یا محلول روی کواگولانت و نهایتاً حذف سم با ته نشینی یا شناورسازی. ضمن این که سرعت تشکیل لخته‌های $Al(OH)_3$ نقش مهمی در فرایند حذف ایمیداکلوپرید دارد. در مطالعه Ghalwa و همکاران جهت حذف ایمیداکلوپرید با الکتروکود آلومینیوم مشخص گردید که در زمان ۹۰ دقیقه و شدت جریان $1.8/5$ mA/cm²، ۸۰٪ درصد سم و ۷۳٪ درصد COD حذف می‌گردد (۴۶). در این جا نیز، طی واکنش یون‌های OH در آند و هیدروژن در کاتد تولید شده و باعث حذف آلاینده می‌گردند (۵۰). بیگلری و همکاران، در سال ۱۳۸۹ کارایی فرایند الکتروشیمیایی در حذف فنل از محلول‌های آبی با استفاده از الکتروکود آهن و آلومینیوم را بررسی کردند. در این مطالعه مشخص گردید که بهترین راندمان حذف فنل در ۷، pH:۵، زمان الکترولیز ۸۰ دقیقه، هدایت الکتریکی $3000 \mu s/cm$ و غلظت اولیه‌ی فنل ۵ mg/L به ترتیب ۹۵ و ۹۸ درصد می‌باشد. هم‌چنین در این مطالعه مشخص شد که با الکتروکود آلومینیوم در pH: ۵ الکتروکود آهن در pH: ۷ بیشترین راندمان حذف وجود دارد. طبق این بررسی کاربرد الکتروکود آهن مناسب‌تر از الکتروکود آلومینیوم است (۵۱) که نتایج مطالعه‌ی حاضر نیز با این روند مطابقت دارد. در مطالعه‌ی رحمانی و همکاران نیز کارایی دو الکتروکود آهن و آلومینیوم برای حذف پلی وینیل استات مقایسه شد. نتایج نشان داد که در زمان ۲۰ دقیقه برای آلومینیوم و ۱۵ دقیقه برای آهن، COD به ترتیب به میزان ۸۰ و ۸۳ درصد کاهش

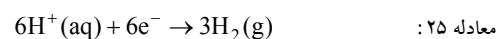
عامل حذف می‌باشند. در مطالعه‌ای که Abdel-Gawad و همکاران جهت حذف حشره کش‌های مالاتیون، ایمیداکلوپرید و کلروپریفوس با استفاده از فرایند الکتروکواگولاسیون توسط الکتروکود آهن انجام دادند، حداکثر راندمان حذف COD و حشره کش در ۱۰ دقیقه به ترتیب حدود ۹۷ و ۹۹-۹۸ درصد به دست آمد (۷). در مطالعه Ghalwa جهت حذف ایمیداکلوپرید با الکتروکود آهن مشخص گردید که در زمان ۶۰ دقیقه و شدت جریان $1.8/5$ mA/cm²، ۹۵ درصد سم و ۸۹٪ درصد COD حذف می‌گردد (۴۶).

در ارتباط با کاربرد الکتروکود آلومینیوم که در سایر مطالعات با موفقیت کاربرد داشته (۴۶، ۴۷) واکنش‌های الکتروشیمیایی به صورت زیر خلاصه می‌شود (۴۸، ۴۶):

آند:



کاتد:



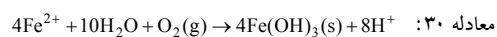
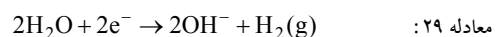
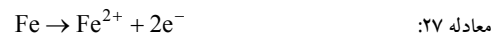
واکنش کلی:



تولید هیدروکسیدهای فلزی $Al(OH)_3$ همراه با افزایش غلظت کلوئیدها (که معمولاً بار آن‌ها منفی است) در ناحیه‌ی نزدیک به آند بوده و در ادامه می‌تواند از طریق تشکیل رسوب هیدروکسید آلومینیوم و مکانیسم‌های جذب الکترواستاتیک، کمپلکس‌سازی سطحی و جاروب لخته‌ای باعث حذف ایمیداکلوپرید شود (۴۹). ضمن این که الکترون‌های تولید شده نیز به

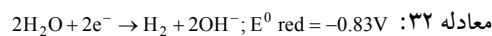
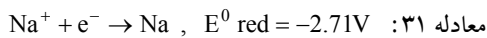
می‌یابد. بیش‌ترین کارایی برای هر دو الکتروود در ۷-
۶: pH به دست آمد (۵۰).

نتایج مطالعه‌ی ززولی و همکاران (۳۷) بر روی
تصفیه‌ی فاضلاب رختشویخانه بیمارستان با استفاده از
فرایند الکتروکواگولاسیون نشان داد که در آرایش
الکتروود آلومینیومی استفاده شده، کارایی حذف
پارامترهای COD، فسفات و سوراقتانات‌ها با افزایش
ولتاژ جریان بیش‌تر می‌شود، زیرا با افزایش میزان
جریان، میزان ورود آلومینیوم به محلول و در نتیجه تولید
اکسید آلومینیوم نیز افزایش پیدا می‌کند و همان‌گونه
که پیش‌تر بیان شد، اکسیدهای تشکیل شده در حین
رسوب باعث حذف سم ایمیداکلوپرید می‌شود. در
مطالعه‌ای که ابراهیمی و همکاران جهت حذف ازت
آمونیاکی با استفاده از ترکیب الکتروود آلومینیوم-استیل
انجام دادند، مشخص گردید که با افزایش زمان
واکنش، راندمان حذف افزایش یافته و حداکثر بازده
حذف ازت آمونیاکی برابر ۵۸/۹ درصد به دست
آمد (۵۲). در مطالعه Balakrishnan و همکاران، فرایند
الکترواکسیداسیون برای حذف حشره‌کش‌های
پاراتیون، آترازین و تریازوفوس با الکتروود استیل در
شدت جریان 5 A/dm^2 و زمان ۶ ساعت مورد استفاده
قرار گرفت که حداکثر حذف COD برابر با ۷۶ درصد
گزارش شد. در فرایند الکتروولیز سم با الکتروود استیل
رادیکال‌های تولیدی OH^* عامل حذف سم
می‌باشند (۵۳). واکنش‌هایی که طی اکسیداسیون الکتروود
استیل رخ می‌دهد، مطابق با معادلات ذیل می‌باشد (۵۴):

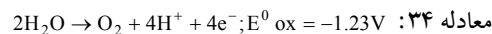
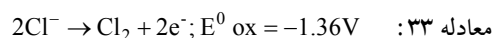


در ارتباط با کاربرد الکتروود گرافیت که مقاوم در
برابر خوردگی است، واکنش‌هایی که طی فرآیند
الکتروولیز در محل کاتد و آنود به وقوع می‌پیوندد،
عبارت هستند از (۵۵):

واکنش کاتدی:



واکنش آندی:



Abdel-Gawad و همکاران در سال ۲۰۱۱ اثر
تجزیه‌ی الکتروشیمیایی بر حذف حشره‌کش‌های
ایمیداکلوپرید، مالاتیون و کلروپیریفوس در
فاضلاب‌های کشاورزی با الکتروود اصلاح شده Ti/Rh،
به عنوان آنود را بررسی کرد. در این مطالعه، ماکزیم
حذف COD در شدت جریان 250 mA/cm^2 ، pH: ۳ و
NaCl با غلظت 2 g/L ، به ترتیب ۷۸ درصد، ۶۹ درصد
و ۸۱ درصد برای ایمیداکلوپرید، مالاتیون و
کلروپیریفوس به دست آمد. هم‌چنین مشخص شد که
راندمان حذف COD با افزایش شدت جریان، زمان
الکتروولیز و غلظت الکتروولیت افزایش می‌یابد، اما با
افزایش دوز اولیه حشره‌کش، کارایی حذف کاهش
می‌یابد (۳۱).

لازم به ذکر است همان‌طور که ذکر شد، بسته به
نوع آرایش الکتروودها، نوع مکانیسم‌های تجزیه / یا
حذف اصلی نیز متفاوت خواهد بود و از طرفی شرایط
بهینه‌ی هر یک از آرایش‌ها نیز متأثر از شرایط بهینه‌ی
پارامترها خواهد بود. لذا یکی از دلایل ترتیب متفاوت

حلقه‌ی C=N در ناحیه‌ی طول موج حدود 1664 cm^{-1} بر اثر شکستن این حلقه توسط فرایند اکسیداسیون و تبدیل آن به C=O (گروه کربونیل)، همین‌طور حذف و ناپدید شدن گروه NO_2 در ناحیه‌ی طول موج حدود 1557 cm^{-1} ایجاد گروه نیترات در ناحیه‌ی طول موج حدود 1384 cm^{-1} ایجاد گروه N-H در ناحیه‌ی طول موج حدود 3242 cm^{-1} و همین‌طور تبدیل C=O به C=H در ناحیه‌ی طول موج حدود 2929 cm^{-1} می‌باشد. نتایج مربوط به اندازه‌گیری کل کربن آلی (TOC) در جریان ورودی و پس از واکنش (تحت شرایط بهینه) نشان داد که مقدار TOC ورودی و خروجی به ترتیب برابر $45/61$ و $2/77$ میلی‌گرم بر لیتر بوده است، بنابراین کارایی حذف TOC فرایند استفاده شده در مطالعه برابر $93/93$ درصد می‌باشد که بسیار مطلوب می‌باشد. در مطالعه Radha و همکاران در مورد حذف رنگ اسید اورنج ۱۰ با فرایند الکتروشیمیایی با الکترودهای گرافیت و استیل ضد زنگ، میزان کاهش TOC برابر با 85 درصد حاصل شد (۵۸). در مطالعه دیگری که توسط Patil AL و Gogate در مورد تجزیه ایمیداکلوپرید با استفاده از فرایند الکتروشیمیایی انجام شد، 79 درصد از TOC حذف گردید (۵۹). بنابراین با توجه به راندمان به دست آمده در مطالعه حاضر کارایی این الکترودها در کاهش TOC بهتر می‌باشد.

در مورد آنالیز GC/MS نیز همان‌گونه که در تصویر شماره ۴ مشاهده می‌شود، مهم‌ترین محصولات تجزیه‌ای محتمل شامل پیک‌های شماره‌ی ۴ مربوط به ترکیب ۱-آنتراسن آمین ($\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$)، شماره‌ی ۷ مربوط به ترکیب پیریدین، شماره‌ی ۱۰ مربوط به ترکیب ۲-هیدرازین و بالاخره پیک شماره‌ی ۲۴ مربوط به هگزامتیلن ایمینو استونیتریل می‌باشد که البته غلظت‌های اندازه‌گیری شده‌ی آن‌ها پائین بوده و به همین علت نیز کارایی حذف COD در مقایسه با حذف سم پائین‌تر می‌باشد. سایر پیک‌هایی که مشاهده می‌شود مثل پیک‌های شماره ۱۵، ۱۶ و ۱۹ تا ۲۱ (سیلان، تیزول،

کارایی ترکیب الکترودهای مختلف نیز همین موضوع می‌باشد که در مطالعه‌ی Balakrishnan و همکاران (۵۳) نیز به آن اشاره شده است.

سینتیک فرایند حذف ایمیداکلوپرید توسط ترکیب

الکترو $\text{Pb/PbO}_2 - \text{Steel}$

نمودار مربوط به سینتیک حذف ایمیداکلوپرید توسط فرایند اکسیداسیون الکتروشیمیایی در نمودار شماره ۷ نشان داده شده است. برای تعیین سینتیک واکنش‌های درجه اول و درجه دوم کاذب به ترتیب از روابط شماره ۳۵ و ۳۶ استفاده می‌شود (۵۶، ۵۷):

$$\ln \frac{C}{C_0} = -K_1 t \quad \text{معادله ۳۵}$$

$$\frac{1}{C} = K_2 t + \frac{1}{C_0} \quad \text{معادله ۳۶}$$

در روابط بالا C و C_0 به ترتیب نشان دهنده‌ی غلظت ایمیداکلوپرید (mg/L) در زمان t (min) و در ابتدای فرایند یا زمان صفر می‌باشد K_1 (1/min) و K_2 (g/mg min) نیز نشان دهنده‌ی سرعت واکنش درجه اول و دوم کاذب می‌باشد. برای تعیین مقادیر این سرعت‌ها از شیب نمودار $\ln C/C_0$ در برابر زمان برای واکنش‌های درجه اول کاذب و شیب نمودار $1/C$ در برابر زمان برای واکنش‌های درجه دوم کاذب استفاده می‌شود. با توجه به نتایج حاصل (جدول شماره ۲) و مقایسه‌ی مقادیر ضریب همبستگی (R^2)، مشاهده می‌شود که سینتیک تجزیه از واکنش درجه اول کاذب تبعیت می‌کند، لذا فقط نمودار مربوط به آن نیز نشان داده شده است.

آنالیز FTIR، کارایی حذف کل کربن آلی و تعیین

محصولات پایانی تجزیه

همان‌طوری که در تصویر شماره ۳ مشاهده می‌شود، مهم‌ترین تغییراتی که در پیک‌ها پس از انجام واکنش اتفاق افتاده است، شامل حذف گروه NO_2 یا نیترو از

این مقاله حاصل بخشی از پایان نامه با عنوان "تعیین میزان کارایی حذف حشره کش ایمیداکلوپرید با روش تجزیه‌ی الکتروشیمیایی از محلول‌های آبی" در مقطع کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط مصوب دانشگاه علوم پزشکی همدان در سال ۱۳۹۴ با کد ۹۴۱۲۱۸۷۲۶۱ می‌باشد. نویسندگان از حوزه معاونت تحقیقات و فناوری این دانشگاه که این طرح را از لحاظ مالی حمایت نموده‌اند تشکر و قدردانی می‌نمایند.

سیکلوترا سیکلوکسان، سیکلو هکزا سیلوکسان و ...) مربوط به شستشوی ستون بوده یا پیک شماره‌ی ۳۳ (دی اتیل فتالات، اتیل فتالات و ...) مربوط به آزاد شدن ترکیبات از ظروف حاوی نمونه می‌باشد (۶۰، ۶۱).

سپاسگزارى

References

1. Dehghani R, Limooee M, Zarghi I. The review of pesticide hazards with emphasis on insecticide resistance in arthropods of health risk importance. SJKU. 2012; 17(1): 82-98. (Persian)
2. Fadaei AM, Sadeghi M. Efficacy study on advanced oxidation processes application for pesticides removal from water with emphasis on their cost aspects. J Shahrekord Univ Med Sci . 2013; 15(5):80-89. (Persian)
3. Aghilinejad M, Mohammadi S, Farshad A. Effect of pesticides on farmers' health. Pejouhesh. 2007;31(4):327-331. (Persian)
4. Goulson D. An overview of the environmental risks posed by neonicotinoid insecticides. Journal of Applied Ecology. 2013; 50(4):977-987.
5. Leili M, Pirmoghani A, Samadi MT, Shokoohi R, Roshanaei G, Poormohammadi A. Determination of Pesticides Residues in Cucumbers Grown in Greenhouse and the Effect of Some Procedures on Their Residues. Iran J Public Health. 2016; 45(11):1481-1490. (Persian)
6. Sabourmoghaddam S, Pauzi ZM, Dzolkhifli O. Evidence for the microbial degradation of imidacloprid in soils of Cameron Highlands. Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences. 2015; 14(2):182-188.
7. Abdel-Gawad S, Baraka A, Omran K, Mokhtar M. Removal of some pesticides from the simulated waste water by electrocoagulation method using iron electrodes. Int J Electrochem Sci. 2012; 7:6654-6665.
8. Pirmoghani A, Shokoohi R, Samadi M, Leili M, Roshanaei G. Residue Levels of Ethion Insecticide in Greenhouse Cucumber and its Reduction Using Different Procedures: A Case Study of Hamadan, 2015. J Mazandaran Univ Med Sci. 2016; 25(133): 310-314. (Persian)
9. Shaikh NS, Mulani SM, Ulfat IB, Kulkarni S. Biodegradation of Imidacloprid, the New Generation Neurotoxic Insecticide. International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology. 2014; 3:16301-16307.
10. Jemec a A, Tisler a T, Drobne b D, Sepcic' b K, Didier Fournier c PTe. Comparative toxicity of imidacloprid, of its commercial liquid formulation

- and of diazinon to a non-target arthropod, the microcrustacean *Daphnia magna*. *Chemosphere*. 2007;68(8):1408-1418.
11. Kumar A, Verma A, Kumar A. Accidental human poisoning with a neonicotinoid insecticide, imidacloprid: A rare case report from rural India with a brief review of literature. *Egyptian Journal of Forensic Sciences*. 2013; 3(4):123-126.
 12. Fossen M. Environmental fate of imidacloprid. California; California Department of Pesticide Regulation. 2006.
 13. Smit CE. Water quality standards for imidacloprid : Proposal for an update according to the Water Framework Directive. Netherlands. National Institute for Public Health and the Environment, Ministry of Health, Welfare and Sport , 2014.
 14. Viradiya K, Mishra A. Imidacloprid poisoning. *J Assoc Physicians India* .2011;59(9): 594-595.
 15. Hassanzadeh N, Bahramifar N, Esmaili Sari A. Investigation of Imidacloprid Residue in 21 Days Latent Period and its Decrease With Different Treatment in Greenhouse Cucumber. *Journal of Plant Protection (Agricultural Science and Technology)*. 2011; 24(4):413-418. (Persian)
 16. Moussavi G, Leili M, Nadafi K. Investigation of furfural biodegradation in a continuous inflow cyclic biological reactor. *Water Sci Technol*. 2016; 73(2):292-301.
 17. Eslami A, Massoudinejad M-R, Ghanbari F, Veisi F, Moradi M, Mehdipour F. Decolorization and Mineralization of Real Textile Wastewater Using Electrogenerated Hydrogen Peroxide in the Presence of Copper Ion. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2013; 23(106): 103-111. (Persian)
 18. Cossu R, Polcaro AM, Lavagnolo MC, Mascia M, Palmas S, Renoldi F. Electrochemical treatment of landfill leachate: oxidation at Ti/PbO₂ and Ti/SnO₂ anodes. *Environ Sci Technol*. 1998; 32(22):3570-3573.
 19. Feng JW, Sun YB, Zheng Z, Zhang JB, Shu L, Tian YC. Treatment of tannery wastewater by electrocoagulation. *J Environ Sci (China)*. 2007; 19(12):1409-1415.
 20. Bouya H, Errami M, Salghi R, Bazzi L, Zarrouk A, Al-Deyab S, et al. Electrochemical degradation of cypermethrin pesticide on a SnO₂ Anode. *Int J Electrochem*. 2012; 7(4):3453-3463.
 21. Mamián M TW, Larmat F. Electrochemical degradation of atrazine in aqueous solution at a platinum electrode. *Port Electrochim Acta*. 2009; 27(3):371-379.
 22. Sarafraz MK, Bonyadinejad Gh, Ebrahimi A, Taghavi-Shahri M. Electrochemical degradation of the acid orange 10 dye on a Ti/SnO₂ -Sb anode assessed by response surface methodology. *Int J Env Health Eng*. 2015; 4: 31. doi: 10.4103/2277-9183.163975.
 23. Leili M, Moussavi G, Naddafi K. Degradation and mineralization of furfural in aqueous solutions using heterogeneous catalytic ozonation.

- Desalin. Water Treat. 2013; 51(34):6789-6797.
24. Godini K, Azarian G, Rahmani AR, Zolghadmasab H. Treatment of waste sludge: a comparison between anodic oxidation and electro-Fenton processes. Journal of research in health sciences. 2013; 13(2):188-193.
 25. Turabik M, Oturan N, Gözmen B, Oturan MA. Efficient removal of insecticide "imidacloprid" from water by electrochemical advanced oxidation processes. Environ Sci Pollut Res Int. 2014; 21(14):8387-8397.
 26. Hachami F, Errami M, Bazzi L, Hilali M, Salghi R, Jodeh S, et al. A comparative study of electrochemical oxidation of methidation organophosphorous pesticide on SnO₂ and boron-doped diamond anodes. Chem Cent J. 2015; 9(1):2-7.
 27. Dridi Gargouri O, Samet Y, Abdelhedi R. Electrocatalytic performance of PbO₂ films in the degradation of dimethoate insecticide. Water SA. 2013; 39(1):31-37.
 28. Abu Ghalwa N, Hamada M, Abu Shawish HM, Shubair O. Electrochemical degradation of linuron in aqueous solution using Pb/PbO₂ and C/PbO₂ electrodes. Arab J Chem. 2011;9(suppl): 821-828.
 29. Rahmani AR, Godini K, Nematollahi D, Azarian G. Electrochemical oxidation of activated sludge by using direct and indirect anodic oxidation. Desalin. Water Treat. 2015; 56(8):2234-2245.
 30. Curteanu S, Godini K, Piuleac CG, Azarian G, Rahmani AR, Butnriu C. Electro-Oxidation Method Applied for Activated Sludge Treatment: Experiment and Simulation Based on Supervised Machine Learning Methods. Ind Eng Chem Res. 2014; 53(12):4902-4912.
 31. Abdel-Gawad SA, Omran KA, Mokhtar MM, Baraka AM. Electrochemical degradation of some pesticides in agricultural wastewater by using modified electrode. Am J Sci. 2011;7(7).
 32. Yao N, Wang J, Zhou Y. Rapid determination of the Chemical Oxygen Demand of water using a thermal biosensor. Sensors. 2014; 14(6):9949-9960.
 33. Water Environment Federation. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington DC; APHA: 2005.
 34. Abu Ghalwa N, Abu-Shawish HM, Hamada M, Hartani K, Basheer AAH. Studies on Degradation of Diquat Pesticide in Aqueous Solutions Using Electrochemical Method. Am J Analyt Chem. 2012; 3(2):99-105.
 35. Gawad SA, OmranKA, Mokhtar M M. Electrochemical degradation of some pesticides in agricultural wastewater. SAUSSUREA. 2013; 3(2):83-91
 36. Samet Y, Agengui L, Abdelhédi R. Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes. Chem Eng J. 2010; 161(1-2):167-172.
 37. Zazouli MA, Yazdani Charati J, Alavinia M, Esfandyari Y. Efficiency of Electrocoagulation Process Using

- Aluminum Electrode in Hospital Laundry Wastewater Pretreatment. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2016; 25(134):251-260. (Persian)
38. Garrett P. Electrochemical degradation of some pesticides in agricultural wastewater by using modified electrode. *International Journal of Agr and Env*. 2013; 3(2):83-91.
39. Kashid L, Pawar N. Voltammetric behaviour of imidacloprid and its electrochemical mineralization assessment by differential pulse polarography. *International Journal of Scientific and Research Publication (IJSRP)*. 2015; 5(1):1-6.
40. Hong SM, Min ZW, Mok Ch, KwonHY, Kim TK, Kim D. Aqueous Degradation of Imidacloprid and Fenothiocarb using Contact Glow Discharge Electrolysis: Degradation Behavior and Kinetics. *Food Sci Biotechnol*. 2013; 22(6):1773-1778.
41. Kobyas M, Senturk E, Bayramoglu M. Treatment of poultry slaughterhouse wastewaters by electrocoagulation. *J Hazard Mater*. 2006; 133(1):172-176
42. Hassan HB, Hamid ZA. Electrodeposited Cu–CuO Composite Films for Electrochemical Detection of Glucose. *Int J Electrochem Sci*. 2011; 6:5741-5758.
43. Ortiz R, Márquez OP, Márquez J, Gutiérrez C. Necessity of Oxygenated Surface Species for the Electrooxidation of Methanol on Iridium. *J Phys Chem A*. 1996; 100(20):8389-8396.
44. Kashi G RA, Jafari Joneidi A, Khataee A R. Determination of removal of nitrate from drinking water by electrochemical. 13th National Congress of Environmental Health; Kerman, Iran, 2010.
45. Bazrafshan E, Mahvi A, Zazouli MA. Removal of Zinc and Copper from Aqueous Solutions by Electrocoagulation Technology Using Iron Electrodes. *Asian J Chem*. 2011; 23(12):5506-5510.
46. Abu Ghalwa N, Farhat N. Removal of Imidacloprid Pesticide by Electrocoagulation Process using Iron and aluminum Electrodes. *J Environ Anal Chem*. 2015; 2(154):2380-2391.
47. Samarghandi MR, Leili M, Harati R, Tarlani Azar M, Maleki S. Efficiency of Electro/ persulfate process by Iron electrode in removing furfural from aqueous solution. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2014; 24(119): 95-108. (Persian)
48. Asgari G, Maleki S, Seidmohammadi A, Faradmal J, Leili M. Removal of Furfural from Industrial Wastewater Using Electrocoagulation Process: A Taguchi Experimental Design. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2017; 27(147):306-21. (Persian)
49. Amouei A, Borqhei M, Mohseni M, Goodarzi J, Faraji H. Removal of Chromium, Nickel, Zinc and Turbidity from Industrial Wastewater by Electrocoagulation Technology (Case Study: Electroplating and Galvanized Wastewater of Industrial Zone in Boomhen). *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2015; 24(120):209-219. (Persian)
50. Rahmani A, Atashzaban Z, Abdolmotaleb S, Nematollahi D,

- Azarian G, Heidary shayesteh. The Efficiency of Electrocoagulation and Electroflotation Process for Removal of Polyvinyl Acetate in Synthetic Effluent. *Avicenna J Environ Health Eng.* 2015; 3(1):1-21.
51. Biglari H, Bazrafshan E. Performance evaluation of electrochemical process using Iron and Aluminum electrodes in phenol removal from Synthetic aqueous environment. *Iranian Journal of Health and Environment.* 2013; 5(4):445-456. (Persian)
52. Ebrahimi S, Ebrahimzadeh L, Mahvi AH, Ghavami A. Investigate of electrolysis efficiency in ammonia removal from effluent. MSc Thesis; 2012, Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health (SPH) and Institute of Public Health Research, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.
53. Balakrishnan Ramesh Babu KMSMa, Venkatesan P. Removal of pesticides from wastewater by electrochemical methods A comparative approach. *Sustain Environ Res.* 2011; 21(6):401-406.
54. Estrada EE, Zavala MA. Degradation of Acetaminophen and Its Transformation Products in Aqueous Solutions by Using an Electrochemical Oxidation Cell with Stainless Steel Electrodes. *Water SA.* 2016; 8(9):1-12.
55. Fallahzadeh R GM, Dehvari M, Mahdavifar R. Treatment of Synthetic Wastewater Containing Reactive Blue 19 by Electrolysis Process. *Alborze University Medica Journal.* 2014; 3(2):109-114.(persian)
56. 55. Fallahzadeh R GM, Dehvari M, Mahdavifar R. Treatment of Synthetic Wastewater Containing Reactive Blue 19 by Electrolysis Process. *Alborze University Medica Journal.* 2014; 3(2):109-114. (Persian)
57. Maljaei A, Arami M, Mahmoodi NM. Decolorization and aromatic ring degradation of colored textile wastewater using indirect electrochemical oxidation method. *Desalin. Water Treat.* 2009; 249(3):1074-1078.
58. Radha KV, Sridevi V , Kalaivani K, Mohan R. Electrochemical decolorization of the dye Acid orange 10. *Desalination Water Treat.* 2009; 7(1-3):6-11.
59. Patil AL PP, Gogate PR. Degradation of imidacloprid containing wastewaters using ultrasound based treatment strategies. *Ultrason Sonochem.* 2014; 21(5):1778-1786.
60. Bourgin M, Violleau F, Debrauwer L, Albet J. Ozonation of imidacloprid in aqueous solutions: Reaction monitoring and identification of degradation products. *J Hazard Mater.* 2011; 190(1):60-68.
61. Moza P, Hustert K, Feicht E, Kettrup A. Photolysis of imidacloprid in aqueous solution. *Chemosphere.* 1998; 36(3):497-502.