

بررسی حذف فتوکاتالیستی اشرشیاکلی و استرپتوکوکوس فکالیس از آب به کمک نانوذرات تثبیت شده اکسید روی

حسین معصومیگی^۱، عباس رضائی^۲، علیرضا ختائی^۳، سیدجمال الدین هاشمیان^۴

چکیده

زمینه و هدف: در بین روش‌های مختلف تصفیه آب، فرآیندهای فتوکاتالیستی، به عنوان یک تکنولوژی جدید و مؤثر با پتانسیل مناسب برای حذف آلاینده‌های معدنی، آلی و عوامل میکروبی از آب کاربرد دارند. این تحقیق با هدف مطالعه حذف فتوکاتالیستی باکتری‌های اشرشیاکلی و استرپتوکوکوس فکالیس به عنوان شاخص‌های اصلی آلودگی میکروبی آب شرب، به کمک نانوذرات تثبیت شده اکسید روی بر روی صفحات شیشه انجام شد.

روش بررسی: در این مطالعه ابتدا ویژگی‌های نانوذرات اکسید روی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی (SEM) مجهز به سیستم EDX و روش تفرق اشعه ایکس (XRD) تعیین شد، سپس نانوذرات اکسید روی به روش حرارتی بر روی صفحات شیشه‌ای تثبیت شد. نمونه‌های آب حاوی باکتری‌های مورد مطالعه در معرض شدت تابش‌های مختلف پرتو فرابنفش قرار گرفت، و اثر شدت و مدت تابش، تعداد باکتری‌ها، تعداد لایه‌های تثبیت شده نانوذرات اکسید روی و شدت جریان راکتور در حذف فتوکاتالیستی ارزیابی شد.

یافته‌ها: حذف بهینه فتوکاتالیستی برای هر دو باکتری اشرشیاکلی و استرپتوکوکوس فکالیس با استفاده از یک لایه نانوذرات تثبیت شده اکسید روی و تحت تابش پرتوهای فرابنفش UV-A با شدت تابش $360 \mu W.s/cm^2$ در طی زمان ۲-۴۰ و ۲-۵۰ دقیقه $1000 CFU/100 ml$ بود. کارایی راکتورها با افزایش مدت و شدت تابش، $360 \mu W.s/cm^2$ افزایش یافت و با افزایش تعداد باکتری‌ها کاهش نشان داد. همچنین باکتری‌های استرپتوکوکوس فکالیس نسبت به اشرشیاکلی در مقابل فرآیندهای فتوکاتالیستی مقاوم‌تر بودند.

نتیجه‌گیری: حذف فتوکاتالیستی عوامل باکتریایی از آب به کمک نانوذرات تثبیت شده اکسید روی بر روی صفحات شیشه و تکنولوژی جدید، فرآیندی مؤثر در حذف آلاینده‌های میکروبی آب است، که می‌تواند در گندزدایی آب نیز مطرح شود.

کلید واژه‌ها: حذف فتوکاتالیستی؛ نانوذرات اکسید روی تثبیت شده؛ اشرشیاکلی؛ استرپتوکوکوس فکالیس.

^۱استادیار بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، مرکز تحقیقات بهداشت نظامی، دانشگاه علوم پزشکی بقیه... (عج)، تهران، ایران.

^۲دانشیار بهداشت محیط، دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران.

^۳استادیار شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.

^۴دانشیار تصفیه فاضلاب شهری و صنعتی، پژوهشکده آب و انرژی، دانشگاه صنعتی شریف، تهران، ایران.

نویسنده مسئول مکاتبات:

دانشکده علوم پزشکی، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران؛

آدرس پست الکترونیکی:

rezaee@modares.ac.ir

تاریخ دریافت: ۹۰/۵/۳

تاریخ پذیرش: ۹۰/۶/۱۳

لطفاً به این مقاله به صورت زیر استناد نمایید:

Masoumbeigi H, Rezaee A, Khataee AR, Hashemian J. Photocatalytic Removal of *Escherichia Coli* and *Streptococcus Faecalis* from Water Using Immobilized ZnO Nanoparticles. Qom Univ Med Sci J 2013;6(4):24-35.

مقدمه

امروزه، فرآیندهای فتوکاتالیستی به عنوان یک تکنولوژی جدید، مؤثر و دوستدار محیط زیست در حذف آلاینده‌های مختلف از آب مطرح است. همچنین کیفیت نامطلوب آب آشامیدنی و تصفیه ناقص آب، از جمله علل اصلی مرگ و میر تعداد زیادی از کودکان در سطح جهان می‌باشد. مطابق گزارش سازمان جهانی بهداشت هر ۸ ثانیه یک کودک و سالانه ۵ میلیون نفر در اثر مصرف آبهای آلوده به عوامل بیماری‌زا می‌میرند. به همین دلیل حذف این عوامل از آبهای آشامیدنی، یکی از نگرانی‌های صنعت آب در سطح جهان است (۱). در تصفیه آب آشامیدنی به طور معمول از یک سیستم باکتریایی شاخص نظیر باکتری‌های اشرفیاکلی و استرپتوکوکوس فکالیس به منظور ارزیابی راندمان فرآیند گندزدایی آب استفاده می‌شود (۵-۲). پیشرفت‌های علم نانو تکنولوژی و مهندسی، فرصت‌های مناسبی را جهت توسعه فرآیندهای تصفیه در راستای کاهش هزینه‌ها و افزایش اثربخشی و دوستدار محیط زیست بودن فرآیندهای تصفیه آب فراهم نموده است (۶). در سالهای اخیر یکی از پیشرفت‌های مطرح در این زمینه، انجام مطالعات حذف فتوکاتالیستی عوامل بیماری‌زا از آب با کمک نانوکاتالیست‌های مختلف نظیر نانوذرات اکسید روی به صورت تثبیت شده بوده است (۲). نانوذرات اکسید روی ترکیبی ارزان، ایمن و سالم با ویژگی جذب پرتو الکترومغناطیسی در طول موج بالا و نزدیک نور مرئی است. اکسیدهای فلزی نیمه‌هادی دارای فعالیت فتوکاتالیستی می‌توانند در طول موج خاصی تحریک شوند. نانوذرات اکسید روی دارای باند گپ $3/2\text{eV}$ بوده و تحت تابش پرتو فرابنفش در محدوده طول موج $200-400\text{nm}$ ، حتی در طول موج نور مرئی قابل تحریک است. این ماده در محدوده طول موج $360-385\text{nm}$ حداکثر جذب را نشان می‌دهد (۷). این اکسید فلزی دارای یک باند ظرفیت تکمیل شده و یک باند هدایت خالی است و زمانی که انرژی تابشی فوتون‌های نور فرابنفش برابر یا بیشتر از انرژی لازم برای تحریک الکترون باشد، خصوصیات فتوکاتالیستی آن ظاهر می‌شود (۹،۸). استفاده از نانوکاتالیست‌ها در فرآیندهای فتوکاتالیستی جهت کاربردهای محیطی مانند تصفیه آب، به عنوان یک ترکیب مناسب و مفید از جایگاه مهمی برخوردار است. در

مطالعات مختلف استفاده از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته ZnO-UV جهت حذف آلاینده‌های میکروبی آب مورد تأکید قرار گرفته است (۱۰). در این نوع تحقیقات در راکتورهای مورد بهره‌برداری نوع، شدت و مدت تابش، میزان گندزدایی و یا زمان حذف آلاینده و معدنی شدن از جمله شاخص‌های مورد بررسی هستند (۱۱،۱۲). مطالعات علمی نشان داده است فعالیت آنتی‌باکتریال اکسیدهای فلزی وابسته به قطر و شکل ذرات است و با کاهش ابعاد، افزایش می‌یابد. نانوذرات اکسید روی با سطح ویژه $40/6\text{m}^2/\text{g}$ دارای کارایی مطلوبتری نسبت به نانولوله‌ها و پودر اکسید روی با سطح ویژه به ترتیب $8/8$ و $5/8\text{m}^2/\text{g}$ می‌باشند (۱۳). Caballero و همکاران در مطالعات خود در زمینه حذف اشرفیاکلی نشان دادند افزایش تماس سوسپانسیون نانوذرات و باکتری‌ها سبب افزایش گندزدایی می‌شود، درحالی که افزایش بیش از حد غلظت کاتالیست این گونه عمل نمی‌کند و با یک غلظت مشخصی از کاتالیست به راحتی حداکثر کارایی راکتور دست‌یافتنی است (۱۴). Antoniou و همکاران طی تحقیقی مشخص کردند افزایش غلظت، درصد وزنی و تعداد لایه‌های تثبیت شده فتوکاتالیست تا یک حد بهینه‌ای لازم است، و در افزایش کارایی راکتور و تجزیه بیشتر آلاینده نیز مؤثر می‌باشد. مقادیر بیش از این میزان بهینه می‌تواند بر فرآیند تجزیه آلاینده اثر معکوس داشته باشد (۱۵). استفاده از نانوذرات به صورت سوسپانسیون با توجه به مشکل جداسازی آنها همواره موجب نگرانی بوده است. Jimenez و همکاران در تحقیق خود، نگرانی‌های ناشی از سمی بودن آب در اثر ورود و حضور نانوذرات را به خصوص در راکتورهایی که از نانوذرات به صورت سوسپانسیون استفاده می‌شود، از جمله مشکلات این راکتورها معرفی نمودند (۱۶). با وجود تحقیقات بسیار گسترده‌ای که صورت گرفته است، انجام تحقیقات تکمیلی در این زمینه‌ها ضروری است. با توجه به اهمیت و لزوم توسعه استفاده از اکسید روی در صنعت تصفیه آب و پتانسیل تحریک‌پذیری و خواص آنتی‌باکتریایی آن در حضور نور مرئی و فرابنفش در کنار تحقیقات گسترده‌ای که برای کاربردی نمودن فرآیندهای فتوکاتالیستی انجام شده است، این تحقیق با هدف حذف فتوکاتالیستی اشرفیاکلی و استرپتوکوکوس فکالیس، به عنوان

شاخص‌های اصلی آلودگی میکروبی آب شرب با استفاده از نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی صفحات شیشه‌ای تحت تابش اشعه فرابنفش انجام شد.

روش بررسی

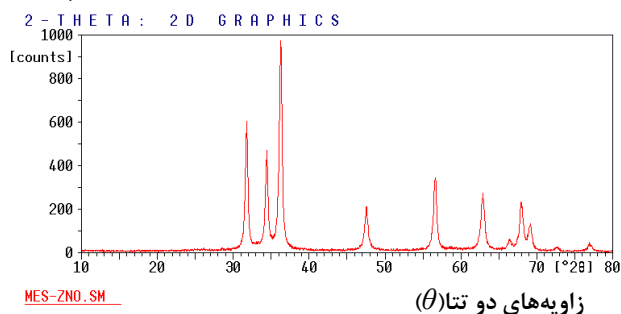
در این مطالعه از باکتری گرم منفی /شرشیاکلی (ATCC: ۲۵۹۲۲) و باکتری گرم مثبت /استریتوکوکوس فکالیس (ATCC: ۲۹۲۱۲)، به عنوان باکتری‌های شاخص آلودگی مدفوعی آب که از آزمایشگاه مرجع وزارت بهداشت تهیه شده بودند، استفاده شد. ابتدا با کشت این باکتری‌ها بر روی محیط کشت BHI (مرک)، تعداد کافی از باکتری‌ها برای تهیه سوسپانسیون باکتریایی با رقت‌های ۱۰۰-۱۰۰۰ باکتری در ۱۰۰ ml تهیه و جهت آزمون‌های حذف فتوکاتالیتی به کار برده شد. سپس با استفاده از رنگ آمیزی گرم و مشاهده شکل کلنی‌ها در روی سطح محیط کشت و انجام آزمون‌های بیوشیمیایی نظیر آزمون‌های تشخیص افتراقی IMVIC، از نوع و خالص بودن باکتری‌ها اطمینان حاصل شد. کاتالیزت مورد استفاده نانوذرات اکسید روی ساخت شرکت نانوا مور بود. در این مطالعه به منظور بررسی ساختار نانوذرات از روش XRD (فیلیپس هلند مدل Xpert) استفاده شد. همچنین جهت تعیین مشخصات ساختاری این کاتالیزت نظیر درجه خلوص، ماهیت فیزیکی نانوذرات اکسید روی از قبیل اندازه، شکل و ترکیب ذرات، از روش تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی (Scanning Electron Microscope) مجهز به سیستم EDX Spectroscopy (Energy Dispersive X-ray) فیلیپس هلند مدل XL30 در دمای آزمایشگاه استفاده شد. پس از تعیین خصوصیات نانوذرات اکسید روی، سوسپانسیون ۵٪ نانوذرات تهیه و ۳۰ دقیقه روی هات پلیت مگنت دار به همزده شد. سپس با استفاده از حمام اولتراسونیک (استارسونیک مدل ۳۵-۱۸ ایتالیا) با فرکانس ۵۰ kHz، ۳۰ دقیقه تحت اثر امواج ماوراءصوت قرار گرفت تا ذرات اکسید روی کاملاً از یکدیگر جدا و آماده برای تهیه گسترش بر روی صفحات شیشه‌ای شوند. در ادامه، صفحات شیشه‌ای تهیه شده با ابعاد (۳×۳) به ترتیب با کمک محلول ۵۰٪ هیدروکسید سدیم، آب شهری و آب مقطر شستشو شدند و پس از خشک شدن، ۵ ml از سوسپانسیون همورژن

نانوذرات اکسید روی ۵٪ تهیه شده به روش فوق به صورت یکنواخت روی صفحات پخش و اجازه داده شد تا در دمای ۴۰-۳۰°C به طور ملایم خشک شوند. سپس صفحات مذکور داخل کوره قرار گرفته و با یک شیب ملایم و افزایش ۵ درجه در دقیقه و رساندن دمای کوره به ۱۱۰°C، یک ساعت در این دما نگهداری شدند. سپس با یک شیب افزایشی ۵°C/min دمای کوره به ۴۵۰°C رسانده شد و به مدت یک ساعت در این دما نگهداری شدند (۱۷، ۱۸). پس از پایان تثبیت نانوذرات اکسید روی بر روی صفحات شیشه و سرد شدن، با کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی وضعیت تثبیت و پوشش نانوکاتالیزت روی سطح قطعات شیشه‌ای مطالعه و بررسی شد. همچنین با کمک تصاویر SEM از برش عرضی و مقطع صفحات شیشه‌ای که تثبیت بر روی آنها انجام شده بود، قطر و ضخامت لایه‌های مختلف نانوذرات اکسید روی تثبیت شده مورد بررسی قرار گرفت. صفحات آماده شده داخل فویل آلومینیوم تا زمان انجام آزمایشها نگهداری شدند. قبل از نصب و استفاده از آنها در راکتور، ابتدا سطح صفحات شیشه‌ای در یک نوبت با استفاده از آب مقطر شستشو داده شد تا آن بخشی از نانوذرات که روی بستر به خوبی تثبیت نشده و از استحکام لازم برخوردار نبودند از این طریق حذف شوند. راکتور مورد استفاده از نوع نیمه پوسته چرخشی بود (شکل شماره ۱). همچنین جهت تأمین منبع پرتو ماوراءبنفش از لامپ‌های ۸ وات و از نوع UV-C و UV-A (شرکت فیلیپس هلند) استفاده شد. شدت تابش رسیده به سطح کاتالیزت در فواصل مختلف توسط دستگاه‌های شدت سنج سیاتا (ژاپنی) و هگنر (آلمانی) اندازه گیری شد. طول موج غالب تولیدی لامپ‌های UV-A، ۳۶۵ nm و UV-C، ۲۵۴ nm بود. شدت تابش لامپ‌های مورد استفاده با نصب لامپ‌ها به صورت افقی در بالای راکتور به فاصله ۲ و ۵ cm از سطح بستر تثبیت شده اندازه گیری شد. حجم نمونه ۱۵۰ ml و راکتور شامل دو کانال با ابعاد ۳×۳×۳۰ cm و با ۱ cm ارتفاع جریان بود. صفحات شیشه‌ای محتوی نانوذرات تثبیت شده اکسید روی، در کف راکتور نصب و آزمایشهای لازم انجام گرفت. در تمام آزمون‌ها همزمان از دو راکتور، به عنوان راکتور اصلی و شاهد استفاده شد. برگشت جریان به کمک پمپ‌های پرستالتیک (هایدلف آلمان، مدل ۵۰۰۱)، با دبی‌های ۱۰، ۲۰، ۴۰، ۸۰ و ۱۶۰ میلی لیتر در دقیقه انجام شد.

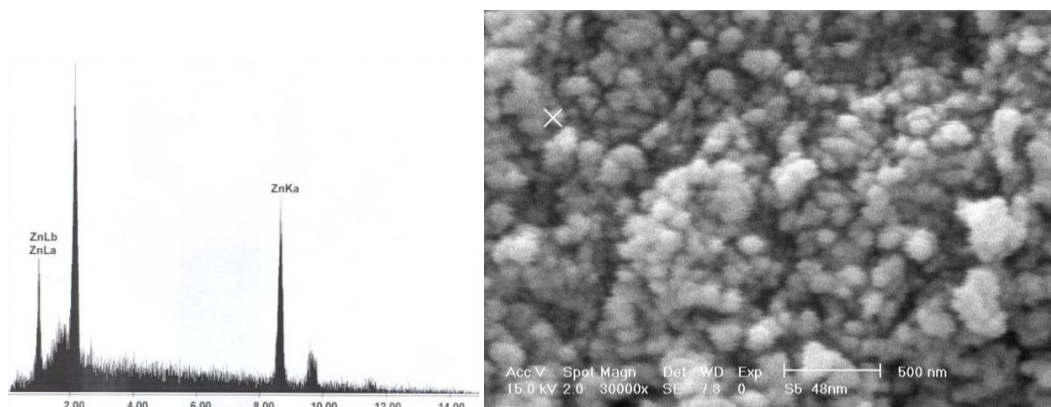
یافته‌ها

نتایج حاصل از XRD تهیه شده از پودر نانوذرات بیانگر این است که نانوذرات اکسید روی کاملاً خالص می باشد (نمودار شماره ۱). شکل و اندازه نانوذرات اکسید روی تثبیت شده نیز با استفاده از تصاویر SEM به همراه EDX با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ تعیین شد (شکل شماره ۲). نتایج حاصله، تصاویر نانوذرات اکسید روی (در اندازه نانومتر) را نشان می دهد، به طوری که ذره مشخص شده بر روی تصویر با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰ و اندازه تقریبی ۴۸nm نشانگر شکل یکنواخت و کروی نانوذرات اکسید روی است. همچنین طیف EDX مرتبط با نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی شیشه، عناصر موجود بر روی سطح شیشه را پس از تثبیت نشان می دهد. مطابق نتایج حاصل از EDX تنها اکسید روی در سطح صفحات شیشه شناسایی شده و ناخالصی دیگری مشاهده نمی شود. همچنین تهیه تصاویر SEM از برش عرضی و مقطع صفحات شیشه ای که تثبیت نانوذرات اکسید روی بر روی آنها انجام شده نشان می دهد، ضخامت یک، دو و سه لایه تثبیت شده به ترتیب حدود ۴/۵μm، ۷ و ۱۰ می باشد (شکل شماره ۳).

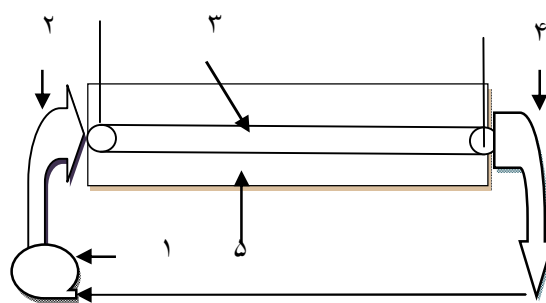
شدت پیک‌ها



نمودار شماره ۱: XRD نانوذرات اکسید روی



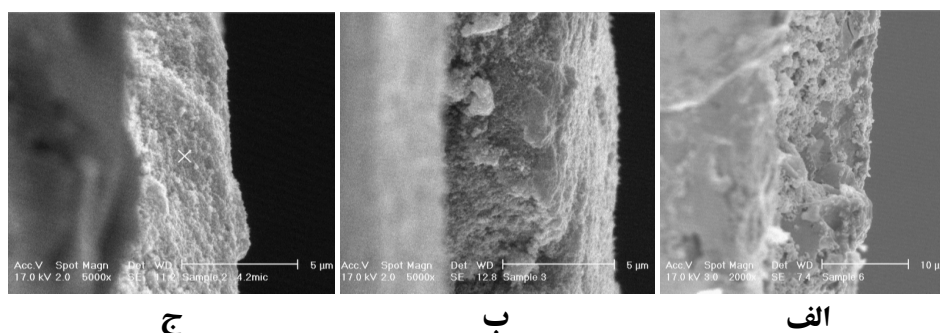
شکل شماره ۲: SEM به همراه EDX یک لایه نانوذرات اکسید روی تثبیت شده با بزرگنمایی ۳۰۰۰۰



شکل شماره ۱: دیاگرام راکتور نیمه پیوسته چرخشی مورد

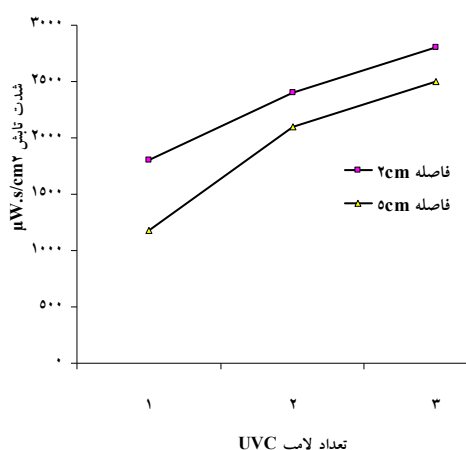
۱- پمپ پرستانیک، ۲- ورودی، ۳- لامپ ۸ وات UVA، ۴- خروجی،
۵- بسترشیشه ای حاوی نانوذرات تثبیت شده اکسید روی

پس از آماده سازی راکتور و شرایط لازم، انجام آزمایشهای طراحی شده به ترتیب شروع شد. سپس نمونه های لازم جهت بررسی حضور باکتری ها در زمانهای ۲، ۳، ۵، ۶، ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۶۰ دقیقه از سیستم اخذ شدند. طی انجام آزمایشها ۱ml از نمونه بر روی محیط، کشت داده شد و به مدت ۱۸-۲۴ ساعت در گرمخانه گذاشته شد. پس از مدت مذکور، نتیجه کشت در هر نمونه تعیین و ثبت شد. طی آزمایشهای حذف فتوکاتالیستی همراه با راکتورها و آزمون های اصلی، نمونه های شاهد در حالت های مختلف و با شرایط یکسان مورد سنجش قرار گرفتند. همچنین نمونه های آزمایشی جهت حصول اطمینان و آنالیز مناسب ۳ بار تکرار شدند. با استفاده از آزمون کولوموگروف اسمیرنف نشان داده شد توزیع متغیرها نرمال بوده و در نتیجه با توجه به ضرورت مقایسه آماری نتایج در دو شدت تابش ۲۴۰ و ۳۶۰ μW.s/cm² پرتو و تعیین شدت تابش بهینه از آزمون آماری واریانس دوطرفه و جهت مقایسه زمان لازم برای حذف تعداد مشخص باکتری ها در هر کدام از شدت تابش های مذکور، از آزمون توکی استفاده شد.



شکل شماره ۳: تصاویر SEM مربوط به برش عرضی از: الف) یک لایه، ب) دولایه، ج) سه لایه

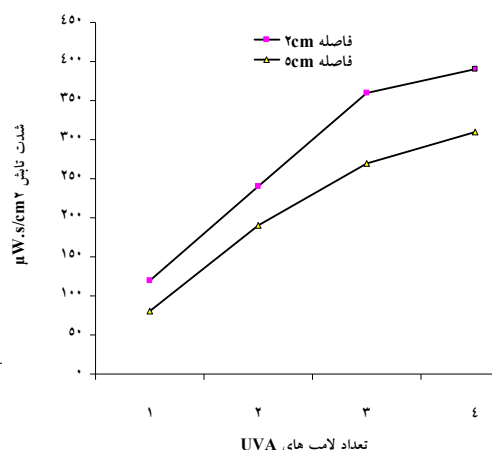
مطلوب با استفاده از تعداد لامپ کمتر و با تأمین شدت تابش بیشتر؛ تمام آزمون‌ها با نصب لامپ‌ها در فاصله ۲cm از سطح بستر انجام شد.



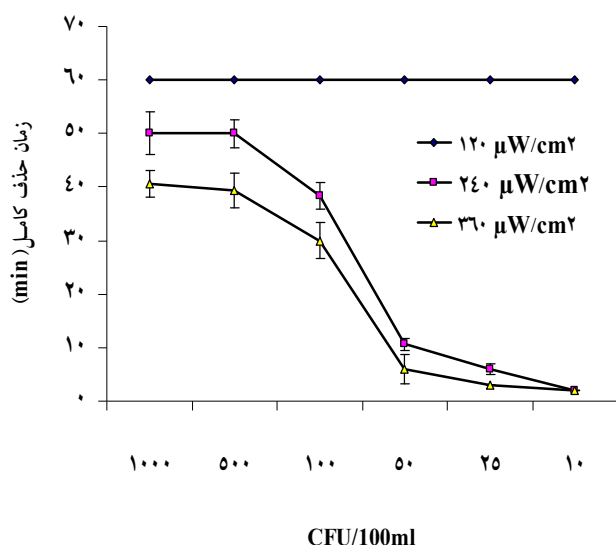
نمودار شماره ۲: تغییرات شدت تابش انواع لامپ‌های مورد استفاده در فواصل ۲ و ۵cm

مثل $120 \mu\text{W.s/cm}^2$ پرتو UV-A، حذف فتوکاتالیستی باکتری‌های استرپتوکوکوس فکالیس بعد از مدت ۶۰ دقیقه و /شرشیاکلی بعد از ۵۰ دقیقه صورت نمی‌گیرد. (نمودارهای شماره ۳ و ۴). همچنین شدت تابش $240 \mu\text{W.s/cm}^2$ (حاصل از تابش دو لامپ ۸ وات UV-A)، حداقل شدت تابش لازم برای تأمین انرژی کافی جهت فعال‌سازی کاتالیست و فتوکاتالیستی شدن فرآیند حذف باکتری‌های مورد مطالعه بود (نمودارهای شماره ۳ و ۴). حذف فتوکاتالیستی تعداد مختلف از باکتری‌های /شرشیاکلی با استفاده از یک لایه نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی صفحات شیشه‌ای تحت شدت تابش 240 و $360 \mu\text{W.s/cm}^2$ پرتو UV-A در نمودار شماره ۳ ارائه شده است.

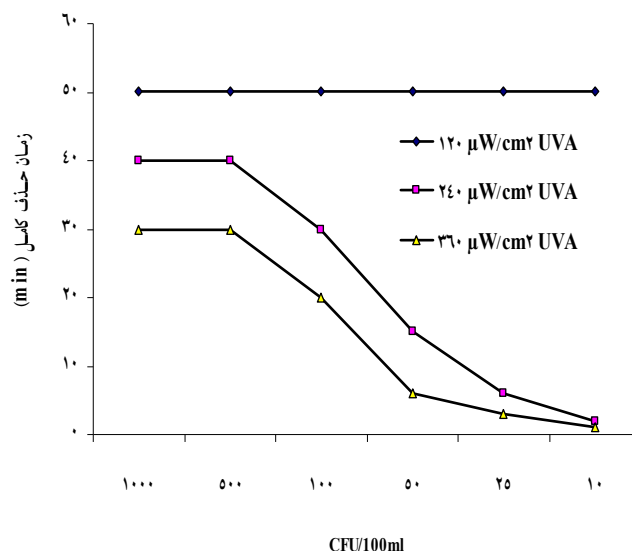
اندازه‌گیری شدت تابش انواع لامپ‌های مورد استفاده در فواصل ۲ و ۵ سانتی‌متری نشان داد شدت تابش با افزایش فاصله محل نصب لامپ از سطح بستر تثبیت شده، کاهش و با افزایش تعداد لامپ‌ها افزایش می‌یابد (نمودار شماره ۲). برای حصول نتیجه



تحت تابش با یک عدد لامپ ۸ وات UV-C دارای شدت تابش $1800 \mu\text{W.s/cm}^2$ ، در آزمون‌های محتوی ۱۰-۱۰۰۰ باکتری /شرشیاکلی و استرپتوکوکوس فکالیس در ۱۰۰ml بعد از حداکثر یک دقیقه تابش، حذف کامل باکتری‌ها انجام شد. بهترین حذف فتوکاتالیستی $10-1000 \text{ CFU}/100 \text{ ml}$ برای باکتری /شرشیاکلی مورد مطالعه با استفاده از یک لایه نانوذرات تثبیت شده اکسید روی و تحت تابش پرتوهای فرابنفش UV-A با شدت تابش $360 \mu\text{W.s/cm}^2$ (بین چهار شدت تابش مورد آزمایش) و طی مدت زمان ۲۰-۴۰ و برای استرپتوکوکوس فکالیس طی مدت ۲-۵۰ دقیقه انجام شد. نتایج حاصله نشان داد حذف به کمک شدت تابش کافی UV-A فقط در حضور کاتالیست امکان‌پذیر است و تحت شدت تابش‌های ضعیف



نمودار شماره ۴: حذف فتوکاتالیستی/استرپتوکوکوس فکالیس با استفاده از یک لایه نانوذرات اکسید روی تثبیت شده تحت شدت تابش های مختلف UV-A



نمودار شماره ۳: حذف فتوکاتالیستی/اشرشیاکلی با استفاده از یک لایه نانوذرات اکسید روی تثبیت شده تحت شدت تابش های مختلف UV-A

مقایسه نمودارهای شماره ۳ و ۴ نشان می دهد باکتری گرم مثبت استرپتوکوکوس فکالیس نسبت به باکتری اشرشیاکلی از مقاومت بیشتری در مقابل شرایط نامساعد و فرآیندهای فتوکاتالیستی برخوردار است و حذف آن در شرایط مساوی نیازمند زمان بیشتری است. اندازه گیری شدت تابش پرتو فرابنفش نشان داد جذب پرتو فرابنفش توسط نمونه آب محتوی سوسپانسیون میکروبی مورد استفاده در آزمایشها نزدیک به صفر بوده و کل پرتو تابیده شده، در صورتی که آب بدون کدورت باشد به سطح کاتالیست تثبیت شده می رسد.

پس از استفاده مکرر از بسترها جهت اطمینان از عملکرد و برای جلوگیری از کاهش کارایی آنها در آزمایشهای بعدی، صفحات شیشه ای مذکور یک ساعت در دمای 45°C حرارت داده شدند تا مجدداً احیا شوند. حذف فتوکاتالیستی باکتری ها هنگام استفاده از یک، دو و سه لایه نانوذرات تثبیت شده اکسید روی تحت تابش پرتوهای UV-A تقریباً یکسان بود و افزایش تعداد لایه ها تأثیری بر افزایش سرعت حذف باکتری ها نداشت. به همین علت، ادامه آزمون ها با استفاده از یک لایه تثبیت شده انجام شد. تغییر دبی چرخشی راکتور از ۲۰ به ۱۰۰ میلی لیتر بر دقیقه تأثیر قابل توجهی بر کارایی راکتور نداشت. pH خشی نمونه ها نیز تا پایان آزمون ها تغییر نیافت.

حذف فتوکاتالیستی تعداد مختلف از باکتری های استرپتوکوکوس فکالیس با استفاده از یک لایه نانوذرات اکسید روی تثبیت شده بر روی صفحات شیشه ای تحت شدت تابش ۲۴۰ و $360 \mu\text{W.s}/\text{cm}^2$ پرتو UV-A در نمودار شماره ۴ ارائه شده است. آزمون آنالیز واریانس دوطرفه نشان داد تفاوت میانگین بین زمان لازم برای حذف تعداد مختلف باکتری های اشرشیاکلی و استرپتوکوکوس فکالیس تحت شدت تابش های ۲۴۰ و $360 \mu\text{W.s}/\text{cm}^2$ با $p < 0.05$ معنی دار است، ولی بین شدت تابش های 360 و $390 \mu\text{W.s}/\text{cm}^2$ معنی دار نیست. در نتیجه شدت تابش $360 \mu\text{W.s}/\text{cm}^2$ یک شدت تابش بهینه برای حذف فتوکاتالیستی باکتری های استرپتوکوکوس فکالیس در این مطالعه است. کارایی راکتورها در حذف فتوکاتالیستی باکتری ها، با افزایش مدت و شدت تابش تا $360 \mu\text{W.s}/\text{cm}^2$ افزایش می یابد (نمودار شماره ۳ و ۴). همچنین با افزایش تعداد باکتری ها، زمان لازم برای حذف کامل آنها افزایش می یابد، به ویژه وقتی تعداد آنها بیشتر از $50 \text{ CFU}/100 \text{ ml}$ باشد. در این حالت حذف فتوکاتالیستی باکتری ها نیز با سرعت کمتر و طی مدت زمان بیشتری انجام می گیرد. آزمون آماری صورت گرفته بر مبنای روش توکی در شدت تابش های ۲۴۰ و $360 \mu\text{W.s}/\text{cm}^2$ نشان داد تفاوت میانگین زمان لازم برای حذف ۱۰۰۰ و $500 \text{ CFU}/100 \text{ ml}$ معنی دار نیست ($p < 0.05$).

بحث

فرآیندهای فتوکاتالیستی یکی از گزینه‌های قوی و کارآمد در مقابل روش‌های متداول تصفیه آب برای حذف انواع آلاینده‌ها، به‌ویژه ترکیبات آلی محلول و عوامل بیماری‌زای موجود در آب هستند و امروزه نیز در حد گسترده‌ای مورد توجه قرار گرفته‌اند. یکی از زمینه‌های کاربرد این نوع فرآیندها، گندزدایی آب و حذف عوامل بیماری‌زا از آبهای آشامیدنی، به‌عنوان یکی از نگرانی‌های صنعت آب در سطح جهان است (۲). ترکیبات مختلفی با قابلیت فتوکاتالیستی جهت استفاده در تصفیه آب پیشنهاد شده‌اند که در بین آنها اکسید روی دارای مزایای قابل توجهی است و ثابت شده این ترکیب پتانسیل تحریک‌پذیری و کاربرد را به‌صورت یک عامل آنتی‌باکتریال در حضور نور مرئی و فرابنفش دارد (۱۹). به‌همین علت، نانوذرات اکسید روی به‌عنوان کاتالیست و اولین بار به‌شکل تثبیت‌شده جهت حذف عوامل بیماری‌زا در این تحقیق مورد استفاده قرار گرفت. نتایج XRD حاصل از بررسی نانوذرات اکسید روی؛ خلوص و ساختار کریستالی نانوذرات اکسید روی را نشان می‌دهد (نمودار شماره ۱). در این نمودار، پیک‌های مربوط به سایر ناخالصی‌ها مشاهده نمی‌شود و پیک‌های رسم‌شده روی نمودار، مربوط به XRD نمونه مورد مطالعه است. دستگاه‌های XRD، این پیک‌ها را با پیک‌های نمودار اکسید روی استاندارد (شناخته‌شده با کد شماره ۱۴۵۱-۳۶) مقایسه نموده و مطابقت پیک‌های نمونه با کارت‌های استاندارد اکسید روی و درجه خلوص نانوذرات اکسید روی را نشان می‌دهند. Wenliang و همکاران در مطالعه خود با استفاده از الگوی XRD برای تشخیص خصوصیات نانوکاتالیست، خالص بودن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم را با توجه به پیک‌های منحنی XRD تعیین نمودند (۲۰). Chen و همکاران نیز جهت تعیین ترکیب فاز کریستالی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با استفاده از XRD، متوسط ابعاد کریستالی نانوذرات را وابسته به شرایط مختلف تولید نانوذرات بین ۳۰-۱۵ nm تعیین کردند (۲۱). تأمین شدت تابش از جمله شرایط لازم برای فعال‌شدن فرآیند فتوکاتالیستی و تحریک الکترون‌های باند ظرفیت است. برای این منظور پرتوهای تابشی باید دارای یک حداقل از انرژی معادل و یا بیشتر از انرژی باند گپ کاتالیست باشند. نتایج این تحقیق

نشان داد شدت تابش $240 \mu\text{W.s/cm}^2$ دارای این حداقل انرژی برای باکتری‌های مورد بررسی است، شدت تابش $360 \mu\text{W.s/cm}^2$ نیز به‌عنوان شدت تابش بهینه دارای حدی از انرژی بوده که باکتری‌های مورد مطالعه را با راندمان بالایی حذف می‌کند و مطابق نتایج آزمون آنالیز واریانس دوطرفه اختلاف معنی‌داری را با شدت تابش $240 \mu\text{W.s/cm}^2$ نشان می‌دهد.

به عبارت دیگر با افزایش شدت تابش، کارایی راکتور افزایش می‌یابد، درحالی‌که شدت تابش بالاتر در شرایط یکسان و با استفاده از همان آزمون، اختلاف معنی‌داری را نشان نمی‌دهد. لذا می‌توان نتیجه گرفت شدت تابش، متغیر مؤثری در کارایی این گونه راکتورها است و با افزایش شدت تابش تا حدی کارایی راکتور در فرآیند فتوکاتالیستی برای حذف باکتری‌ها افزوده می‌شود و از آن حد به بعد تغییر معنی‌داری در کارایی راکتور مشاهده نمی‌شود.

این نتیجه با نتایج حاصله در بسیاری از مطالعات دیگر همخوانی دارد. در این مطالعات اثر افزایش شدت تابش پرتو فرابنفش بر افزایش سرعت حذف باکتری‌ها نیز مورد تأکید قرار گرفته است (۱۱، ۲۲، ۲۳). Dheaya و همکاران نیز طی مطالعه خود نشان دادند افزایش شدت تابش پرتو فرابنفش سبب افزایش حذف باکتری‌ها می‌شود و برای حذف باکتری‌ها در شدت تابش‌های پایین‌تر نیز نیاز به زمان تماس بیشتری است (۲۴).

همچنین نتایج حاصل از مطالعات برخی از محققین نشان می‌دهد که افزایش شدت تابش پرتو فرابنفش و زمان در معرض قرارگیری، سبب افزایش سرعت حذف باکتری‌های کلیفرم مورد مطالعه می‌شود (۲۵، ۲۶).

تفاوت نتایج مطالعه حاضر با یافته‌های سایر تحقیقات در این است که نتایج این مطالعه نشان داد افزایش شدت تابش در شرایط یکسان تا حدی می‌تواند بر افزایش کارایی راکتور تأثیر مثبت داشته باشد و از آن حد به بعد فقط سبب افزایش مصرف انرژی می‌شود. البته شدت تابش لازم برای حذف انواع باکتری‌ها متفاوت است، به‌عنوان مثال شدت تابش لازم بدون حضور کاتالیست برای حذف باکتری /استریتوکوکوس فکالیز، دو برابر باکتری /شرشیاکلی است.

با توجه به اینکه شدت تابش لازم برای حذف ۹۹/۹٪ باکتری

اشرشیاکلی $3000 \mu W.s/cm^2$ می باشد، در نتیجه شدت تابش برای حذف همین مقدار استرپتوکوکوس فکالیس بیش از ۱/۵ برابر؛ یعنی $4500 \mu W.s/cm^2$ است (۵). نتایج این تحقیق نشان داد باکتری های گرم مثبت/استرپتوکوکوس فکالیس نسبت به باکتری های گرم منفی/اشرشیاکلی از مقاومت بیشتری در مقابل فرآیندهای فتوکاتالیستی برخوردارند، و حذف آنها در شرایط مساوی نیازمند زمان بیشتری است.

مطالعات نشان داده است این اختلاف مربوط به تفاوت ساختار ممبران سلولی آنها می باشد (۴، ۵). با استفاده از آزمون توکی در این تحقیق مشاهده شد که در فرآیند حذف فتوکاتالیستی باکتری های/استرپتوکوکوس فکالیس زمان تماس یا در معرض قرارگیری با افزایش تعداد اولیه باکتری ها تا ۵۰۰ عدد تحت یک شدت تابش ثابت افزایش می یابد و زمان تماس و تعداد آنها نیز متغیر مؤثری در کارایی این فرآیندها است.

در سایر مطالعات نیز تعداد اولیه باکتری ها، به عنوان یکی از عوامل اصلی مؤثر بر کارایی راکتورها معرفی شده است (۲۸). به همین علت، در نمودار شماره ۳ و ۴ مشاهده می شود با افزایش تعداد باکتری ها، زمان لازم برای حذف آنها با یک شدت تابش ثابت بیشتر شده است. Dunlop و همکاران نیز در تحقیق خود حذف فتوکاتالیستی باکتری ها از آب، میزان گندزدایی و یا زمان غیرفعال سازی در راکتورهای مورد بهره برداری را از جمله مهم ترین متغیرها معرفی نمودند (۱۱).

با افزایش طول موج تابش در طیف الکترومغناطیسی به علت کاهش انرژی فوتون ها، کاهش تأثیر و کارایی پرتوها (بدون حضور کاتالیست) در غیرفعال کردن میکروب ها و در نتیجه کاهش خطر آنها برای سلامتی انسان در صورت قرار گرفتن در معرض آنها مشاهده می شود (۲۷).

همان طور که نتایج نشان داد پرتوهای UV-C که طول موج کوتاه تری نسبت به UV-A دارند، به تنهایی و در غیاب کاتالیست در مدت کوتاهی قادر به حذف باکتری ها هستند، ولی حذف به کمک پرتو UV-A (با طول موج بالا و نزدیک ناحیه مرئی) با شدت تابش ۱۰ برابر کمتر و شرایط مورد مطالعه نیز در این تحقیق در حضور کاتالیست امکان پذیر است.

با توجه به فتوکاتالیستی شدن فرآیند حذف عوامل بیماری زا از

آب به کمک UV-A و کمتر بودن خطر این پرتو برای سلامتی انسان، امروزه قابلیت های آن جهت گندزدایی آب در حضور کاتالیست به شدت مورد توجه قرار گرفته است. عمق نفوذ پرتو فرابنفش در اکسید روی کمتر از دی اکسید تیتانیوم است، در نتیجه افزایش لایه های اکسید روی تثبیت شده در این مطالعه سبب افزایش سرعت کارایی راکتور نمی شود، در حالی که در بعضی گزارش ها جهت افزایش فعالیت فتوکاتالیستی افزایش تعداد لایه های تثبیت شده و مقدار مواد تثبیت شده روی بسترها مورد تأکید قرار گرفته است (۲۸).

در این تحقیق ثابت شد که با توجه به شرایط موجود، این مطلب خیلی صدق نمی کند؛ زیرا با افزایش تعداد لایه ها و ضخیم شدن آنها، به خصوص از دو لایه به بالا ($7 \mu m$ و بیشتر)، لایه های تثبیت شده اغلب ناپایدارتر و دارای استحکام کمتری هستند. نکته دیگر، غلظت اولیه سوسپانسیون مورد استفاده در تثبیت کاتالیست روی بستر بوده که ممکن است بتوان از یک سوسپانسیون ۵-۱٪ لایه هم به راحتی به روش حرارتی تثبیت نمود، ولی تثبیت از یک سوسپانسیون ۵٪ نظیر آنچه در این تحقیق استفاده شد نتیجه متفاوتی خواهد داشت.

در مطالعات صورت گرفته، با اندازه گیری عمق نفوذ پرتو فرابنفش با طول موج $365 nm$ در لایه های اکسید روی تثبیت شده نشان داده شده است که عمق نفوذ پرتو UV-A تقریباً $40 nm$ است (۱۵، ۲۹)، در حالی که عمق یک لایه تثبیت شده نانوذرات اکسید روی در این تحقیق، به کمک SEM، $4/5 \mu m$ اندازه گیری شد. در نتیجه یکی از علل عدم تأثیر افزایش تعداد لایه های تثبیت شده نانوذرات اکسید روی بر افزایش کارایی فرآیند فتوکاتالیستی در این تحقیق ممکن است ناشی از همین عدم توان نفوذ بیشتر پرتو UV-A در لایه های تثبیت شده باشد.

معمولاً متناسب با نوع آلاینده و شدت تابش و نوع کاتالیست، لایه گذاری تا یک ضخامت بهینه ای کافی است و از آن به بعد، موجب افزایش کارایی راکتورها نخواهد شد (۱۵).

به همین علت، یک لایه تثبیت شده با استفاده از سوسپانسیون ۵٪ می تواند ضخامت کافی از این کاتالیست را فراهم کند و افزایش تعداد لایه ها در افزایش کارایی راکتور تأثیری ندارد؛ حتی ممکن است در صورت انجام آزمون ها با یک لایه تثبیت شده با ضخامت

کمتر مثل یک لایه سوسپانسیون ۳٪ نیز همان نتایج به دست آمده در این تحقیق باشد. Nagarajan و همکاران نیز طی مطالعه خود نتیجه مشابهی را مبنی بر اینکه تفاوت معنی داری بین نتایج یک لایه یا دو لایه تثبیت شده نانوذرات در آزمون های حذف باکتری ها وجود ندارد، گزارش نمودند (۳۱).

از جمله محدودیت های این تحقیق در مراحل تثبیت نانوذرات، فراهم نبودن تکنیک مناسب تر جهت توزیع یکنواخت سوسپانسیون نانوذرات اکسید روی بر روی صفحات شیشه بود که ممکن است در صورت توزیع یکنواخت نانوذرات بر روی سطح صفحات شیشه، کارایی راکتور مورد بررسی، تحت تأثیر قرار گیرد.

از جمله محدودیت های دیگر این تحقیق، ضرورت دقت کامل در تنظیم دما طی مراحل مختلف تثبیت و افزایش آرام پلکانی دما و محدود بودن رنج شدت تابش مورد استفاده و مشکل تأمین لامپ هایی با طول موج و شدت تابش مورد نظر بود. ترکیبات مختلفی با قابلیت فتوکاتالیستی برای استفاده در تصفیه آب تا به حال مورد بررسی قرار گرفته اند که در بین آنها اکسید روی دارای مزایای قابل توجهی است و در این مطالعه و سایر تحقیقات انجام شده نیز ثابت شد که این ترکیب پتانسیل تحریک پذیری و کاربرد را به عنوان یک عامل آنتی باکتریال در حضور نور مرئی و فرابنفش دارد (۱۹).

همچنین Padmavathy و همکاران در طی آزمایش های باکتریولوژیک نشان دادند اثرات باکتری کشی نانوذرات اکسید روی بیشتر از ذرات پودر اکسید روی است و با کاهش ابعاد ذرات اکسید روی، فعالیت باکتری کشی آنها افزایش می یابد (۳۰). در خصوص مکانیزم های ضد میکروبی نانوذرات اکسید روی در این گونه تحقیقات، تا به حال نظرات مختلفی مطرح شده است. معمولاً مکانیسم حذف فتوکاتالیستی باکتری ها به علت واکنش گونه های بسیار فعال اکسیژن، به ویژه رادیکال های هیدروکسیل با آنها می باشد (رادیکال های هیدروکسیل نیمه عمر کوتاهی حدود ۳۰ نانو ثانیه در جامدات دارند) (۳۱). در مطالعات آزاد شدن H_2O_2 به عنوان مکانیزم، مسئول فعالیت ضد میکروبی معرفی شده است (۳۲).

برخی از گزارش ها حاکی از غیرفعال سازی فتوکاتالیستی باکتری ها به علت اکسیداسیون کوآنزیم های داخل سلولی است، که منجر به اختلال در تنفس سلول می شود. همچنین عده ای معتقدند بی نظمی و اختلال در قابلیت نفوذ و از دست دادن کنترل یونها سبب تجزیه جدار سلولی و غیرفعال سازی باکتری ها می شود.

در فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده ها نیز وظیفه اصلی برعهده رادیکال هیدروکسیل است و رادیکال های H_2O و O_2 نقش کمتری دارند. حتی H_2O_2 هم به عنوان یک گونه فعال کمتر مورد توجه بوده است. نتایج بعضی مطالعات انجام شده نشان می دهد ممبران سلولی، جایگاه اولیه حمله و واکنش گونه های مختلف اکسیژن است. حملات اکسیداسیون ممبران سلولی باکتری ها منتهی به پراکسیداسیون لیپیدها می شود. ممبران سلولی باکتری ها شرایط تنفس سلولی را فراهم می کنند. با مختل شدن ممبران سلولی، تنفس سلولی هم مختل شده و فرآیند اکسیداسیون اجزای داخل سلول باکتری ها منجر به مرگ غیرقابل بازگشت باکتری ها می شود (۳۰، ۳۳). John و همکاران نشان دادند باکتری ها طی فرآیند فتوکاتالیستی به طور کامل حذف می شوند و بعد از پایان فرآیندها نیز در محیط، غیرقابل شناسایی هستند (۳۴).

در مطالعات متعدد انجام شده، حذف فتوکاتالیستی میکروارگانیسم ها و عوامل بیماری زا به اثبات رسیده است (۲۲، ۳۵). تثبیت حرارتی نانوذرات و توسعه کاربرد نانوذرات تثبیت شده در حذف فتوکاتالیستی باکتری ها در مقابل روش های سوسپانسیون که در مقالات متعدد تا به حال گزارش شده است از جمله امتیازات این روش پیشنهادی است.

همچنین مصرف کمتر انرژی و ایمن تر بودن آن نسبت به پرتو UV-C از جمله مزایا و نوآوری این تحقیق است. گرچه تا به حال نتایج این گونه تحقیقات به مرحله کاربردی نرسیده، ولی با تحقیق و توسعه بیشتر این تکنیک ها و بهینه شدن شرایط کار راکتورها در آینده نزدیک، شاید بتوان از آنها به صورت غیرمتمرکز و در مقیاس کوچک برای تصفیه آب در محل مصرف استفاده نمود. البته جهت افزایش بازده گندزدایی و کاهش بار آلی و حذف پیش سازهای THMs موجود در آب، اکسیداسیون فتوکاتالیستی به جای مرحله پیش تصفیه گندزدایی با کلر در آب های سطحی با کدورت پایین پیشنهاد شده است (۲۸).

نتیجه گیری

در این مطالعه حذف فتوکاتالیستی عوامل باکتریایی، به ویژه باکتری‌های شاخص آلودگی میکروبی آب به کمک یک لایه نانوذرات تثبیت شده اکسید روی بر روی صفحات شیشه تحت مدت و شدت تابش کافی پرتو UV-A به اثبات رسید و نشان داده شد کارایی فرآیندهای فتوکاتالیستی در حذف این باکتری‌ها با افزایش مدت و شدت تابش زیاد می‌شود. این فرآیندها، تکنولوژی جدید و قابل توسعه‌ای تحت شرایط بهینه و بدون وجود مشکلات ناشی از کاربرد نانوذرات به صورت سوسپانسیون و بدون تولید محصولات جانبی ناشی از گندزدهای متداول در حذف آلاینده‌های میکروبی آب می‌باشند.

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از زحمات آقای دکتر علی اکبر کریمی زارچی که به عنوان مشاور آماری این تحقیق ما را یاری نمودند، صمیمانه سپاسگزاریم.

امروزه توجه خاصی به فرآیندهای فتوکاتالیستی جهت استفاده در تصفیه انواع فاضلاب‌های صنعتی و حذف ترکیبات آلی پیچیده و خطرناک شده است و مطالعات گسترده‌ای نیز در این زمینه انجام شده و در مواردی هم در مقیاس صنعتی اجرا شده‌اند.

با توجه به مباحث فوق پیشنهاد می‌شود تحقیقات جدیدی در جهت افزایش سرعت و کارایی فرآیندهای فتوکاتالیستی حذف اشرشیاکلی و استرپتوکوکوس فکالیس و یا سایر باکتری‌های شاخص آلودگی آب با استفاده از پرتو فرابنفش UV-A و نور مرئی خورشید و با در نظر گرفتن موارد زیر انجام شود.

با افزایش سطح ویژه نانوذرات، استفاده از نانوذرات با قطرهای مختلف، تثبیت نانوذرات با غلظت کمتر مانند ۰.۲٪، تغییر محدوده شدت تابش، افزایش جایگاه‌های فعال (در نتیجه افزایش جذب انرژی فوتون‌ها و کاهش انرژی باند گپ) و دوپینگ نانوذرات، کارایی بالاتر این فرآیندها قابل دستیابی است، که مطمئناً آف‌های جدیدی را خواهد گشود.

References:

1. Mark A, Paul W, Menachem E, John G, Benito J, Anne M. Science and Technology for Water Purification in the Coming Decades. *Nature* 2008;452(20):301-310.
2. Christensen PA, Curtis TP, Egerton TA, Kosa S, Tinlin JR. Photoelectrocatalytic and Photocatalytic Disinfection of E. coli Suspensions by Titanium Dioxide. *Appl Catal B Environ* 2003;41(4):371-386.
3. Belapurkar AD, Sherkhane P, Kale SP. Disinfection of Drinking Water Using Photocatalytic Technique. *Current Sci* 2006;91(1):73-76.
4. Chantal G, Thu-Hoai B, Caroline F, Vincent M, Bruno L, Philippe L. Microbiological Disinfection of Water and Air by Photocatalysis. *C R Chimie* 2008;11:107-113.
5. Bitton G. *Wastewater Microbiology*. 3rded. New York: John Wiley & Sons; 2005. p. 76-89,198-202.
6. Savage N, Diallo M. Nanomaterials and Water Purification: Opportunities and Challenges. *J Nanopart Res* 2005;7:331-342.
7. Adams LK, Lyon DY, Alvarez PJ. Comparative Eco-toxicity of Nanoscale TiO₂, SiO₂, ZnO Water Suspensions. *Water Res* 2006;40(19):3527-3532.
8. Daneshvar N, Aber S, Dorraji MS, Khataee AR, Rasoulifard MH. Photocatalytic Degradation of the Insecticide Diazinon in the Presence of Prepared Nanocrystalline ZnO Powders Under Irradiation of UV-C Light. *Sep Pur Technol* 2007;58(1):91-98.

9. Jayalakshmi M, Palaniappa M, Balasubramanian K. Single Step Solution Combustion Synthesis of ZnO/carbon Composite and its Electrochemical Characterization for Supercapacitor Application. *Int J Electrochem Sci* 2008;3:96-103.
10. Zhou H, Smith DW. Advanced Technologies in Water and Wastewater Treatment. *J Environ Eng Sci* 2002;1:247-264.
11. Dunlop PSM, Byrne JA, Manga N, Eggins BR. The Photocatalytic Removal of Bacterial Pollutants from Drinking Water. *J Photoch Photobio A-Chem* 2002;148(1-3):355-363.
12. Kamat PS, Huehn R, Nicolaescu R. Semiconductor Nanostructures for Simultaneous Detection and Degradation of Organic Contaminants in Water. *J Photochem Photobiol A: Chem* 2008;42:573-577.
13. Tam KH, Djuricic AB, Chan CMN, Xi YY, Tse CW, Leung YH, Chan WK, Leung FCC, Au D. Antibacterial Activity of ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method. *Thin Solid Films* 2008;516(18):6167-6174.
14. Caballero L, Whitehead K, Allen N, Verran J. Inactivation of Escherichia Coli on Immobilized TiO₂ Using Fluorescent Light. *J Photochem Photobiol A: Chem* 2009;202(2-3):92-98.
15. Antoniou MG, Dionysiou DD. Application of Immobilized Titanium Dioxide Photocatalysts for the Degradation of Creatinine and Phenol, Model Organic Contaminants Found in NASA's Spacecrafts Wastewater Streams. *Catal Today* 2007;124(3-4):215-223.
16. Jimenez AE, Estrada CA, Cota AD, Roman A. Photocatalytic Degradation of DBSNa Using Solar Energy. *Sol Energ Mat & Sol Cell* 2000;60:85-95.
17. Behnajady M, Modirshahla N, Daneshvar N, Rabbani M. Photocatalytic Degradation of an Azo Dye in a Tubular Continuous-flow Photoreactor with Immobilized TiO₂ on Glass Plates. *Chem Eng J* 2007;127(1-3):167-176.
18. Behnajady MA, Modirshahla N, Mirzamohammady M, Vahid B, Behnajady B. Increasing Photoactivity of Titanium Dioxide Immobilized on Glass Plate with Optimization of Heat Attachment Method Parameters. *J Hazard Mater* 2008;160(2-3):508-513.
19. Jones N, Ray B, Ranjit KT, Manna AC. Antibacterial Activity of ZnO Nanoparticle Suspensions on a Broad Spectrum of Microorganisms. *FEMS Microbiol Lett* 2008;279(1):71-76.
20. Wenliang G, Ruicai J, Jixin C, Xinxin G, Haisheng Z, Fuxiang Z, Naijia G. Titania-supported Bimetallic Catalysts for Photocatalytic Reduction of Nitrate. *Catal Today* 2004;90(3-4):331-336.
21. Chen YJ, Dionysios DD. Bimodal Mesoporous TiO₂-P25 Composite Thick Films with High Photocatalytic Activity and Improved Structural Integrity. *Appl Catal B: Environ* 2008;80(1-2):147-155.
22. Daneshvar N, Niaei A, Akbari S, Aber S, Kazemian N. Photocatalytic Disinfection of Water Polluted by Pseudomonas Aeruginosa. *Global Nest J* 2007;9(2):132-136.
23. Lachheb H, Puzenat E, Houas A, Ksibib M, Elalouib E. Photocatalytic Degradation of Various Types of Dyes in Water by UV-irradiated Titania. *Appl Catal B: Environ* 2002;39(1):75-90.
24. Dheaya A, Patrick D, Trudy M, Anthony J. Photocatalytic Inactivation of E. coli in Surface Water Using Immobilised Nanoparticle TiO₂ Films. *Water Res* 2009;43:47-54.
25. Yong-Suk C, Joon-Chu L, Byung-Voo K. Photocatalytic Disinfection of E. coli in a Suspended TiO₂/UV Reactor. *Korean J Chem Eng* 2000;17(6):633-637.
26. Attia AJ, Kadhim SH, Hussein HF. Photocatalytic Degradation of Textile Dyeing Wastewater Using Titanium Dioxide and Zinc Oxide. *E-Journal Chem* 2008;5(2):219-223.
27. Yongjun C, Dionysios D. Correlation of Structural Properties and Film Thickness to Photocatalytic Activity of Thick TiO₂ Films Coated on Stainless Steel. *Applied Catal B: Environ* 2006;69(1-2):24-33.

28. Pudukadu M, Kuppusamy S, Perumalsamy L, Nag-Choul C, Dong J. Two-Stage Removal of Nitrate from Groundwater Using Biological and Chemical Treatments. *J Biosci Bioeng* 2007;104(2):129-134.
29. Yongjun C, Dionysios D. Correlation of Structural Properties and Film Thickness to Photocatalytic Activity of Thick TiO₂ Films Coated on Stainless Steel. *Appl Catal B: Environ* 2006;69:24-33.
30. Padmavathy N, Vijayaraghavan R. Enhanced Bioactivity of ZnO Nanoparticles an Antimicrobial Study. *Sci Technol Adv Mater* 2008;9(3):1-7.
31. Sun DD, Tay JH, Tan KM. Photocatalytic Degradation of E. Coli form in Water. *Water Res* 2003;37(14):3452-3462.
32. Ge M, Guo C, Zhu X, Ma L, Han Z, HU W, Wang Y. Photocatalytic Degradation of Methyl Orange Using ZnO/TiO₂ Composites. *Frontiers Environ Sci Engin China* 2009;3(3):271-280.
33. Kabir MF, Vaisman E, Langford CH, Kantzas A. Disinfecting E. coli Bacteria In Drinking Water Using A Novel Fluidized Bed Reactor. *Int J Chem React Eng* 2003;1(1):A39.
34. John C, Crittenden R, Rhodes T, David W, Hand K, Howe J, George T. *Water Treatment Principles and Design*. 2nd ed. John Wiley & Sons; 2005. p. 509-573.
35. Guillard C, Bui T, Felix C, Moules V, Lina B, Lejeune P. Microbiological Disinfection of Water and Air by Photocatalysis. *Comptes Rendus Chimie* 2008;11(1-2):107-113.

Photocatalytic Removal of Escherichia Coli and Streptococcus Faecalis from Water Using Immobilized ZnO Nanoparticles

Masoumbeigi H.¹; Rezaee A.²; Khataee A.R.³; Hashemian J.⁴

¹Assistant Professor of Environmental Health, , Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Center for Military Health Research, Baqiyatallah University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

²Associate Professor of Environmental Health, Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

³Assistant Professor of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, Tabriz University, Tabriz, Iran.

⁴Associate Professor of Municipal & Industrial Wastewater, Water & Energy Institute, Sharif Industrial University, Tehran, Iran.

Corresponding Author:

Faculty of Medical Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran, Iran.

Email:
rezaee@modares.ac.ir

Received: 25 Jul, 2011

Accepted: 4 Sep, 2011

Abstract

Background and Objectives: Among different water treatment methods, photocatalytic process is applied as a new efficient technology with appropriate potential to remove inorganic, organic and microbial contaminants from water. This study aimed to evaluate photocatalytic removal of *Escherichia coli* and *Streptococcus faecalis* bacteria as microbial indicators of drinking water using immobilized ZnO nanoparticles on glass plates.

Methods: In this study, at first characteristics of ZnO nanoparticles were determined using scanning electron microscope (SEM) equipped with EDX system and X-ray diffraction (XRD), then ZnO nanoparticles were immobilized on glass plates using thermal method. The water samples containing the studied bacteria were irradiated by different intensities of UV-A and the effects of intensity and duration of irradiation, number of bacteria, number of immobilized ZnO nanoparticles layers, and reactor flow on the photocatalytic removal of the bacteria were evaluated.

Results: The optimal photocatalytic removal for both *Escherichia coli* and *Streptococcus faecalis* bacteria using one layer of immobilized ZnO nanoparticles, under 360 $\mu\text{Ws}/\text{cm}^2$ UV-A radiation for 2-40 and 2-50 minutes was 10-1000 CFU/100 ml. Photocatalytic process efficiency was promoted by increasing the duration and intensity of radiation intensity up to 360 $\mu\text{Ws}/\text{cm}^2$ and was decreased by increasing the numbers of bacteria. In addition, *Streptococcus faecalis* bacteria were more resistant to photocatalytic process than *Escherichia coli*.

Conclusion: Photocatalytic removal of bacterial contaminations using immobilized ZnO nanoparticles on glass plates is a novel technology and effective process that could be considered for water disinfection.

Keywords: Photocatalytic Removal; Immobilized ZnO nanoparticles; *Escherichia coli*; *Streptococcus faecalis*.