

## Photodegradation of the Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in the Presence of TiO<sub>2</sub> and P25/βCD Nano Photocatalysts in the Photoreactor

Sorur Safa<sup>1,2</sup>, Majid Mirzaei<sup>3</sup>

1. Ph.D student of Environmental Health Engineering, International Campus of Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran., (Corresponding Author), Tel: +9824-33414386, Email: sorur.safa@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-0954-2469

2. Student Research Committee, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran.

3. MSc of Photonics, Department of Physics, Institute for Advanced Studies in Basic Sciences (IASBS), Zanjan, Iran. ORCID ID: 0000-0003-3573-6985

### ABSTRACT

**Background and Aim:** The dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is common and toxic herbicide used around the world to control wide leaf weeds present in cereal crops. This herbicide is resistant to biodegradation and chemical degradation in the environment. The main purpose of this study is synthesis and optimizing of titania nanoparticles and evaluating their effectiveness in photodegradation of 2,4-D from aqueous solutions in both batch and flow photoreactors including light emitting diode (LED).

**Materials and Methods:** The First, the P25/βCD nano photocatalyst was synthesized and then its efficiency in the 2,4-D photo degradation was compared with commercial P25 nanophotocatalyst in both of the batch and flow photoreactors. Effective parameters include; the effects of nanocatalyst dose, select the best bed of catalyst, the β-CD amount on bed catalyst, irradiation time, kind of photoreactor on the photocatalytic degradation efficiency were investigated. The degradation was monitored using a UV-Vis spectrophotometer in 2,4-D absorption band at 284 nm.

**Results:** The optimum amount of P25, P25/β-CD nano photocatalysts were 1 and 0.1 g/L, respectively. In batch photoreactor the photodegradation efficiency of 2,4-D after 5 h with P25 and P25/β-CD as a photocatalyst were approximately 81 and 85% respectively. Also, in flow photoreactor 2,4-D degradation yield after 5 h in presence of P25 and P25/β-CD nano photocatalysts were 88.8 and 90.4% respectively. Also, after 5 consecutive periods of irradiation, photodegradation efficiency in presence of P25 and P25/β-CD nano photocatalysts were maintained 82.6 and 84%, respectively which indicates their remarkable stability.

**Conclusion:** The using of photodegradation process for the removal of organic pollutants, such as herbicides from aqueous solutions, is successful.

**Keywords:** 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid Herbicide, P25 and P25/β-CD Nano Photocatalysts, LED, Batch-mode Photoreactor, Flow-mode Photoreactor

Received: Feb 16, 2019

Accepted: Dec 23, 2019

**How to cite the article:** Sorur Safa, Majid Mirzaei. photodegradation of 2,4dichlorophenoxyacetic acid in the presence of TiO<sub>2</sub> and P25/βCD nano photocatalysts in the photoreactor SJKU 2020;25(2):93-111.

Copyright © 2018 the Author (s). Published by Kurdistan University of Medical Sciences. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution-Non Commercial License 4.0 (CCBYNC), where it is permissible to download, share, remix, transform, and buildup the work provided it is properly cited. The work cannot be used commercially without permission from the journal

## تخریب نوری آفت کش ۴و۲-دی کلروفنوکیسی استیک اسید در حضور $P25/\beta CD$ و $TiO_2$ نانوکاتالیزگر در راکتور نوری

سرور صفا<sup>۱،۲</sup>، مجید میرزایی<sup>۳</sup>

۱. دانشجوی دکترای مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بین الملل دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران (نویسنده مسئول)، تلفن ثابت: ۳۳۴۱۴۳۸۶-۰۲۴، پست

الکترونیک: sorur.safa@gmail.com، کد ارکید: ۰۰۰۰-۰۰۰۲-۰۹۵۴-۲۴۶۹

۲. کمیته تحقیقات دانشجویی، دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران.

۳. کارشناسی ارشد فوتونیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان، ایران. کد ارکید: ۰۰۰۰-۰۰۰۳-۳۵۷۳-۶۹۸۵

### چکیده

**زمینه و هدف:** ۴و۲-دی کلروفنوکیسی استیک اسید یک علف کش معروف و سمی است که به طور گسترده‌ای برای از بین بردن علف‌های هرز پهن برگ در محصولات غلات استفاده می‌شود. این علف کش در برابر تجزیه بیولوژیکی و شیمیایی در محیط زیست مقاوم است. هدف از این مطالعه، سنتز و بهینه‌سازی نانو ذرات تیتانیا در تخریب نوری ۴و۲-دی کلروفنوکیسی استیک اسید از محلول‌های آبی در هر دو راکتور نوری جریان ناپیوسته (batch) و جریان پیوسته (flow) شامل دایوهای ساطع کننده نوری (LED) است.

**مواد و روش‌ها:** ابتدا نانو نورکاتالیزگر  $P25/\beta CD$  سنتز شد و سپس کارایی آن در تخریب نوری ۴و۲-دی کلروفنوکیسی-استیک اسید با نانو نورکاتالیزگر تجاری  $P25$  در هر دو راکتور نوری با جریان ناپیوسته و پیوسته مقایسه شد. پارامترهای تأثیرگذار شامل دوز نانو نورکاتالیزگر، انتخاب نانو نورکاتالیزگر مناسب، مقدار اولیه  $\beta-CD$  بر روی بستر نانو نورکاتالیزگر، زمان نوردی و نوع راکتور نوری بررسی شدند. ارزیابی بازده تخریب نوری، با بازده جذب هر نمونه با اسپکتروفتومتر UV-Vis در طول موج ۲۸۴ نانومتر انجام شد.

**یافته‌ها:** مقدار بهینه نانو نورکاتالیزگر  $P25$  و  $P25/\beta-CD$  به ترتیب ۱ g/L و ۰/۱ بود. بازده تخریب نوری ۴و۲-دی-کلروفنوکیسی استیک اسید در راکتور نوری با جریان ناپیوسته در مدت زمان بهینه ۵ ساعت به ترتیب ۸۱ و ۸۵ درصد بود. این بازده در راکتور جریان پیوسته، در مدت زمان ۵ ساعت در حضور نانو نورکاتالیزگر  $P25$  و  $P25/\beta-CD$  به ترتیب ۸۸/۸ و ۹۰/۴ درصد به دست آمد. همچنین پس از ۵ دوره متوالی از کاربرد نانو نورکاتالیزگرها، بازده تخریب نوری در حضور  $P25$  و  $P25/\beta-CD$  به ترتیب ۸۲/۶ و ۸۴ درصد به دست آمد که نشان‌دهنده پایداری قابل توجه آن‌ها است.

**نتیجه‌گیری:** فرآیند تخریب نوری برای حذف آلاینده‌های آلی همچون علف‌کش‌ها از محیط‌های آبی کاربرد موفقیت آمیزی دارد.

**کلمات کلیدی:** علف کش ۴و۲-دی کلروفنوکیسی استیک اسید، نانو نورکاتالیزگرهای  $P25$  و  $P25/\beta-CD$ ، LED، راکتور نوری جریان ناپیوسته، راکتور نوری جریان پیوسته

وصول مقاله: ۹۷/۱۱/۲۷ اصلاحیه نهایی: ۹۸/۸/۲۵ پذیرش: ۹۸/۱۰/۲

## مقدمه

امروزه باتوجه به افزایش جمعیت؛ گسترش صنایع مختلف، تولید ترکیبات جدید، افزایش تولیدات صنعتی، باعث پدیدار شدن آلاینده‌های جدید و نوظهور شده است که اغلب آنها به تجزیه زیستی مقاوم می‌باشند. که این امر خود می‌تواند باعث آلودگی زیست محیطی و تغییر اکوسیستم زیستی شود. یکی از آلاینده‌های مقاوم به تجزیه که با رشد صنعتی میزان مصرف و همچنین نوع مواد تشکیل‌دهنده آنها زیاد شده است آفت‌کش‌ها می‌باشند (۱). ۴۲- دی کلروفلوکسی استیک اسید یک علف‌کش معروف و سمی از گروه فنوکسی استیک اسیدها با ویژگی‌های آروماتیکی ضعیف بوده که در سراسر جهان به طور گسترده‌ای برای از بین بردن علف‌های هرز پهن برگ در کشتزارهای برنج، گندم و ذرت و همچنین در پارک‌ها و مراتع استفاده می‌شود. آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا حد مجاز این علف‌کش را در آب آشامیدنی ۰/۱ ppm بیان کرده است (۲). سازمان بهداشت جهانی مقدار ۷۰ µg/L را به عنوان حداکثر غلظت مجاز ۴۲-دی کلروفلوکسی استیک-اسید برای آب آشامیدنی بیان کرده است (۳). این سازمان علف‌کش مذکور را در زمره آلاینده سرطان‌زا گروه II در نظر می‌گیرد (۴). به دلیل پایداری شیمیایی و بیولوژیکی این سم کاربرد روش‌های شیمیایی-بیولوژیکی نتیجه مطلوبی ندارند (۵، ۶). در سال‌های اخیر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برای تجزیه و حذف این سم به کار رفته است (۸، ۷). اکسیداسیون فتوکاتالیستی آفت‌کش‌ها در دهه‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است (۶). تجزیه نوری یکی از مکانیسم‌های طبیعی و اقتصادی است و در زمره فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) جهت تصفیه مواد گزنیوتیک در فاضلاب مانند آفت‌کش‌ها و پلی‌کلروبی-فیل‌ها است. در دهه‌های اخیر بحران جدی و فزاینده انرژی منجر به تحقیقات وسیعی در زمینه تبدیل انرژی نوری به انرژی شیمیایی با فرآیندهای فتوکاتالیستی گردید (۷-۱۱). فعالیت فتوکاتالیستی (PCA) توانایی یک ماده در ایجاد

یک جفت الکترون-حفره است که در نتیجه تماس با منبع نور (به‌طور مثال اشعه UV) حاصل می‌شود. حفره‌های الکترونی می‌توانند الکترون‌ها را از مواد یا از محلولی که درون آن هستند، بگیرند. لذا موادی که توانایی جذب نور دارند فعال شده و اکسید می‌شوند (۱۱). نور کاتالیزگر به کار رفته در این تحقیق تیتانیوم دی‌اکسید است که به علت ارزان قیمت بودن، عدم سمیت، فعالیت بالا و پایداری شیمیایی و بیولوژیکی بالا تحت شرایط نوردهی، مورد توجه بسیار بوده و یکی از پرکاربردترین نیمه‌رساناهای مورد استفاده است (۱۲). تیتانیوم دی‌اکسید از نظر ساختاری به سه فرم آناتاز، روتیل و بروکیت وجود دارد (۱۴، ۱۳). گاف انرژی  $\text{TiO}_2$  بسته به ساختار و اندازه ذرات در محدوده ۳/۲ eV-۳ است.  $\text{TiO}_2$  تجاری مورد استفاده (P25) دارای گاف انرژی ۳/۲ eV است که برابر با انرژی فوتون‌های با طول موج ۳۸۵ nm است (۱۵). دیود ساطع کننده نوری (LED) گزینه مناسبی برای منبع نور است که با مصرف انرژی پایین در واکنش‌های فتوکاتالیستی استفاده می‌گردد (۱۸-۱۶). مزایای عمده استفاده از این لامپ‌ها عبارت‌اند از: ارزان قیمت، سازگار با محیط، بازده بالای فوتون، ولتاژ الکتریسته پایین، پایداری توان، امکان انتشار در طول‌موج‌های گسترده‌تر (مادون قرمز، نور مرئی و فرابنفش نزدیک) و عدم نیاز به خنک‌سازی در طول مدت زمان طولانی فرآیند برای معدنی‌سازی کامل آلاینده‌ها (۱۹).  $\beta$ -سیکلودکسترین یک الیگوساکارید حلقوی دارای یک حفره هیدروفوبی است و این توانایی را دارد که با مولکول‌های آلی ارتباط برقرار نموده و کمپلکس ایجاد کند (۲۰). هدف از پژوهش حاضر سنتز و بهینه‌سازی کاربرد نانو ذرات تیتانیا در تخریب نوری سم ۴۲-دی کلروفلوکسی استیک اسید از محلول-های آبی است؛ که در هر دو راکتور نوری ناپیوسته (batch) و پیوسته (flow) انجام شد. ضمن انجام فرآیند تخریب در راکتور نوری پیوسته، برای پایش لحظه به لحظه تمامی پارامترهای مؤثر بر واکنش، راکتور به کامپیوتر متصل شد. برای تشخیص میزان حذف آلاینده مورد نظر از سنجش

فوتومتری استفاده شد که در حضور انواع لامپ‌های LED مورد مطالعه قرار گرفت.

### مواد و روش‌ها

این تحقیق یک مطالعه تجربی-کاربردی است که در مقیاس آزمایشگاهی در آزمایشگاه شیمی آلی ۴ دانشکده شیمی دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان انجام شده است. مراحل انجام تحقیق به شرح ذیل است.

مواد شیمیایی و وسایل مورد استفاده

تمام مواد و واکنشگرهای مورد استفاده از شرکت‌های تولید کننده مواد شیمیایی مرک (Merck)، فلوکا (Fluka) و آلدریچ (Aldrich) خریداری گردید. برای اطمینان از پراکندگی یکنواخت نانو ذرات مصرفی در محلول واکنش از حمام فراصوت E Euronda S.P.A مدل 4D از شرکت Vicenza ساخت کشور ایتالیا با فرکانس kHz ۳۵ و توان  $w\ cm^{-2}$  ۱۵۰ که دارای دو مبدل فراصوت در زیر مخزن استیلی ظرف حمام است، استفاده گردید. لامپ-های LED مورد استفاده در این پروژه شامل LED های با طول موج‌های ۳۶۵ و ۴۰۰ نانومتر با توان‌های ۱۰ و ۲۰ وات با شدت تابش  $100\ mW/cm$  همگی از شرکت HP Star خریداری گردید. از فیلترهای سرسنگی (USP C.A  $0.22\ \mu m$ ) ساخت شرکت سارتریوس آلمان برای صاف-سازی نمونه‌ها بعد از انجام واکنش استفاده گردید. به منظور اندازه‌گیری میزان این علف کش، میزان جذب محلول‌های سنتتیک حاوی این ماده قبل و بعد از انجام آزمایش‌ها توسط اسپکتروفتومتر جذبی UV-Vis شرکت Pharmacia Biotech آلمان مدل Ultrospec 3100 اندازه‌گیری شدند. جهت اندازه‌گیری تغییرات pH حاصل از سنتز نانو ذرات P25/ $\beta$ -CD و رسیدن به pH محدوده ۳-۴ که نشان از ساخته شدن آن بود از pH متر Metrohm مدل ۸۲۶ ساخت کشور سوئیس استفاده گردید. طیف سنجی UV-Vis کاتالیزوگرهای نوری تهیه شده با استفاده از دستگاه طیف سنجی مدل Cary-5 VARIAN گرفته

شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) توسط دستگاه Philips CM-120 ساخت کشور هلند در ولتاژ ۱۲۰ keV گرفته شدند. صحت تشکیل محصولات توسط طیف‌سنجی فروسرخ با استفاده از دستگاه FT-IR Bruker vector و از بررسی طیف‌های NMR گرفته شده توسط دستگاه Bruker 400 MHz در حلال کلروفرم دوتریم‌دار بررسی شده و در موارد لازم از آب دوتریم‌دار نیز استفاده شده است. آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) و آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) با استفاده از دستگاه STA 409 PC/4/H LUXX NETZSCH ساخت کشور آلمان انجام گرفت.

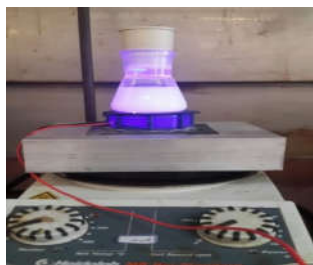
آزمایش‌های جذب-وا جذب نیتروژن با به کارگیری دستگاه Belsorp-mini-BEL.Inc ساخت کشور ژاپن، در دمای ۷۷ K صورت گرفت. لازم به ذکر است که قبل از انجام این آزمایش، همگی نمونه‌ها به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۳۷۳ K تخلیه گازی شدند. مساحت سطح با استفاده از روش BET و توزیع اندازه حفرات از طریق شاخه جذبی منحنی جذب-وا جذب نیتروژن با به کارگیری روش BJH تعیین شد. جهت خشک کردن مواد تهیه شده نیز از آون Heraeus استفاده گردید.

دستور کار سنتز نانو ذرات P25/ $\beta$ CD

در یک بالن پیرکس ۲۵ میلی‌لیتری ته گرد، مقدار ۱۰ میلی‌لیتری آب تقطیر شده و نسبت‌های مختلف سیکلودکسترین در محدوده ۵-۲۰ میلی گرم (نسبت مولی ۲-۴ دی کلرو فنوکسی استیک اسید به سیکلودکسترین ۱ به ۱، ۱ به ۱/۵، ۱ به ۲ و ۱ به ۲/۵) ریخته و مقدار ۵۰ میلی گرم تیتانیا P25 به آن اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه تحت امواج فرا صوت قرار داده شد. سپس درب واکنش به خوبی بسته و سپس تحت تابش لامپ LED ۲۰ وات با طول موج ۴۰۰ نانومتر به مدت ۱۲ تا ۱۴ ساعت قرار گرفت. pH در ابتدا حدود ۷ و با گذشت زمان به ۴ تغییر کرد؛ بنابراین با گذشت زمان ترکیبی از P25/ $\beta$ -CD در محلول واکنش ایجاد شد.

جهت تخریب نوری سم ۲ و ۴ دی کلرو فنوکسی استیک اسید از دو راکتور batch و flow به‌طور جداگانه استفاده گردید.

راکتور نوری جریان ناپیوسته (batch-mode) این راکتور شامل لامپ LED با طول موج ۴۰۰ نانومتر و توان ۲۰ وات است که روی هیت سینک نشاندۀ شده است (شکل ۱). برای جلوگیری از تابش نور به بیرون از فویل آلومینیومی استفاده شد. برای به حداقل رساندن افزایش دمای واکنش از یک فن کوچک در کنار هیت سینک استفاده شد. این یکی از مزایای استفاده از لامپ LED برای تخریب نوری آلاینده است که با گذشت مدت زمان طولانی، دمای محلول واکنش به کمک یک فن کوچک در حد دمای محیط باقی می‌ماند و مانند لامپ‌های جیوه‌ای یا زنونی دمای بالا ایجاد نمی‌کنند.



شکل ۱. راکتور نوری با جریان ناپیوسته (batch)

راکتور نوری جریان پیوسته (flow-mode) این راکتور شامل یک ارلن به گنجایش ۵۰۰ میلی لیتر که روی هیت سینک قرار گرفته به همراه یک پمپ مگنتیک برای پمپاژ محلول داخل ارلن به محفظه واکنش است. محفظه واکنش شامل منبع نوردهی است که این منبع مجموعه‌ای از دیودهای پرتوان که شامل ۲۰ عدد دیود ۳ وات ۴۰۰-۳۶۵ نانومتر که ولتاژ مصرفی هر کدام ۳/۲ ولت و جریان مصرفی ۶۰۰ میلی آمپر است به‌علاوه‌ی ۴ عدد دیود ۱۰ وات ۴۰۰-۳۶۵ نانومتر با ولتاژ مصرفی ۱۵-۱۲ ولت و جریان مصرفی ۹۰۰ میلی آمپر است. هر ۵ عدد دیود ۳ وات

دستور کار جداسازی کاتالیز گرنوری P25/β-CD برای انجام آزمایش‌های شناسایی

برای این منظور مقدار ۰/۳ گرم از سیکلودکسترین در ۳۰ میلی لیتر آب به طور کامل حل و سپس مقدار ۶۰ میلی گرم از تیتانیای تجاری P25 به آن اضافه شد. این محلول به مدت ۳ ساعت در معرض لامپ LED ۲۰ وات با طول موج ۴۰۰ نانومتر قرار گرفت. سپس نانو ذرات فوق را سانتریفیوژ نموده و برای اطمینان از حذف سیکلودکسترین اضافی سه بار با آب (هر بار ۱۰ میلی لیتر) شستشو داده شد. این نانو ذرات P25/β-CD بعد از خشک شدن در دمای ۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۰ ساعت برای بررسی‌های بعدی مورد استفاده قرار گرفت.

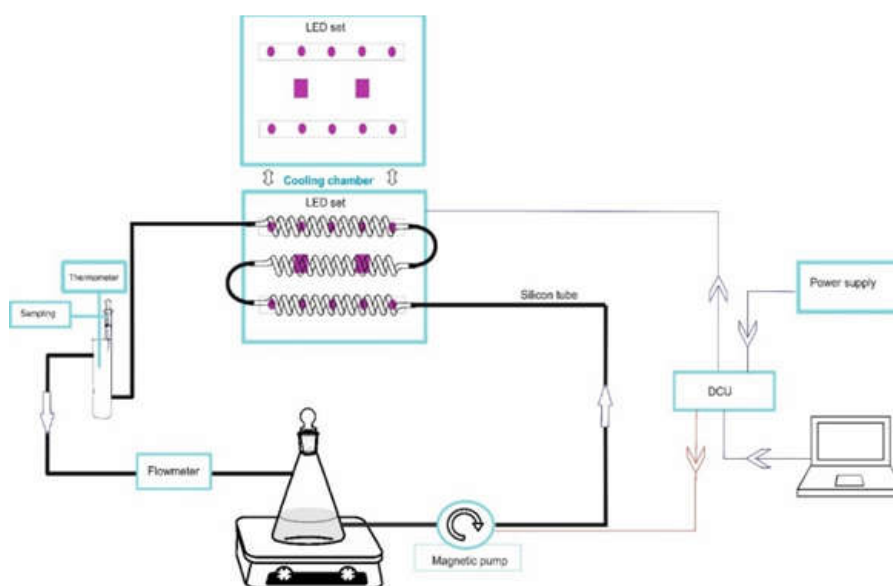
دستور کار بازیافت کاتالیز گر نوری P25 و P25/β-CD قابلیت استفاده مجدد نانو فتوکاتالیست P25 با ۵ سیکل آزمایش که هر سیکل ۵ ساعت بود در راکتور batch انجام گرفت. ابتدا ۱ میلی لیتر از محلول استوک ۲۰۰۰ میلی گرم بر لیتر ۴۰۲-دی کلرو فنوکسی استیک اسید در ۵۰ میلی لیتر آب مقطر ریخته شد و مقدار ۱ g/l از این نانو ذره با حمام فراصوت به مدت ۱۰ دقیقه در این محلول پخش گردید. بالن ژوژه محتوی مخلوط هتروژن روی استیرر قرار گرفت و لامپ LED با طول موج ۴۰۰ نانومتر و توان ۲۰ وات به همراه پمپ هوا به مدت ۵ ساعت نمونه مذکور را تحت تابش قرار داد. پس از گذشت ۵ ساعت، ۳ میلی لیتر نمونه با کمک صافی سرسرنگی برداشت گردید و ۱ میلی لیتر از محلول استوک مجدداً به بالن ژوژه اضافه شد و پس از طی زمان ۵ ساعته دوم این روند مجدداً تا ۵ بار تکرار گردید.

پس از اتمام سیکل ۵، سوسپانسیون موجود در لوله‌های فالدکون ریخته شدند و سه بار سانتریفیوژ با دور ۵۰۰۰ rpm انجام شد تا نانو ذرات موجود از محلول جدا شوند سپس نانو ذرات در دمای اتاق خشک شدند و برای بررسی‌های بعدی آماده شدند. تمام مراحل ذکر شده در برای نانو ذرات P25/β-CD نیز طی واکنش‌های جداگانه‌ای انجام گرفت.

راکتور نوری

با شیلنگ های سیلیکونی مخصوص جهت انتقال محلول واکنش به هم وصل شده‌اند. همچنین محلی برای نمونه‌برداری در زمان‌های مختلف در راکتور تعبیه شده است. به منظور کنترل لحظه به لحظه تمامی پارامترهای مؤثر بر واکنش، راکتور به کامپیوتر متصل گردیده که با نرم‌افزار لایو برنامه‌نویسی شده است (شکل ۲).

روی یک برد آلومینیومی به صورت سری بسته شده و به عنوان یک مجموعه از رایانه دستور پذیر هستند و با یک منبع تغذیه تأمین می‌شوند. این دیودها با چسب سیلیکونی (با هدایت گرمایی بالا) به بردهای آلومینیومی متصل می‌شوند و این بردها با چسب سیلیکونی به بدنه‌ی آلومینیومی داخلی اتاقک نوردهی متصل شده‌اند. در این راکتور از لوله‌های مارپیچی پیرکس برای قسمت نوردهی استفاده شده است که



شکل ۲. شماتیک راکتور نوری با جریان پیوسته (flow)

نشان داده شده است. جدول ۱ نتایج حاصل از تشخیص خصوصیات فیزیکی سطح کاتالیزگر را نشان می‌دهد که بدین منظور از آنالیز تخلخل سنجی جهت اندازه‌گیری میزان تغییرات در مساحت سطح گونه‌های P25 و P25/β-CD استفاده شد (جدول ۱). از طرفی مطابق نتایج جدول ۱ مساحت سطح ویژه (SSA) نانو نور کاتالیزگر P25،  $m^2/g$  ۷۰ و مساحت سطح ویژه همین نانو ذرات پس از ۵ سیکل متوالی به  $m^2/g$  ۵۵ کاهش یافت که نشان‌دهنده وجود تغییرات اندک در ساختار فیزیکی این نانو ذرات است.

#### تجزیه و تحلیل داده‌ها

جهت ارزیابی و پایش بازده تخریب نوری ۴۰۲-دی-کلووفنوکسی‌استیک‌اسید، مقدار ۵ میلی‌لیتر از سوسپانسیون هر یک ساعت توسط فیلتر سرسرنگی (میلی پور، ۰/۲۲ میکرون) برداشت گردید تا نانو ذرات جامد قبل از آنالیز حذف شوند.

سپس برای تشخیص بازده تخریب آلاینده ۴۰۲-دی-کلووفنوکسی‌استیک‌اسید، بازده جذب هر نمونه با اسپکتروفتومتر UV-Vis در طول موج ۲۸۴ نانومتر (حداکثر پیک جذب ۴۰۲-دی-کلووفنوکسی‌استیک‌اسید) قرائت شد. در قسمت پایانی هر آزمایش غلظت محلول ۴۰۲-دی-کلووفنوکسی‌استیک‌اسید اولیه و نهایی (که در فرآیند تخریب نوری شرکت نموده) با یکدیگر مقایسه شده درصد تخریب طبق معادله‌ی (۱) محاسبه گردید:

$$(۱) \quad \% \text{ تخریب} = (1 - C/C_0) \times ۱۰۰$$

که در اینجا  $C_0$  بیانگر مقدار جذب اولیه محلول ۴۰۲-دی-کلووفنوکسی‌استیک‌اسید قبل از انجام واکنش تخریب نوری و  $C$  نشان‌دهنده مقدار جذب ثانویه محلول ۴۰۲-دی-کلووفنوکسی‌استیک‌اسید بعد از انجام واکنش تخریب نوری است.

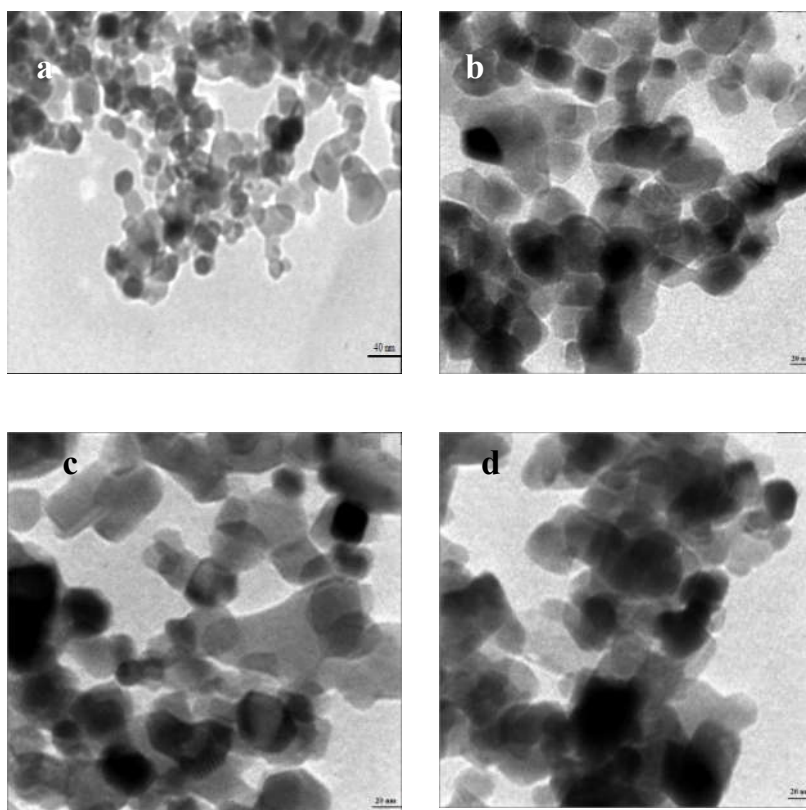
#### یافته‌ها

##### مشخصه یابی ساختاری نانو ذرات P25@β-CD

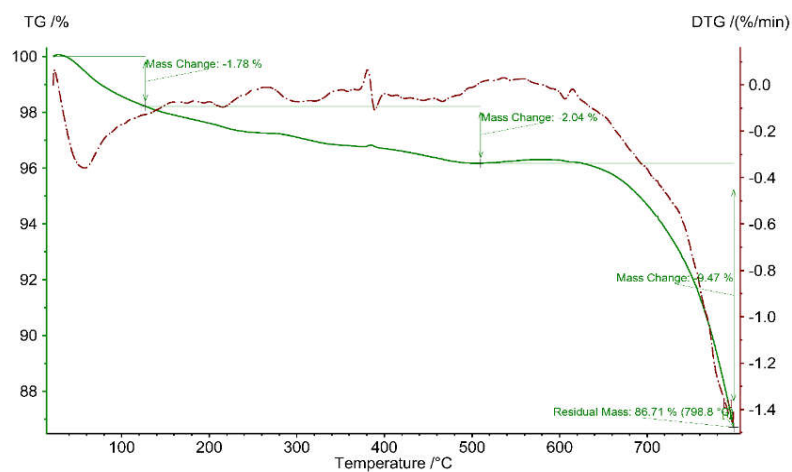
پس از سنتز نانو ذرات مقدار pH محلول ساخته شده اندازه‌گیری شد. pH در ابتدا حدود ۷ و با گذشت زمان به ۴ تغییر کرد؛ بنابراین با گذشت زمان ترکیبی از P25/βCD در محلول واکنش ایجاد می‌شود (شکل ۳). نتایج حاصل از طیف میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانو ذرات تجاری P25 و سنتزی P25/βCD به ترتیب در شکل ۴ آمده است. بعلاوه نتایج حاصل از طیف آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) و طیف نفوذی انعکاسی (DRS) نانو ذرات سنتزی P25/βCD به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶



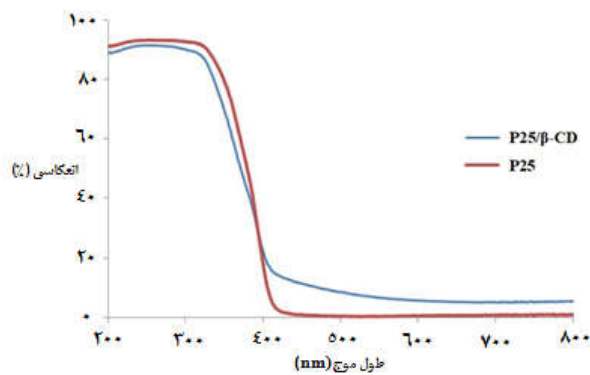
شکل ۳. اندازه گیری تغییرات اسیدیته محیط شامل تیتانیا و سیکلودکستین تحت تابش LED در نتیجه پروتون زدایی از گروه های هیدروکسیل سیکلودکستین روی سطح  $\text{TiO}_2$ .



شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانونورکاتالیز گر (a) P25، (b) P25/β-CD، (c) P25 (بعد از سیکل ۵) و (d) P25/β-CD (بعد از سیکل ۵)



شکل ۵. آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) نانو نورکاتالیز گر P25/β-CD



شکل ۶. طیف نفوذی-انعکاسی نانو نورکاتالیز گرهای P25 و P25/β-CD

## جدول ۱. خصوصیات فیزیکوشیمیایی نانوکاتالیزگرهای نوری

| نانوذرات               | BET<br>(m <sup>2</sup> /g) | متوسط قطر<br>حفرات<br>(nm) | متوسط حجم<br>حفرات<br>(cm <sup>3</sup> /g) |
|------------------------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------------------|
| P25                    | ۷۰                         | ۳۷/۳                       | ۱۳                                         |
| P25<br>(cycle 5)       | ۵۵                         | ۳۲/۵                       | ۱۲/۷                                       |
| P25/ β-CD              | ۴۶                         | ۴۴/۳                       | ۱۰/۸                                       |
| P25/ β-CD<br>(cycle 5) | ۴۹                         | ۳۸/۷                       | ۱۱/۴                                       |

## جدول ۲. تاثیر مقدار نانو ذرات بر راندمان تخریب نوری ۴۰۲-دی کلرو فنوکسی استیک اسید

(راکتور با جریان ناپیوسته، نوع لامپ: LED 20W 400nm، زمان تابش: ۱ ساعت)

| ردیف | P25<br>(گرم بر لیتر) | β-CD<br>(گرم بر لیتر) | تخریب نوری<br>(درصد) |
|------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| ۱    | ۰/۵                  | -                     | ۸                    |
| ۲    | ۱                    | -                     | ۳۴                   |
| ۳    | ۲                    | -                     | ۳۱                   |
| ۴    | ۳                    | -                     | ۲۱                   |
| ۵    | ۴                    | -                     | ۱۷                   |
| ۶    | ۱                    | ۰/۰۵                  | ۱۵                   |
| ۷    | ۱                    | ۰/۱                   | ۵۷                   |
| ۸    | ۱                    | ۰/۲                   | ۵۵                   |
| ۹    | ۱                    | ۰/۳                   | ۵۳                   |
| ۱۰   | ۱                    | ۰/۴                   | ۴۹                   |

## جدول ۳. تاثیر نوع کاتالیزگر انتخابی بر راندمان تخریب نوری ۴۰۲-دی کلرو فنوکسی استیک اسید

(راکتور با جریان ناپیوسته، نوع لامپ: LED 20W 400nm، زمان تابش: ۱ ساعت)

| ردیف | نانوذرات     | غلظت<br>(گرم بر لیتر) | تخریب نوری<br>(درصد) |
|------|--------------|-----------------------|----------------------|
| ۱    | P25          | ۱                     | ۳۴                   |
| ۲    | rutile       | ۱                     | بدون واکنش           |
| ۳    | anatase      | ۱                     | بدون واکنش           |
| ۴    | rutile/β-CD  | ۱                     | ۲۰                   |
| ۵    | anatase/β-CD | ۱                     | بدون واکنش           |

اثر دوز نانو نور کاتالیزگر

مطابق نتایج مندرج در جدول ۲، با افزایش دوز نانو ذره از ۰/۵ g/L به ۱ g/L بازده تخریب در طی مدت زمان یک ساعت، تقریباً ۴ برابر شد و با افزایش دوز نانو کاتالیزگر به ۴ g/L کاهش چشمگیری در بازده تخریب نوری ایجاد می‌شود. بالاترین بازده تخریب در دوز نانو ذره برابر با ۱ g/L مشاهده شده است. لذا این مقدار به‌عنوان بهینه P25 انتخاب شد.

اثر انتخاب نانو نور کاتالیزگر

برای انتخاب بهترین بستر کاتالستی، آزمایش‌هایی بر روی نانو فتوکاتالیزگرهای دی‌اکسید تیتانیوم فرم P25، فرم آناتاز و فرم روتیل (با مقدار ۱ g/L) در محلول آبی انجام شد. مطابق جدول ۳، هنگامی که از آناتاز و روتیل به‌عنوان نور کاتالیزگر استفاده شد، هیچ بازده تخریب نوری در مدت زمان ۱ ساعت در راکتور جریان ناپیوسته دیده نشد. در مورد نانو نور کاتالیزگر روتیل حتی با بهبود فعالیت نوری این نانو نور کاتالیزگر توسط  $\beta$ CD نیز موفقیتی در تخریب نوری حاصل نشد. و لیکن بازده تخریب نوری ۴۰-دی-کلروفتونوکسی‌استیک‌اسید با نانو نور کاتالیزگر rutile/ $\beta$ -CD در راکتور جریان ناپیوسته حدود ۲۰ درصد بود که در

مقایسه با P25 یا P25/ $\beta$ -CD تحت شرایط مشابه واکنش، بازده کمتری داشت.

اثر مقدار اولیه  $\beta$ -CD بر روی بستر نانو نور کاتالیزگر  
تأثیر مقدار اولیه  $\beta$ -CD با غلظت ۰/۴ g/L - ۰/۰۵ بر روی تخریب نوری ۴۰-دی‌کلروفتونوکسی‌استیک‌اسید ۲ مورد بررسی قرار گرفت. بر طبق نتایج حاصله، با افزایش غلظت  $\beta$ -CD از ۰/۰۵ g/L به ۰/۱ g/L بازده تخریب نوری ۴۰-دی‌کلروفتونوکسی‌استیک‌اسید در حدود ۴ برابر شد. هرچند با افزایش غلظت بیش از این مقدار، بازده تخریب نوری افت نمود. بر اساس نتایج به دست آمده، غلظت بهینه  $\beta$ -CD، ۰/۱ g/L تعیین شد (جدول ۲).

اثر حضور بتا سیکلودکسترین بر بهبود بازده تخریب نوری ۴۰-دی‌کلروفتونوکسی‌استیک‌اسید  
نتایج حاصل از بررسی حضور بتاسیکلودکسترین بر فرآیند تخریب نوری ۴۰-دی‌کلروفتونوکسی‌استیک‌اسید در قالب نانو ذرات سنتزی P25/ $\beta$ -CD نشان داد که پس از گذشت یک ساعت از فرآیند تخریب نوری، بازده تخریب با نانو نور کاتالیزگر P25 حدود ۳۴ درصد بود که در شرایط مشابه این بازده در حضور P25/ $\beta$ -CD به ۵۷ درصد افزایش یافت (جدول ۴).

#### جدول ۴. مقایسه راندمان تخریب نوری ۴۰-دی‌کلروفتونوکسی‌استیک‌اسید با نانو فتوکاتالیزگرهای P25 و P25/ $\beta$ -CD

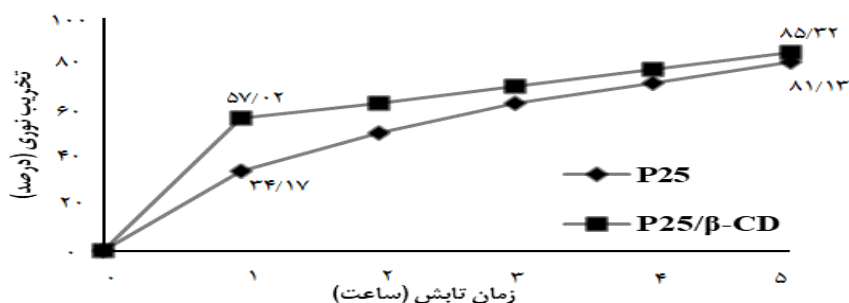
(راکتور با جریان ناپیوسته، نوع لامپ: LED 20W 400nm، زمان تابش: ۱ ساعت)

| ردیف | نانوذرات         | غلظت نور کاتالیزگر (g/L) | تخریب نوری (%) |
|------|------------------|--------------------------|----------------|
| ۱    | P25              | ۱                        | ۳۴             |
| ۲    | P25/ $\beta$ -CD | ۱                        | ۵۷             |

## اثر زمان تماس

اسید حاصل نشد. لذا زمان تابش ۵ ساعت به عنوان زمان بهینه برای هر دو نانو نور کاتالیز گر انتخاب گردید.

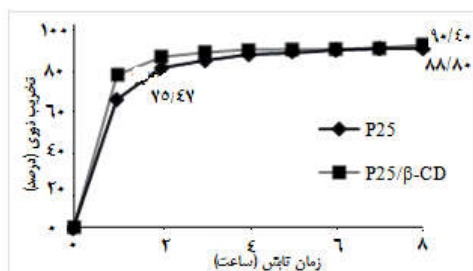
نتایج حاصل از تأثیر مدت زمان تابش در شکل ۷ به طور واضح، افزایش بازده تخریب را نشان می‌دهد. مطابق شکل مذکور طی مدت زمان ۵ ساعت بازده تخریب نوری نانو نور کاتالیز گرهای P25 و P25/βCD به ترتیب ۸۱ و ۸۵ درصد بود. همچنین با افزایش مدت زمان تابش نور، افزایش قابل ملاحظه‌ای در بازده تخریب ۴۲-دی کلروفنوکی-ا-ستیک -



شکل ۷. تخریب نوری ۴۲-دی کلروفنوکی-استیک اسید (۲۰ mg/L) با نانو نور کاتالیز گر P25 (۵۰ mg) و P25/β-CD (۵۵ mg) در راکتور نوری با جریان ناپیوسته (منبع تابش: LED با توان ۲۰ وات، طول موج ۴۰۰ نانومتر و شدت جذب ۱۰۰ mW/cm)

مدت زمان ۵ ساعت از تابش نور به مخلوط واکنش این مقادیر به ترتیب به ۸۸/۸ و ۹۰/۴ درصد افزایش یافت. سپس با افزایش مدت زمان تابش نور، افزایش قابل ملاحظه‌ای در بازده تخریب ۴۲-دی کلروفنوکی-استیک اسید در این راکتور حاصل نشد. لذا برای راکتور نوری جریان پیوسته نیز مدت زمان ۵ ساعت به عنوان زمان بهینه انتخاب گردید.

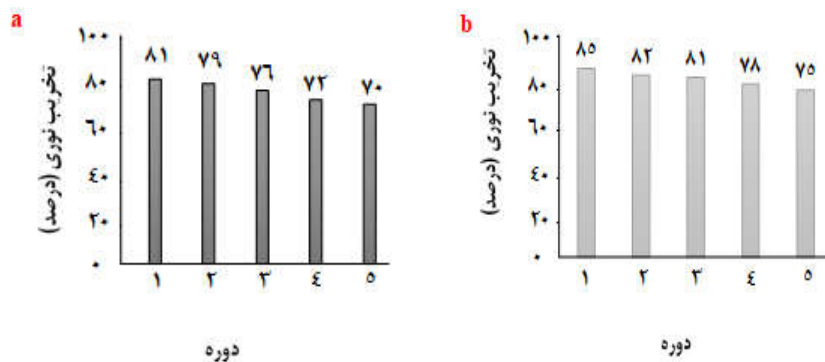
اثر نوع راکتور نوری در فرآیند تخریب نوری ۴۲-دی-کلروفنوکی-استیک اسید مطابق شکل ۸ طی مدت زمان یک ساعت بازده تخریب نوری ۴۲-دی کلروفنوکی-استیک اسید در راکتور نوری جریان پیوسته در حضور نانو کاتالیز گر P25 و P25/β-CD به ترتیب ۶۳ و ۷۵/۵ درصد بود و پس از گذشت



شکل ۸. تخریب نوری ۴۲-دی کلرو فنوکسی استیک اسید (۲۰ mg/L) با نانو نور کاتالیز گر P25 (۵۰۰ mg) و P25/β-CD (۵۵۰ mg) در راکتور نوری با جریان پیوسته (منبع تابش: مجموع LED ها با توان ۱۰۰ وات، طول موج ۳۶۵ نانومتر و شدت جذب ۱۰۰ mW/cm)

قابلیت استفاده مجدد نانو نور کاتالیز گر

مطابق نتایج شکل ۹ قابلیت استفاده مجدد نانو کاتالیز گرهای P25 و P25/β-CD در تخریب نوری ۴۲-دی کلرو فنوکسی-ستیک اسید در راکتور نوری جریان ناپیوسته طی مدت زمان بهینه (۵ ساعت) به ترتیب ۸۲/۶ و ۸۴ درصد به دست آمد.



شکل ۹. بازیافت و کارایی نور کاتالیز گر (a) P25، (b) P25/β-CD در تخریب نوری ۴۲-دی کلرو فنوکسی استیک-اسید در محلول های آبی با لامپ LED با توان ۲۰ وات و طول موج ۴۰۰ نانومتر با شدت جذب ۱۰۰ mW/cm بعد از ۵ دوره در راکتور نوری با جریان ناپیوسته

## بحث

برای بررسی شکل‌گیری نانو ذرات  $P25@βCD$ ، تغییرات بازده pH محیط واکنش قبل و بعد از انجام واکنش سنتز نوری مورد آزمایش قرار گرفت. همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌شود پس از سنتز نانو ذرات  $P25/β-CD$ ، با اندازه‌گیری بازده pH محلول به طور تجربی، به ساخته شدن موفقیت‌آمیز این نانو ذرات پی بردیم. انتظار می‌رود اتصال سیکلودکسترین به سطح تیتانیا در نتیجه برهمکنش گروه‌های هیدروکسیل آن با تیتانیای برانگیخته شده در سطح نورکاتالیزگر در اثر تابش خورشید باشد. در واقع این برهمکنش‌ها می‌تواند در نتیجه تشکیل پیوند کووالانسی، جذب فیزیکی و یا تشکیل پیوندهای هیدروژنی با سطح اکسید فلزی صورت پذیرد. این برهمکنش گروه‌های هیدروکسیل با سطح تیتانیا باعث جداشدن پروتون هیدروکسیلی سیکلودکسترین شده و افزایش اسیدیته محیط را در پی خواهد داشت (۲۱)؛ بنابراین اندازه‌گیری pH محیط نیز تأییدی مناسب برای برقراری این اتصال با سطح تیتانیا است. نتایج مشاهده شده مربوط به طیف میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) در شکل ۴ (الف-د)، حاکی از این مطلب است که در نانو ذرات تیتانیای تجاری و تیتانیا-سیکلودکسترین هیچ گونه تغییر شکل و تفاوت ساختاری وجود ندارد. از طرف دیگر مطابق نتایج شکل ۴ (ج و د) حتی پس از کاربرد نانو نورکاتالیزگر  $P25$  و  $P25/β-CD$  در ۵ سیکل متوالی نیز تغییری در ساختار این نانو ذرات مشاهده نشد که نشان از پایداری آن‌ها در طی واکنش تخریب نوری ۴۰۲-دی کلروفلوئوکسی-استیک اسید است. این نتایج با نتایج بررسی نانو ذرات هیبریدی  $P25/β-CD$  مطابقت دارد (۲۲). از روش آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) به منظور تأیید اتصال حضور سیکلودکسترین بر روی سطح تیتانیا استفاده شد. در آنالیز وزن سنجی حرارتی کاتالیزگر  $P25/β-CD$  یک کاهش وزن مربوط به حذف رطوبت در دمای بین ۱۳۰-۲۵ درجه سلسیوس مشاهده شد. همچنین بررسی TGA گونه  $P25/β-CD$  تخریب حرارتی سیکلودکسترین را در

دمای حدود ۲۲۰ تا ۳۵۰ درجه سلسیوس نشان داد. میزان کاهش وزن تقریبی سیکلودکسترین بر روی سطح تیتانیا حدود ۱۳/۳ درصد محاسبه شد. در این راستا، مطابق با اطلاعات موجود در زمینه افزایش جذب نور مرئی توسط تیتانیای اصلاح شده با سیکلودکسترین (۲۳)، بررسی‌های لازم در مورد جذب نورکاتالیزگر  $P25/β-CD$  انجام شد. براساس شکل ۶ تفاوت اندکی در میزان جذب نور مرئی در مورد ترکیب  $P25/β-CD$  نسبت به تیتانیای تجاری قابل مشاهده است. این اندک تفاوت احتمالاً ناشی از برهمکنش‌های گروه‌های هیدروکسیل سیکلودکسترین با حفره‌های حاصل روی سطح تیتانیا با تابش نور مرئی خواهد بود؛ بنابراین پوشش سیکلودکسترینی همان‌طور که میزان پراکندگی تیتانیا را در آب افزایش می‌دهد، میزان توانایی جذب نور مرئی را نیز نسبت به حالت بدون حضور سیکلودکسترین افزایش خواهد داد. این افزایش هرچند اندک در توانایی جذب نور مرئی، در نهایت به بهبود کارایی نورکاتالیزگری تیتانیا تجاری در تخریب نوری ۴۰۲-دی کلروفلوئوکسی استیک اسید منجر شد. حضور سیکلودکسترین بر روی سطح تیتانیا در نتیجه تابش نور خورشید سبب کاهش مساحت سطح تیتانیای تجاری خواهد شد. با این پیش فرض از آنالیز تخلخل‌سنجی به منظور اندازه‌گیری میزان تغییرات در مساحت سطح گونه‌های  $P25$  و  $P25/β-CD$  استفاده شد. داده‌های مربوطه در جدول ۱ خلاصه شده است؛ همچنین بر اساس روش Brunauer-Emmett-Teller (BET)، مساحت سطح ویژه  $P25/β-CD$  ( $46 \text{ m}^2/\text{g}$ ) بود که کمتر از مساحت سطح ویژه  $P25$  است. کاهش نسبی مساحت سطح  $P25/β-CD$  در مقایسه با تیتانیای تجاری شاهی بر حضور و اتصال سیکلودکسترین بر روی سطح تیتانیا است. هرچند مساحت سطح ویژه  $P25/β-CD$  پس از ۵ سیکل متوالی تغییر چشمگیری نداشت ( $49 \text{ m}^2/\text{g}$ ) که نشان‌دهنده عدم تغییر در ساختار فیزیکی این نانو ذرات است.

اثر مقدار نانو نور کاتالیزگر مصرفی

تأثیر دوز نانو نور کاتالیزگر بر تخریب نوری علف کش ۴و۲-دی کلرو فنوکسی استیک اسید با مقدار اولیه P25 مورد بررسی قرار گرفت. مطابق نتایج حاصل از جدول ۲، مقدار بهینه نانو نور کاتالیزگر P25، ۱ g/L تعیین شد که متعاقب آن این مقدار نانو ذره در ساخت نانو نور کاتالیزگر با نسبت ۱:۱ انتخاب شد. همان طور که از نتایج مشخص شده است زمانی که مقدار نانو نور کاتالیزگر از حد مشخصی تجاوز کند بر بازده تخریب نوری اثر معکوس می گذارد. Achari و همکاران (۲۰۱۳) گزارش دادند که در صورت افزایش مقدار نانو کاتالیزگر P25، مقدار تابش نور در دسترس برای تخریب نوری کاهش می یابد و از طرفی افزایش مقدار نانو کاتالیزگر، سبب پراکندگی و انعکاس نور تابیده شده به آلاینده می گردد و بازدهی تخریب نوری را بشدت تحت تأثیر قرار می دهد (۱۲).

اثر مقدار اولیه  $\beta$ -CD بر روی بستر نانو نور کاتالیزگر تأثیر مقدار اولیه  $\beta$ -CD بر روی تخریب نوری ۴و۲-دی-کلرو فنوکسی استیک اسید مورد بررسی قرار گرفت. مطابق جدول ۲ غلظت بهینه بتاسیکلودکسترتین، ۰/۱ g/L تعیین گردید. با افزایش غلظت بیش از این مقدار، بازده تخریب نوری افت می نماید. این امر ممکن است به دلیل کاهش سطح تماس P25 با آلاینده ۴و۲-دی کلرو فنوکسی استیک-اسید به خاطر گرفتگی سطح کاتالیست با  $\beta$ -CD باشد. در تائید این مطلب، Velusamy و همکاران (۲۰۱۳) گزارشی مبنی بر نسبت بهینه  $\beta$ -CD به رنگ AY99 برابر ۱:۱ منتشر نمودند (۲۴).

اثر حضور بتاسیکلودکسترتین بر تخریب نوری

حضور بتاسیکلودکسترتین روند تخریب نوری ۴و۲-دی-کلرو فنوکسی استیک اسید را بهبود بخشید و بازده تخریب در مدت زمان ۵ ساعت افزایش یافت. بر اساس سایر گزارش ها، حضور بتاسیکلودکسترتین بر روی P25 سبب افزایش بازده فرآیندهای تخریب و اکسایش-کاهش می-شود (۲۴-۲۶). جذب بتا سیکلودکسترتین بر روی P25 به صورت تک لایه با ایزوترم جذب لانگمیر (۲۷) به دست

آمده است که از طریق پیوند هماهنگ بین گروه های OH بتاسیکلودکسترتین و اکسیژن موجود در دی اکسید تیتانیوم و متعاقب آن افزایش فعالیت کاتالیستی دی اکسید تیتانیوم قابل اثبات است (۲۸).

گزارش های ارائه شده در سال های اخیر نشان می دهد که استفاده از مولکول های میزبان بر روی سطح تیتانیا منجر به افزایش فعالیت نور کاتالیزگری  $\text{TiO}_2$  خواهد شد با تابش نور خورشید و برانگیخته شدن نانو ذرات نیمه رسانای تیتانیا، زوج الکترون-حفره بر روی سطح آن تشکیل خواهد شد. حضور مولکول های سیکلودکسترتین منجر به جذب و در نتیجه رشد نانو ذرات ترکیبی  $\text{TiO}_2/\beta\text{-CD}$  به صورت نانوفیبرهای رشته ای می گردد؛ بنابراین حضور حفره های آب گریز سیکلودکسترتین در این ساختار منفذ دار جایگاه بسیار مناسبی برای ترکیبات آلی بوده و در نهایت سبب تخریب این گونه های آلی در آب خواهد شد (۲۹). اصلاح  $\text{TiO}_2$  با بتاسیکلودکسترتین از طریق واکنش های بین گروه-های هیدروکسیل بتاسیکلودکسترتین و  $\text{TiO}_2$  سبب قرارگیری ملکول های آلی در نزدیک سطح نور کاتالیزگر می شود که در نتیجه واکنش بین گروه های آلی با نور کاتالیزگر افزایش یافته و همچنین قابلیت بازتولید نور کاتالیزگری بهبود پیدا کند (۳۰). بررسی Zhang و همکاران (۲۰۰۹) نشان داد که اصلاح سیکلودکسترتین تأثیر قابل توجهی در ساختار نانو کاتالیزگر فرم آناتاس دی اکسید تیتانیوم داشت و شدت جذب نوری  $\text{TiO}_2/\beta\text{-CD}$  در مقایسه با  $\text{TiO}_2$  به مراتب بهتر بود. لذا بتاسیکلودکسترتین می تواند بازده انتقال بار را از  $\text{TiO}_2$  برانگیخته شده توسط نور به ملکول مهمان پذیرنده الکترون افزایش دهد (۲۷). Deng و همکاران (۲۰۰۴) نیز افزایش فعالیت نور کاتالیزگری  $\text{TiO}_2$  را پس از اصلاح با بتاسیکلودکسترتین، در کلرزدایی محلول رنگ تائید نمودند. آن ها ادعا کردند که بتاسیکلودکسترتین با تشکیل پیوند روی سطح  $\text{TiO}_2$  و تشکیل کمپلکس، سبب واکنش بین آنیون-های رنگ با سطح  $\text{TiO}_2$  شده و تحت تابش نور گونه های فعال از  $\text{TiO}_2$  تشکیل می شوند (۳۱).

### اثر زمان تماس

تأثیر زمان تماس بر بازده تخریب علف کش ۴۲ و ۴-دی-کلروفنوکسی استیک اسید با استفاده از نانو نور کاتالیزگرهای P25 و P25/βCD در راکتور جریان ناپیوسته مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۷ آمده است. بازده تخریب نوری با افزایش زمان تابش، افزایش کمتری نسبت به ساعات اولیه واکنش دارد و این امر به دلیل حضور محصولات واسطه طی مدت زمان تخریب و تبدیل ۴۲-دی-کلروفنوکسی استیک اسید به این محصولات واسطه است. لذا با افزایش زمان تابش، رقابتی بین واکنشگر و محصولات واسطه برای تخریب اتفاق می افتد. همان طور که در شکل ۷ مشخص است بازده تخریب نوری ۴۲ و ۴-دی-کلروفنوکسی استیک اسید در راکتور جریان ناپیوسته طی مدت زمان یک ساعت در حضور نانو نور کاتالیزگرهای P25 و P25/βCD به ترتیب در حدود ۳۴/۲ و ۵۷/۲ درصد بوده در حالی که با طی مدت زمان ۵ ساعت از واکنش، بهره‌وری و بازده هر یک به ترتیب به ۸۱/۲ و ۸۵/۳ درصد افزایش یافته است. همان طور که مشاهده می شود نانو نور کاتالیزگرهای مذکور در یک ساعت اول سرعت تخریب بالاتری نسبت به ساعات بعدی داشتند که ممکن است ناشی از عوامل زیر باشد: ۱- تبدیل آهسته کلرهای ماده آلی به ترکیبات کلردار اکسید شده معدنی ۲- غیرفعال شدن مکان‌های فعال نانو نور کاتالیزگر بر اثر رسوب زیاد محصولات جانبی مانند کربن و ...

اثر نوع راکتور نوری در تخریب نوری علف کش ۴۲ و ۴-دی-کلروفنوکسی استیک اسید

به منظور ارتقا سیستم‌های تخریب نوری از مقیاس آزمایشگاهی به مقیاس صنعتی، استفاده از راکتورهای نوری جریان پیوسته مورد بررسی و آزمایش قرار می گیرد. در این مطالعه، اثر نوع راکتور در بازده تخریب نوری ۴۲ و ۴-دی-کلروفنوکسی استیک اسید از طریق مقایسه راکتور جریان ناپیوسته و راکتور جریان پیوسته صورت گرفت. مطابق نتایج به دست آمده از تخریب نوری ۴۲ و ۴-دی-کلروفنوکسی-۱

ستیک اسید در هر دو راکتور نوری، بازده تخریب نوری در راکتور جریان پیوسته (شکل ۸) نسبت به راکتور جریان ناپیوسته (شکل ۷) میزان افزایشی نشان می دهد. نتایج به دست آمده از تأثیر راکتور نوری با جریان پیوسته در حذف آلاینده‌ها با مطالعات دیگر همخوانی دارد (۳۵-۳۲).

قابلیت استفاده مجدد از نانو نور کاتالیزگر

یکی از موارد بسیار حیاتی در فرآیندهای نور کاتالیزگری بررسی بازده پایداری و کارایی نانو مواد در حین فرآیندهای نوری کاتالیزگرهای بازیافت شده است (۳۸-۳۶). بر پایه اصول شیمی سبز، مهم‌ترین عوامل در فرآیندهای نور کاتالیزگری عبارت‌اند از بهبود کاتالیزوری و پایداری نانو ذرات در زمان تخریب آلاینده‌های آلی در محلول‌های آبی در پایان دوره تابش. برای مطالعه این موضوع، عملکرد نور کاتالیزگری P25 (شکل ۹ الف) و P25/β-CD (شکل ۹ ب) پس از ۵ دوره مورد بررسی قرار گرفت. پس از پایان مدت زمان ۵ سیکل، بازده تخریب نوری ۴۲ و ۴-دی-کلروفنوکسی استیک اسید برای این دو نانو نور کاتالیزگر به ترتیب ۸۲/۶ و ۸۴ درصد بود. کاهش جزئی در بازده نور کاتالیزگری این نانو ذرات به دلیل از دست رفتن بخشی از نور کاتالیزگر در جریان فرآیند تخریب نوری است (۳۹). همچنین تخریب سیکلودکسترین در طول فرآیند نور کاتالیزگری تحت تابش LED نیز می تواند عامل دیگری از کاهش بازده تخریب نوری در مرحله پنجم بازیافت باشد. این نتایج نشان‌دهنده فعالیت نور کاتالیزگری خوب این نانو ذرات پس از پنج دوره، است.

### نتیجه گیری

تخریب نوری علف کش ۴۲ و ۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید در راکتور نوری جریان ناپیوسته تحت شرایط بهینه مقدار کاتالیست مصرفی ۱ g/L، لامپ LED توان ۲۰ وات و طول موج ۴۰۰ نانومتر، مدت زمان تابش ۵ ساعت با حضور نانو نور کاتالیزگرهای P25 و P25/β-CD دارای بازده تخریب به ترتیب ۸۱ و ۸۵ درصد بود که نتایج نشان داد حضور بتاسیکلودکسترین بر روی P25 سبب افزایش

این مطالعه، کاربرد این نانو نورکاتالیزگرها و نیز سایر کاتالیست‌ها در بررسی بازده تخریب نوری بر روی نمونه واقعی آب یا زهاب کشاورزی آلوده به علف کش مذکور می‌تواند مفید باشد.

### تشکر و قدردانی

این مطالعه با حمایت‌های مادی و معنوی کمیته تحقیقات دانشجویی دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد انجام گردیده است. لذا نویسندگان لازم می‌دانند بدین وسیله مراتب قدردانی و سپاسگزاری خود را از معاونت پژوهشی و سرپرست کمیته تحقیقات اعلام نمایند.

فعالیت نورکاتالیزگری دی‌اکسید تیتانیوم گردیده است. همچنین بازده تخریب نوری این آلاینده در راکتور نوری جریان پیوسته با حضور نانو نورکاتالیزگرهای P25 و P25/ $\beta$ -CD در مدت زمان ۵ ساعت به ترتیب ۸۸/۸ و ۹۰/۴ درصد به دست آمد. لذا تخریب نوری ۴۲-دی-کلرو فنوکسی استیک اسید در راکتور نوری جریان پیوسته در شرایط مشابه واکنش، بازده بالاتری نسبت به راکتور نوری جریان ناپیوسته نشان داد. قابلیت استفاده مجدد این نانو نورکاتالیزگرها بررسی شد و نتایج نشان داد که پس از ۵ بار استفاده متوالی در فرآیند تخریب نوری همچنان بازده تخریب بالایی دارند که نشان از عملکرد مناسب این نانو نورکاتالیزگرها دارد. جهت کاربردی نمودن نتایج حاصل از

### منابع

1. Khaniabadi YO, Basiri H, Nourmoradi H, Mohammadi MJ, Yari AR, Sadeghi S, et al. Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by montmorillonite as a low-cost adsorbent. INT J CHEM REACT ENG. 2017;16(1).
2. Madsen JD. Analysis of 2, 4-D and Endothall Residues from Michigan Drinking Water Wells. 2015.
3. Han D, Jia W, Liang H. Selective removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from water by molecularly-imprinted amino-functionalized silica gel sorbent. J Environ Sci (China). 2010;22(2):237-41.
4. Tang L, Zhang S, Zeng G-M, Zhang Y, Yang G-D, Chen J, et al. Rapid adsorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by iron oxide nanoparticles-doped carboxylic ordered mesoporous carbon. J Colloid Interface Sci. 2015;445:1-8.
5. Tang Y, Luo S, Teng Y, Liu C, Xu X, Zhang X, et al. Efficient removal of herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid from water using Ag/reduced graphene oxide co-decorated TiO<sub>2</sub> nanotube arrays. J Hazard Mater. 2012;241:323-30.
6. Tang Y, Zhang G, Liu C, Luo S, Xu X, Chen L, et al. Magnetic TiO<sub>2</sub>-graphene composite as a high-performance and recyclable platform for efficient photocatalytic removal of herbicides from water. J Hazard Mater. 2013;252:115-122.
7. Han C, Yang M-Q, Weng B, Xu Y-J. Improving the photocatalytic activity and anti-photocorrosion of semiconductor ZnO by coupling with versatile carbon. Phys Chem Chem Phys. 2014;16(32):16891-903.
8. Zhang N, Zhang Y, Yang M-Q, Xu Y-J. Progress on graphene-based composite photocatalysts for selective organic synthesis. Curr Org Chem 2013;17(21):2503-15.
9. Gholami M, Farzadkia M, Zandsalimi Y, Sadeghi S, Abouee Mehrizi E. Efficacy of Cr doped ZnO nanoparticles in removal of reactive black 5 dye from aqueous solutions in presence of solar radiation. J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26: 59-69.

10. Zandsalimi Y, Sadeghi S, Reshadmanesh N, Gharamani E. Efficacy of photocatalytic removal of Chromium in the presence of organic matter from aqueous medium by using TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by sol gel. *Sci J Kurdistan Univ Med Sci*. 2018 22(6):84-95.
11. Ren L, Qi X, Liu Y, Huang Z, Wei X, Li J, et al. Upconversion-P25-graphene composite as an advanced sunlight driven photocatalytic hybrid material. *J Mater Chem*. 2012;22(23):11765-71.
12. Yu L, Achari G, Langford CH. LED-based photocatalytic treatment of pesticides and chlorophenols. *J Environ Eng (New York)*. 2013;139(9):1146-51.
13. Djaoued Y, Brüning R, Bersani D, Lottici P, Badilescu S. Sol-gel nanocrystalline brookite-rich titania films. *Mater Lett*. 2004;58(21):2618-22.
14. Ohno T, Sarukawa K, Tokieda K, Matsumura M. Morphology of a TiO<sub>2</sub> photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases. *J Catal*. 2001;203(1):82-6.
15. Song X, Li Y, Wei Z, Ye S, Dionysiou DD. Synthesis of BiVO<sub>4</sub>/P25 composites for the photocatalytic degradation of ethylene under visible light. *Chem Eng J*. 2017;314:443-52.
16. Gao Y, Li S, Li Y, Yao L, Zhang H. Accelerated photocatalytic degradation of organic pollutant over metal-organic framework MIL-53 (Fe) under visible LED light mediated by persulfate. *Appl Catal B*. 2017;202:165-74.
17. Hossieni S, Sadeghi S, Saghi MH, Ghadiri SK. Evaluation of photocatalytic process using GO/ZnO nanocomposites under LED irradiation for removal of Endocrine Disrupting Chemicals (EDCs) from aqueous solutions. *Sci J Kurdistan Univ Med Sci*. 2019;24(4):1-9.
18. Natarajan K, Bajaj HC, Tayade RJ. Photocatalytic efficiency of bismuth oxyhalide (Br, Cl and I) nanoplates for RhB dye degradation under LED irradiation. *J Ind Eng Chem*. 2016;34:146-56.
19. Tayade RJ, Natarajan TS, Bajaj HC. Photocatalytic degradation of methylene blue dye using ultraviolet light emitting diodes. *Ind Eng Chem Res*. 2009;48(23):10262-267.
20. Freitag M, Galoppini E. Molecular host-guest complexes: Shielding of guests on semiconductor surfaces. *Energy Environ Sci*. 2011;4(7):2482-94.
21. Lannoy A, Kania N, Bleta R, Fourmentin S, Machut-Binkowski C, Monflier E, et al. Photocatalysis of Volatile Organic Compounds in water: Towards a deeper understanding of the role of cyclodextrins in the photodegradation of toluene over titanium dioxide. *J Colloid Interface Sci*. 2016;461:317-25.
22. Chen X, Liu D, Wu Z, Cravotto G, Wu Z, Ye B-C. Microwave-assisted rapid synthesis of Ag-β-cyclodextrin/TiO<sub>2</sub>/AC with exposed {001} facets for highly efficient naphthalene degradation under visible light. *Catal Commun*. 2018;104:96-100.
23. Du M-H, Feng J, Zhang S. Photo-oxidation of polyhydroxyl molecules on TiO<sub>2</sub> surfaces: From hole scavenging to light-induced self-assembly of TiO<sub>2</sub>-cyclodextrin wires. *Phys Rev Lett*. 2007;98(6):066102.
24. Velusamy P, Pitchaimuthu S, Rajalakshmi S, Kannan N. Modification of the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by β-cyclodextrin in decoloration of ethyl violet dye. *J Adv Res*. 2014;5(1):19-25.
25. Zhang X, Wu F, Deng N. Efficient photodegradation of dyes using light-induced self assembly TiO<sub>2</sub>/β-cyclodextrin hybrid nanoparticles under visible light irradiation. *J Hazard Mater*. 2011;185(1):117-23.
26. Deljoo S, Rabiee N, Rabiee M. Curcumin-hybrid nanoparticles in drug delivery system. *Asian j nanosci mater*. 2019;2(1):66-91.
27. Zhang X, Wu F, Wang Z, Guo Y, Deng N. Photocatalytic degradation of 4, 4'-biphenol in TiO<sub>2</sub> suspension in the presence of cyclodextrins: a trinity integrated mechanism. *J Mol Catal A Chem*. 2009;301(1-2):134-9.

28. Meksi M, Kochkar H. Penicillin G Adsorption Isotherms and Kinetic Studies Using TiO<sub>2</sub> Nanotubes Free and Modified with  $\beta$ -Cyclodextrin. *Chem Lett*. 2015;44(10):1289-91.
29. Sherje AP, Dravyakar BR, Kadam D, Jadhav M. Cyclodextrin-based nanosponges :a critical review. *Carbohydr Polym*. 2017;173:37-49.
30. Mohammadi A, Mousavi SH. Enhanced Photocatalytic Performance of TiO<sub>2</sub> by  $\beta$ -Cyclodextrin for the Degradation of Organic Dyes. *Water Environ Nanotechnol*. 2018;3(3):254-64.
31. Lu P, Wu F, Deng N. Enhancement of TiO<sub>2</sub> photocatalytic redox ability by  $\beta$ -cyclodextrin in suspended solutions. *Appl Catal B*. 2004;53(2):87-93.
32. Gao W, Zhang X, Su X, Wang F, Liu Z, Liu B, et al. Construction of bimetallic Pd-Ag enhanced AgBr/TiO<sub>2</sub> hierarchical nanostructured photocatalytic hybrid capillary tubes and devices for continuous photocatalytic degradation of VOCs. *Chem Eng J*. 2018;346:77-84.
33. Pajootan E, Rahimdokht M, Arami M. Carbon and CNT fabricated carbon substrates for TiO<sub>2</sub> nanoparticles immobilization with industrial perspective of continuous photocatalytic elimination of dye molecules. *J Ind Eng Chem*. 2017;55:149-63.
34. Petala A, Spyrou D, Frontistis Z, Mantzavinos D, Kondarides DI. Immobilized Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> photocatalyst for micro-pollutants removal in a continuous flow annular photoreactor. *Catal Today*. 2019;328:223-9.
35. Sacco O, Sannino D, Vaiano V. Packed bed photoreactor for the removal of water pollutants using visible light emitting diodes. *Appl Sci (Basel)*. 2019;9(3):472.
36. Li J, Ren Y, Ji F, Lai B. Heterogeneous catalytic oxidation for the degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by persulfate activated with CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> magnetic nano-particles. *Chem Eng J*. 2017;324:63-73.
37. Zhang W, Li G, Wang W, Qin Y, An T, Xiao X, et al. Enhanced photocatalytic mechanism of Ag<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> nano-sheets using MS<sub>2</sub> (M= Mo, W)/rGO hybrids as co-catalysts for 4-nitrophenol degradation in water. *Appl Catal B*. 2018;232:11-8.
38. Luo R, Liu C, Li J, Wang J, Hu X, Sun X, et al. Nanostructured CoP: An efficient catalyst for degradation of organic pollutants by activating peroxydisulfate. *J Hazard Mater*. 2017;329:92-101.
39. Teixeira S, Martins P, Lanceros-Méndez S, Kühn K, Cuniberti G. Reusability of photocatalytic TiO<sub>2</sub> and ZnO nanoparticles immobilized in poly (vinylidene difluoride)-co-trifluoroethylene. *Appl Surf Sci*. 2016;384:497-504.