Photodegradation of the Herbicide 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid in the Presence of TiO_2 and P25/βCD Nano Photocatalysts in the Photoreactor

Sorur Safa[1,2], Majid Mirzaei[3]

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 diod (LED).

Materials and Methods: The First, the P25/βCD nano photocatalst 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 yeild 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_2 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

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]

تخریب نوری آفت‌کش ۲و۴–دی‌کلروفنوکسی‌استیک اسید در حضور TiO_2 و P25/βCD نانو نورکاتالیزگر در راکتور نوری

سرور صفا[۱،۲]، **مجید میرزایی**[۳]

۱. دانشجوی دکترای مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بین‌الملل 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: ۲و۴- دی‌کلروفنوکسی‌استیک اسید یک علف‌کش معروف و سمی است که به طور گسترده‌ای برای از بین‌بردن علف‌های هرز پهن برگ در محصولات غلات استفاده می‌شود. این علف‌کش در برابر تجزیه بیولوژیکی و شیمیایی در محیط زیست مقاوم است. هدف از این مطالعه، سنتز و بهینه‌سازی نانو ذرات تیتانیا در تخریب نوری ۲و۴–دی‌کلروفنوکسی‌استیک اسید از محلول‌های آبی در هر دو راکتور نوری جریان ناپیوسته (batch) و جریان پیوسته (flow) شامل دایودهای ساطع‌کننده نوری (LED) است.

مواد و روش‌ها: ابتدا نانو نورکاتالیزگر P25/βCD سنتز شد و سپس کارایی آن در تخریب نوری ۲و۴–دی‌کلروفنوکسی-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 β-CD بر روی بستر نانو نورکاتالیزگر، زمان نوردهی 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/β-CD به ترتیب g/L ۱ و ۰/۱ بود. بازده تخریب نوری ۲و۴–دی-کلروفنوکسی استیک‌اسید 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/β-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/β-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 موفقیت‌آمیزی دارد.

کلمات کلیدی: علف‌کش ۲و۴–دی‌کلروفنوکسی‌استیک اسید، نانو نورکاتالیزگرهای P25 و P25/β-CD، LED، راکتور نوری جریان ناپیوسته، راکتور نوری جریان پیوسته

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

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]

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 ازآلاینده‌های مقاوم به تجزیه که با رشد صنعتی میزان مصرف و همچنین نوع مواد تشکیل‌دهنده آنها زیاد شده است آفت‌کش‌ها می‌باشند(۱). ۲و۴- دی کلروفنوکسی 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 ppm ۰/۱ بیان کرده است(۲). سازمان بهداشت جهانی مقدار µg/L ۷۰ را به عنوان حداکثر غلظت مجاز ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک-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(۶, ۵). 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 گزنوبیوتیک در فاضلاب مانند آفت‌کش‌ها و پلی‌کلرو بی-فنیل‌ها 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(۱۱-۷). 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 TiO_2 بسته به ساختار و اندازه ذرات در محدوده eV ۳/۲- ۳ است. TiO_2 تجاری مورد استفاده (P25) دارای گاف انرژی eV ۳/۲ است که برابر با انرژی فوتون‌های با طول موج nm ۳۸۵ 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 الکتریسیته پایین، پایداری توان، امکان انتشار در طول‌موج‌های گسترده‌تر (مادون قرمز، نور مریی و فرابنفش نزدیک) و عدم نیاز به خنک سازی در طول مدت زمان طولانی فرآیند برای معدنی سازی کامل آلاینده‌ها(۱۹). β-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 ۲و۴- دی کلروفنوکسی 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

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]

فتومتری 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 آلی۴ 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 mW/cm ۱۰۰ همگی از شرکت HP Star خریداری گردید. از فیلترهای سرسرنگی (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 علف‌کش، 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/β-CD و رسیدن به pH محدوده ۴-۳ 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 keV ۱۲۰ 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 دستگاهSTA 409 PC/4/H LUXX NETZSCH ساخت کشور آلمان انجام گرفت.

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

دستور کار سنتز نانو ذرات P25/βCD

در یک بالن پیرکس ۲۵ میلی‌لیتری ته گرد، مقدار ۱۰ میلی‌لیتری آب تقطیر شده و نسبت های مختلف سیکلودکسترین در محدوده ۵-۲۰ میلی گرم (نسبت مولی ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید به سیکلودکسترین ۱ به ۱، ۱ به ۱/۵، ۱ به ۲ و ۱ به ۲/۵) ریخته و مقدار ۵۰ میلی‌گرم 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/β-CD در محلول واکنش ایجاد شد.

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]

دستور کار جداسازی کاتالیزگرنوری 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 میلی‌لیتر) 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 کاتالیزگر 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 میلی‌گرم بر لیتر ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید در ۵۰ میلی‌لیتر آب مقطر ریخته شد و مقدار g/l ۱ 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 میلی‌لیتر 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.

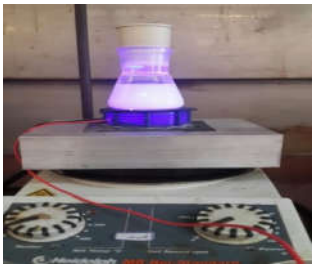
پس از اتمام سیکل ۵، سوسپانسیون موجود در لوله‌های فالکون ریخته شدند و سه بار سانتریفیوژ با دور rpm ۵۰۰۰ انجام شد تا نانو ذرات موجود از محلول جدا شوند سپس نانو ذرات در دمای اتاق خشک شدند و برای بررسی‌های بعدی آماده شدند. تمام مراحل ذکر شده در برای نانو ذرات P25/β-CD نیز طی واکنش‌های جداگانه‌ای انجام گرفت.

راکتور نوری

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 نشانده شده است (شکل۱). 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)

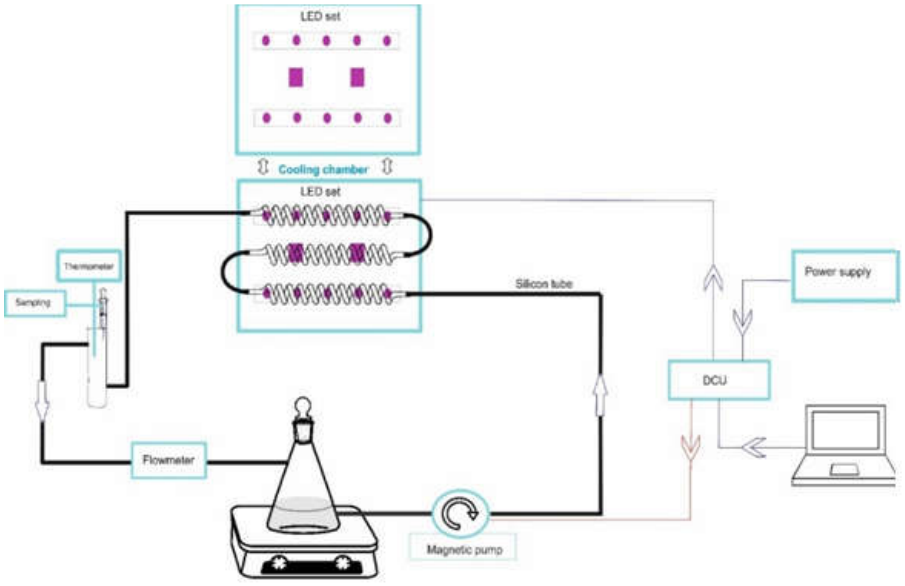
راکتور نوری جریان پیوسته (flow-mode)

این راکتور شامل یک ارلن به گنجایش ۵۰۰ میلی لیتر که روی هیتر استیرر 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 میلی‌آمپر است به‌علاوه‌ی ۴ عدد دیود ۱۰ وات ۴۰۰-۳۶۵ نانومتر با ولتاژ مصرفی ۱۵-۱۲ ولت و جریان مصرفی ۹۰۰ میلی‌آمپراست. هر ۵ عدد دیود ۳ وات

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]

روی یک برد آلومینیومی به‌صورت سری بسته شده و به‌عنوان 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 با شیلنگ های سیلیکونی مخصوص جهت انتقال محلول واکنش به هم وصل شده‌اند. همچنین محلی برای نمونه‌برداری در زمان‌های مختلف در راکتور تعبیه‌شده است. به منظور کنترل لحظه به لحظه تمامی پارامترهای مؤثر بر واکنش، راکتور به کامپیوتر متصل گردیده که با نرم‌افزار لب‌ویو برنامه‌نویسی شده است (شکل ۲).



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

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]

تجزیه و تحلیل داده‌ها

جهت ارزیابی و پایش بازده تخریب نوری ۲و۴-دی-کلروفنوکسی‌استیک‌اسید، 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 ۲و۴-دی-کلروفنوکسی‌استیک‌اسید، بازده جذب هر نمونه با اسپکتروفتومتر UV-Vis در طول موج ۲۸۴ نانومتر (حداکثر پیک جذب ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید) قرائت شد. در قسمت پایانی هر آزمایش غلظت محلول ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید اولیه و نهایی (که در فرآیند تخریب نوری شرکت نموده) با یکدیگر مقایسه شده درصد تخریب طبق معادله‌ی (۱) محاسبه گردید:

$$\text{٪ تخریب} = (1 - C/C_o) \times 100 \qquad (1)$$

که در اینجا C_0 بیانگر مقدار جذب اولیه محلول ۲و۴-دی-کلروفنوکسی‌استیک‌اسید قبل از انجام واکنش تخریب نوری و C نشان‌دهنده مقدار جذب ثانویه محلول ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید بعد از انجام واکنش تخریب نوری است.

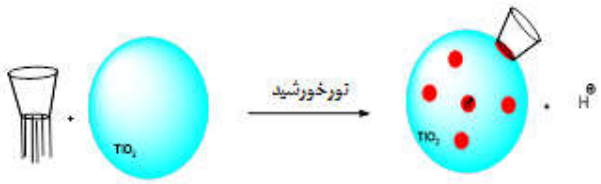
یافته‌ها

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

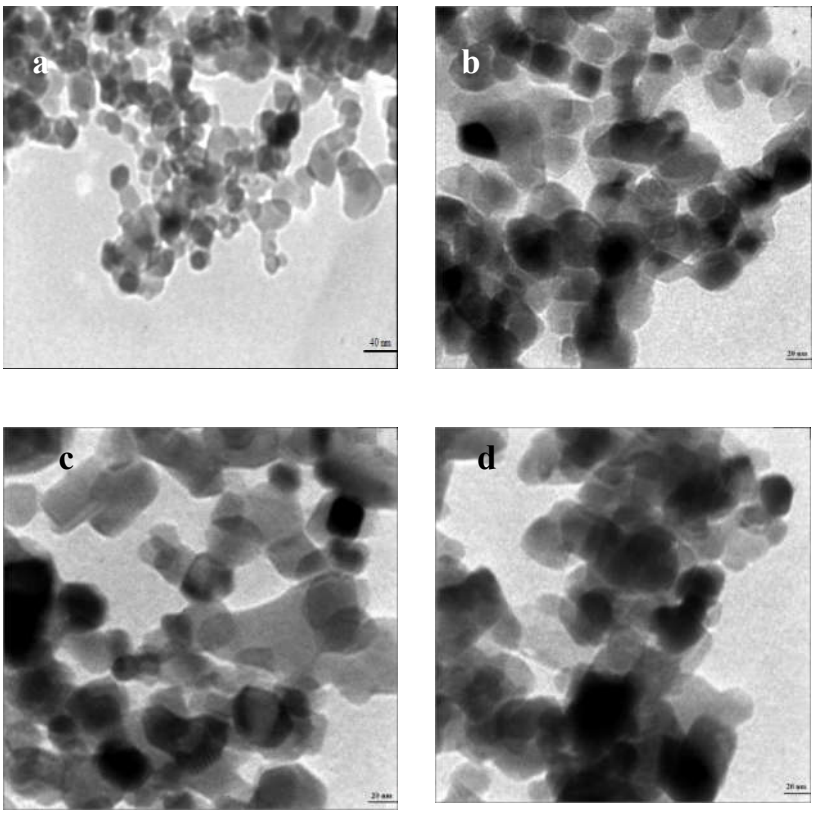
پس از سنتز نانو ذرات مقدار pH محلول ساخته شده اندازه-گیری شد. pH در ابتدا حدود ۷ و با گذشت زمان به ۴ تغییر کرد؛ بنابراین با گذشت زمان ترکیبی از P25/βCD در محلول واکنش ایجاد می‌شود (شکل ۳). نتایج حاصل از طیف میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانو ذرات تجاری P25 و سنتزی P25/βCD به ترتیب در شکل ۴ آمده است. 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 نشان داده شده است. جدول ۱ نتایج حاصل از تشخیص خصوصیات فیزیکی سطح کاتالیزگر را نشان می‌دهد که بدین منظور از آنالیز تخلخل‌سنجی 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 نورکاتالیزگر 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.

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]



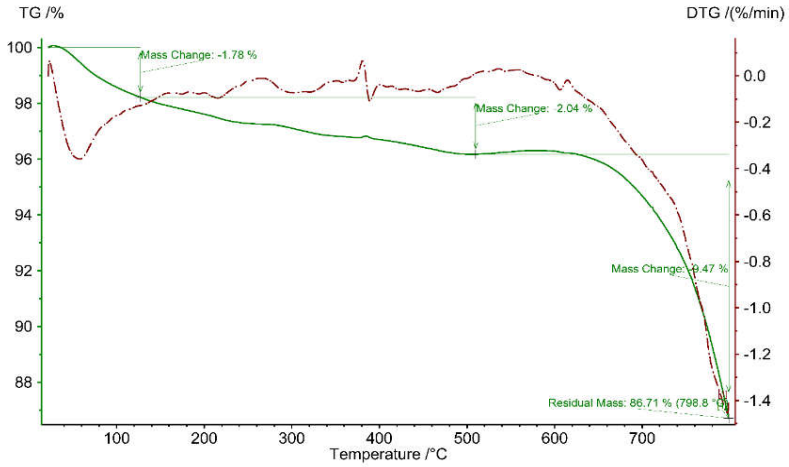
شکل ۳. اندازه‌گیری تغییرات اسیدیته محیط شامل تیتانیا و سیکلودکسترین تحت تابش LED در نتیجه پروتون‌زدایی از گروه‌های هیدروکسیل سیکلودکسترین روی سطح TiO_2.



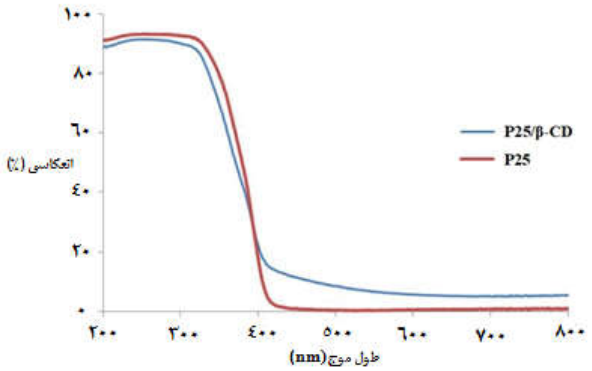
شکل ۴. تصاویر میکروسکوپ الکترونی نانونورکاتالیزگر (a) P25، (b) P25/β-CD، (c) P25 (بعد از سیکل ۵) و P25/β-CD (بعد از سیکل ۵)

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]



شکل ۵. آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) نانو نورکاتالیزگر P25/β-CD



شکل ۶. طیف نفوذی-انعکاسی نانونورکاتالیزگرهای P25 و P25/β-CD

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]

جدول ۱. خصوصیات فیزیکوشیمیایی نانوکاتالیزگرهای نوری

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

جدول ۲. تاثیر مقدار نانو ذرات بر راندمان تخریب نوری ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید

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

ردیف	P25 (گرم بر لیتر)	β-CD (گرم بر لیتر)	تخریب نوری (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 ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید

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

ردیف	نانوذرات	غلظت (گرم بر لیتر)	تخریب نوری (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

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]

اثر دوز نانو نورکاتالیزگر

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 نورکاتالیزگر

برای انتخاب بهترین بستر کاتالیستی، 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، هنگامی‌که از آناتاز و روتیل به‌عنوان نورکاتالیزگر استفاده شد، هیچ بازده تخریب نوری در مدت زمان ۱ ساعت در راکتور جریان ناپیوسته دیده نشد. در مورد نانو نورکاتالیزگر روتیل حتی با بهبود فعالیت نوری این نانو نورکاتالیزگر توسط βCD نیز موفقیتی در تخریب نوری حاصل نشد. و لیکن بازده تخریب نوری ۲و۴-دی-کلروفنوکسی‌استیک‌اسید با نانو نورکاتالیزگر rutile/β-CD در راکتور جریان ناپیوسته حدود ۲۰ درصد بود که در مقایسه با P25 یا P25/β-CD تحت شرایط مشابه واکنش، بازده کمتری داشت.

اثر مقدار اولیه β-CD بر روی بستر نانو نورکاتالیزگر

تأثیر مقدار اولیه β-CD با غلظت ۰/۴ g/L– ۰/۰۵ بر روی تخریب نوری ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید ۲ مورد بررسی قرار گرفت. بر طبق نتایج حاصله، با افزایش غلظت β-CD از ۰/۰۵ g/L به ۰/۱ g/L بازده تخریب نوری ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید 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 β-CD، ۰/۱ g/L تعیین شد (جدول ۲).

اثر حضور بتا سیکلودکسترین بر بهبود بازده تخریب نوری ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید

نتایج حاصل از بررسی حضور بتاسیکلودکسترین بر فرآیند تخریب نوری ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید در قالب نانو ذرات سنتزی P25/β-CD نشان داد که پس از گذشت یک ساعت از فرآیند تخریب نوری، بازده تخریب با نانو نورکاتالیزگر P25 حدود ۳۴ درصد بود که در شرایط مشابه این بازده در حضور P25/β-CD به ۵۷ درصد افزایش یافت (جدول ۴).

جدول ۴. مقایسه راندمان تخریب نوری ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید با نانو فتوکاتالیزگرهای P25 و P25/β-CD (راکتور با جریان ناپیوسته، نوع لامپ: LED 20W 400nm، زمان تابش: ۱ ساعت)

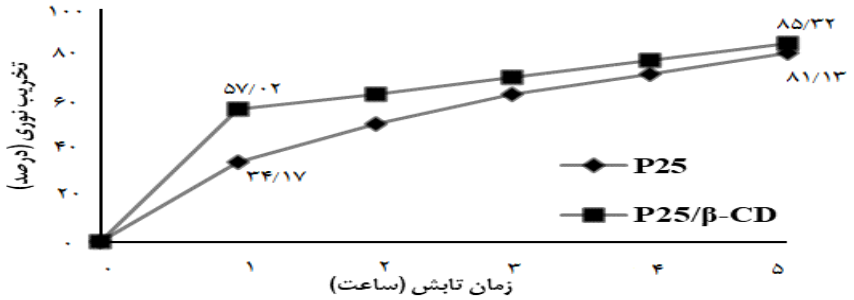
ردیف	نانوذرات	غلظت نورکاتالیزگر (g/L)	تخریب نوری (%)
۱	P25	۱	۳۴
۲	P25/β-CD	۱	۵۷

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]

اثر زمان تماس

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 نورکاتالیزگرهای P25 و P25/βCD به ترتیب ۸۱ و ۸۵ درصد بود. همچنین با افزایش مدت زمان تابش نور، افزایش قابل ملاحظه‌ای در بازده تخریب ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌ا-ستیک- اسید حاصل نشد. لذا زمان تابش ۵ ساعت به عنوان زمان بهینه برای هر دو نانو نورکاتالیزگر انتخاب گردید.



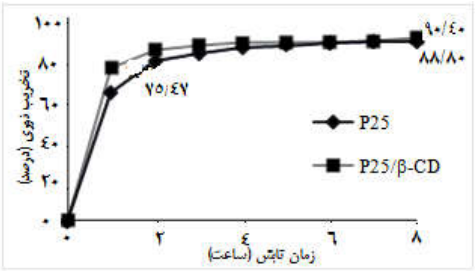
شکل ۷. تخریب نوری ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید (۲۰ mg/L) با نانو نورکاتالیزگر P25 (۵۰ mg) و P25/β-CD (۵۵ mg) در راکتور نوری با جریان ناپیوسته (منبع تابش: LED با توان ۲۰ وات، طول موج ۴۰۰ نانومتر و شدت جذب ۱۰۰ mW/cm)

اثر نوع راکتور نوری در فرآیند تخریب نوری ۲و۴-دی-کلروفنوکسی‌استیک‌اسید

مطابق شکل ۸ طی مدت زمان یک ساعت بازده تخریب نوری ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید در راکتور نوری جریان پیوسته در حضور نانوکاتالیزگر P25 و P25/β-CD به ترتیب ۶۳ و ۷۵/۵ درصد بود و پس از گذشت 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 ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید در این راکتور حاصل نشد. لذا برای راکتور نوری جریان پیوسته نیز مدت زمان ۵ ساعت به‌عنوان زمان بهینه انتخاب گردید.

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

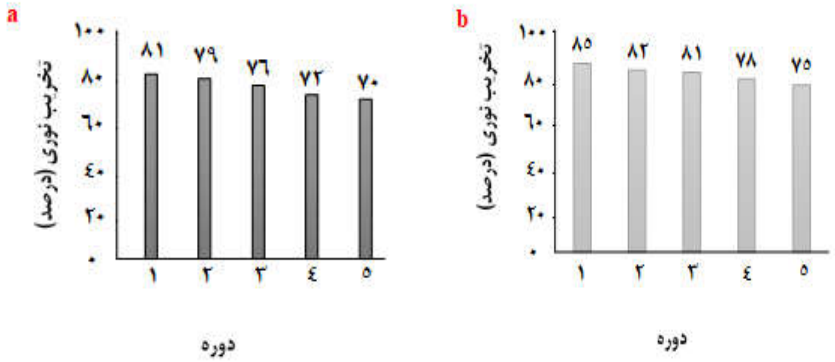
[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]



شکل ۸. تخریب نوری ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید (۲۰ mg/L) با نانو نورکاتالیزگر 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 نورکاتالیزگر

مطابق نتایج شکل ۹ قابلیت استفاده مجدد نانوکاتالیزگرهای P25 و P25/β-CD در تخریب نوری ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌ا-ستیک‌اسید 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 نورکاتالیزگری (a) P25، (b) P25/β-CD در تخریب نوری ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک-اسید در محلول‌های 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

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]

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 کوالانسی، جذب فیزیکی و یا تشکیل پیوندهای هیدروژنی با سطح اکسید فلزی صورت پذیرد. این برهمکنش گروه-های 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 ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی-استیک‌اسید است. این نتایج با نتایج بررسی نانو ذرات هیبریدی P25/β-CD مطابقت دارد(۲۲). از روش آنالیز وزن سنجی حرارتی (TGA) به منظور تائید اتصال و 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 گونهP25/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 کارآیی نورکاتالیزگری تیتانیا تجاری در تخریب نوری ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید 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 (۴۶ m^2/g) بود که کمتر از مساحت سطح ویژه P25 است. کاهش نسبی مساحت سطح P25/β-CD در مقایسه با تیتانیای تجاری شاهدی 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 (۴۹ m^2/g) که نشان‌دهنده عدم تغییر در ساختار فیزیکی این نانو ذرات است.

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]

اثر مقدار نانو نورکاتالیزگر مصرفی

تأثیر دوز نانو نورکاتالیزگر بر تخریب نوری علف‌کش ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید با مقدار اولیه P25 مورد بررسی قرار گرفت. مطابق نتایج حاصل از جدول ۲، مقدار بهینه نانو نورکاتالیزگر P25، g/L ۱ تعیین شد که متعاقب آن این مقدار نانو ذره در ساخت نانو نورکاتالیزگر با نسبت ۱:۱ انتخاب شد. همان‌طور که از نتایج مشخص شده است زمانی که مقدار نانو نورکاتالیزگر از حد مشخصی تجاوز کند بر بازده تخریب نوری اثر معکوس می‌گذارد. Achari و همکاران (۲۰۱۳) گزارش دادند که در صورت افزایش مقدار نانوکاتالیزگر P25، مقدار تابش نور در دسترس برای تخریب نوری کاهش می‌یابد و از طرفی افزایش مقدار نانوکاتالیزگر، سبب پراکندگی و انعکاس نور تابیده شده به آلاینده می‌گردد و بازدهی تخریب نوری را بشدت تحت تأثیر قرار می‌دهد(۱۲).

اثر مقدار اولیه β-CD بر روی بستر نانو نورکاتالیزگر

تأثیر مقدار اولیه β-CD بر روی تخریب نوری ۲و۴-دی-کلروفنوکسی‌استیک‌اسید مورد بررسی قرار گرفت. مطابق جدول ۲ غلظت بهینه بتاسیکلودکسترین، g/L ۰/۱ تعیین گردید. با افزایش غلظت بیش از این مقدار، بازده تخریب نوری افت می‌نماید. این امر ممکن است به دلیل کاهش سطح تماس P25 با آلاینده ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک-اسید به خاطر گرفتگی سطح کاتالیست با β-CD باشد. در تائید این مطلب، Velusamy و همکاران (۲۰۱۳) گزارشی مبنی بر نسبت بهینه β-CD به رنگ AY99 برابر ۱:۱ منتشر نمودند(۲۴).

اثر حضور بتاسیکلودکسترین بر تخریب نوری

حضور بتاسیکلودکسترین روند تخریب نوری ۲و۴-دی-کلروفنوکسی‌استیک‌اسید را بهبود بخشید و بازده تخریب در مدت زمان ۵ ساعت افزایش یافت. بر اساس سایر گزارش‌ها، حضور بتاسیکلودکسترین بر روی P25 سبب افزایش بازده فرآیندهای تخریب و اکسایش-کاهش می-شود(۲۶-۲۴). جذب بتا سیکلودکسترین بر روی P25 به صورت تک‌لایه با ایزوترم جذب لانگمیر(۲۷) به دست آمده است که از طریق پیوند هماهنگ بین گروه‌های OH بتاسیکلودکسترین و اکسیژن موجود در دی‌اکسید تیتانیوم و متعاقب آن افزایش فعالیت کاتالیستی دی‌اکسید تیتانیوم قابل اثبات است(۲۸).

گزارش‌های ارائه شده در سال‌های اخیر نشان می‌دهد که استفاده از مولکول‌های میزبان بر روی سطح تیتانیا منجر به افزایش فعالیت نورکاتالیزگری 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 مولکول‌های سیکلودکسترین منجر به جذب و در نتیجه رشد نانو ذرات ترکیبی TiO_2/β-CD به صورت نانوفیبرهای رشته‌ای می‌گردد؛ بنابراین حضور حفره‌های آب‌گریز سیکلودکسترینی در این ساختار منفذ دار جایگاه بسیار مناسبی برای ترکیبات آلی بوده و در نهایت سبب تخریب این گونه‌های آلی در آب خواهد شد(۲۹). اصلاح TiO_2 با بتاسیکلودکسترین از طریق واکنش‌های بین گروه-های هیدروکسیل بتاسیکلودکسترین و TiO_2 سبب قرارگیری ملکول‌های آلی در نزدیک سطح نورکاتالیزگر می‌شود که در نتیجه واکنش بین گروه‌های آلی با نورکاتالیزگر افزایش یافته و همچنین قابلیت بازتولید نورکاتالیزگری بهبود پیدا کند(۳۰). بررسی Zhang و همکاران (۲۰۰۹) نشان داد که اصلاح سیکلودکسترین تأثیر قابل توجهی در ساختار نانوکاتالیزگر فرم آناتاسِ دی‌اکسید تیتانیوم داشت و شدت جذب نوری TiO_2/β-CD در مقایسه با TiO_2 به مراتب بهتر بود. لذا بتاسیکلودکسترین می‌تواند بازده انتقال بار را از TiO_2 برانگیخته شده توسط نور به ملکول مهمان پذیرنده الکترون افزایش دهد(۲۷). Deng و همکاران (۲۰۰۴) نیز افزایش فعالیت نورکاتالیزگری TiO_2 را پس از اصلاح با یتاسیکلودکسترین، در کلرزدایی محلول رنگ تائید نمودند. آن‌ها ادعا کردند که بتاسیکلودکسترین با تشکیل پیوند روی سطح TiO_2 و تشکیل کمپلکس، سبب واکنش بین آنیون-های رنگ با سطح TiO_2 شده و تحت تابش نور گونه‌های فعال از TiO_2 تشکیل می‌شوند(۳۱).

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]

اثر زمان تماس

تأثیر زمان تماس بر بازده تخریب علف‌کش ۲و۴-دی-کلروفنوکسی‌استیک‌اسید با استفاده از نانو نورکاتالیزگرهای 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 ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید به این محصولات واسطه است. لذا با افزایش زمان تابش، رقابتی بین واکنشگر و محصولات واسطه برای تخریب اتفاق می‌افتد. همان‌طور که در شکل ۷ مشخص است بازده تخریب نوری ۲و۴-دی-کلروفنوکسی‌استیک‌اسید در راکتور جریان ناپیوسته طی مدت زمان یک ساعت در حضور نانو نورکاتالیزگرهای P25 و P25/βCD به ترتیب در حدود ۳۴/۲ و ۵۷/۲ درصد بوده در حالی‌که 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. همان‌طور که مشاهده می‌شود نانو نورکاتالیزگرهای 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 نورکاتالیزگر بر اثر رسوب زیاد محصولات جانبی مانند کربن و ...

اثر نوع راکتور نوری در تخریب نوری علف‌کش ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌استیک‌اسید

به منظور ارتقا سیستم‌های تخریب نوری از مقیاس آزمایشگاهی به مقیاس صنعتی، استفاده از راکتورهای نوری جریان پیوسته مورد بررسی و آزمایش قرار می‌گیرد. در این مطالعه، اثر نوع راکتور در بازده تخریب نوری ۲و۴-دی-کلروفنوکسی‌استیک‌اسید از طریق مقایسه راکتور جریان ناپیوسته و راکتور جریان پیوسته صورت گرفت. مطابق نتایج به دست آمده از تخریب نوری ۲و۴-دی‌کلروفنوکسی‌ا-ستیک‌اسید در هر دو راکتور نوری، بازده تخریب نوری در راکتور جریان پیوسته (شکل ۸) نسبت به راکتور جریان ناپیوسته (شکل ۷) میزان افزایشی نشان می‌دهد. 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 نورکاتالیزگر

یکی از موارد بسیار حیاتی در فرآیندهای نورکاتالیزگری بررسی بازده پایداری و کارایی نانو مواد در حین فرایندهای 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 نورکاتالیزگری 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 ۲و۴-دی-کلروفنوکسی‌استیک‌اسید برای این دو نانو نورکاتالیزگر به ترتیب ۸۲/۶ و ۸۴ درصد بود. کاهش جزئی در بازده نورکاتالیزگری این نانو ذرات به دلیل از دست رفتن بخشی از نورکاتالیزگر در جریان فرآیند تخریب نوری است(۳۹). همچنین تخریب سیکلودکسترین در طول فرآیند نورکاتالیزگری تحت تابش LED نیز می‌تواند عامل دیگری از کاهش بازده تخریب نوری در مرحله پنجم بازیافت باشد. این نتایج نشان‌دهنده فعالیت نورکاتالیزگری خوب این نانو ذرات پس از پنج دوره، است.

نتیجه‌گیری

تخریب نوری علف‌کش ۲و۴- دی کلروفنوکسی استیک اسید در راکتور نوری جریان ناپیوسته تحت شرایط بهینه مقدار کاتالیست مصرفی g/L ۱، لامپ LED توان ۲۰ وات و طول موج ۴۰۰ نانومتر، مدت زمان تابش ۵ ساعت با حضور نانو نورکاتالیزگرهای 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

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]

فعالیت نورکاتالیزگری دی‌اکسید تیتانیوم گردیده است. همچنین بازده تخریب نوری این آلاینده در راکتور نوری جریان پیوسته با حضور نانو نورکاتالیزگرهای P25 و P25/β-CD در مدت زمان ۵ ساعت به ترتیب ۸۸/۸، ۹۰/۴ درصد به دست آمد. لذا تخریب نوری ۲و۴-دی-کلروفنوکسی‌استیک‌اسید 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 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 علف‌کش 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.

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_2 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_2-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.

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]

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 useing TiO_2 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_2 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 $BiVO_4$/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_2/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_2 surfaces: From hole scavenging to light-induced self-assembly of TiO_2-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_2 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_2/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_2 suspension in the presence of cyclodextrins: a trinity integrated mechanism. J Mol Catal A Chem. 2009;301(1-2):134-9.

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]

28. Meksi M, Kochkar H. Penicillin G Adsorption Isotherms and Kinetic Studies Using TiO_2 Nanotubes Free and Modified with β-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_2 by β-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_2 photocatalytic redox ability by β-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 $AgBr/TiO_2$ hierarchical nanostructured photocatalytic hybrid capillary tubes and devices for continuous photocatalytic degradation of VOC_s. Chem Eng J. 2018;346:77-84.
33. Pajootan E, Rahimdokht M, Arami M. Carbon and CNT fabricated carbon substrates for TiO_2 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_3PO_4 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 $CuFe_2O_4$ 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_3PO_4 nano-sheets using MS2 (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 peroxymonosulfate. J Hazard Mater. 2017;329:92-101.
39. Teixeira S, Martins P, Lanceros-Méndez S, Kühn K, Cuniberti G. Reusability of photocatalytic TiO_2 and ZnO nanoparticles immobilized in poly (vinylidene difluoride)-co-trifluoroethylene. Appl Surf Sci. 2016;384:497-504.

[Downloaded from sjku.muk.ac.ir on 2026-11-20]

[DOI: 10.52547/sjku.25.2.93]