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

Sorur Safa^{1,2}, Majid Mirzaei³

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/ β CD 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 $P25/\beta CD$ 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 آفتکش ۲و۴-دیکلروفنوکسیاستیک اسید در حضور TiO₂ و P25/βCD نانو نورکاتالیزگر در راکتور نوری

سرور صفا^{۲،۱}، مجید میرزایی^۳

۱. دانشجوی دکترای مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بین الملل دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی یزد، یزد، ایران (نویسنده مسئول)، تلفن ثابت:۳۳۴۱۴۳۸۶ –۲۲۴، پست الکترونیک:sorur.safa@gmail.com ، کد ار کید: ۲۴۹۹–۱۹۵۴-۰۰۰۰

۲. كميته تحقيقات دانشجويي، دانشگاه علوم پزشكي و خدمات بهداشتي درماني شهيد صدوقي يزد، يزد، ايران.

۳. کارشناسی ارشد فوتونیک، دانشکده فیزیک، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، زنجان، ایران. کد ارکید: ۵۹۸۵-۳۵۷۳-۰۰۰۰

چکیدہ

زمینه و هدف: ۲و۴- دی کلروفنو کسیاستیک اسید یک علف کش معروف و سمی است که به طور گستردهای برای از بین بردن علفهای هرز پهن برگ در محصولات غلات استفاده می شود. این علف کش در برابر تجزیه بیولوژیکی و شیمیایی در محیط زیست مقاوم است. هدف از این مطالعه، سنتز و بهینه سازی نانو ذرات تیتانیا در تخریب نوری ۲و۴-دی کلروفنو کسی استیک اسید از محلول های آبی در هر دو راکتور نوری جریان ناپیوسته (batch) و جریان پیوسته (flow) شامل دایودهای ساطع کننده 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 G-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.

یافته ها: مقدار بهینه نانو نورکاتالیزگر P25 و P25/β-CD به ترتیب g/L و ۰۱۰ بود. بازده تخریب نوری ۲و۴-دی-کلروفنوکسی 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/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 25 و P25/β-CD به ترتیب ۸۲/۶ و ۸۴ درصد به دست آمد که نشان دهنده پایداری قابل توجه آن ها است.

نتیجه گیری: فرآیند تخریب نوری برای حذف آلایندههای آلی همچون علف کشها از محیطهای آبی کاربرد موفقیت آمیزی دارد.

کلمات کلیدی: علف کش ۲و۴–دی کلروفنو کسیاستیک اسید، نانو نور کاتالیز گرهای P25 و LED ،P25/β-CD، 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، توليد تركيبات جديد، افزايش توليدات صنعتى، باعث پدیدار شدن آلاینده های جدید و نوظهور شده است که اغلب آنها به تجزیه زیستی مقاوم میباشند. که این امر خود می تواند باعث آلودگی زیست محیطی و تغییر اکوسیسیتم زیستی شود. یکی از آلاینده های مقاوم به تجزیه که با رشد صنعتى ميزان مصرف و همچنين نوع مواد تشكيل دهنده آنها زیاد شده است آفت کش ها می باشند (۱). ۲و ۴- دی کلروفنو کسی استیک اسید یک علف کش 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 می-شود. آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا حد مجاز این علف کش را در آب آشامیدنی ۰/۱ ppm بیان کرده است(۲). سازمان بهداشت جهانی مقدار ۷۰ µg/L را به عنوان حداكثر غلظت مجاز ۲و۴–دىكلروفنوكسىاستيك-اسید برای آب آشامیدنی بیان کرده است(۳). این سازمان علف کش مذکور را در زمره آلاینده سرطانزا گروه II در نظر می گیرد(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 فتو کاتالیستی آفت کش ها 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 آفت کشها و پلی کلرو بی-فنیل ها است. در دهه های 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 فتو کاتالیستی (PCA) توانایی یک ماده در ایجاد

یک جفت الکترون- حفره است که در نتیجه تماس با منبع نور (بهطور مثال اشعه UV) حاصل می شود. حفرههای الكتروني مي توانند الكترونها را از مواد يا از محلولي كه درون آن هستند، بگیرند. لذا موادی که توانایی جذب نور دارند فعال شده و اکسید می شوند(۱۱). نور کاتالیز گر به کار رفته در این تحقیق تیتانیوم دیاکسید است که به علت ارزان قیمت بودن، عدم سمیت، فعالیت بالا و پایداری شیمیایی و بيولوژيكي بالا تحت شرايط نوردهي، مورد توجه بسيار بوده و یکی از پرکاربردترین نیمهرساناهای مورد استفاده است(۱۲). تیتانیوم دی کسید از نظر ساختاری به سه فرم آناتاز، روتیل و بروکیت وجود دارد(۱۴, ۱۳). گاف انرژی TiO₂ بسته به ساختار و اندازه ذرات در محدوده TiO₂ ۳ است. TiO₂ تجاری مورد استفاده (P25) دارای گاف انرژی ۳/۲ eV است که برابر با انرژی فوتون های 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). مزاياي عمده استفاده از اين لامپها عبارتاند از: ارزان قيمت، سازگار با محيط،بازده بالاي فوتون، ولتاژ الكتريسيته پايين، پايداري توان، امكان انتشار در طولموجهاي 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 حفرہ ہیدروفوبی است و این توانایی را دارد که با مولکول های آلی ارتباط برقرار نموده و کمپلکس ایجاد کند(۲۰). هدف از پژوهش حاضر سنتز و بهینهسازی کاربرد نانو ذرات تیتانیا در تخریب نوري سم ۲و۴- دي کلروفنوکسي استيک اسيد 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 تمامي پارامترهاي مؤثر بر واکنش، راکتور به کامپيوتر متصل شد. برای تشخیص میزان حذف آلاینده مورد نظر از سنجش

شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) توسط دستگاه Philips CM-120 ساخت کشور هلند در ولتاژ ۱۲۰ keV گرفته شدند. صحت تشکیل محصولات FT-IR ملیفسنجی فروسرخ با استفاده از دستگاه NMR گرفته توسط طیف سنجی فروسرخ با استفاده از دستگاه NMR گرفته شده توسط دستگاه Bruker 400 MHz در حلال 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 ما ساخت کشور آلمان انجام گرفت.

آزمایش های جذب-واجذب نیتروژن با به کارگیری دستگاه Belsorp-mini-BEL.Inc ساخت کشور ژاپن، در دمای ۷۷ کم صورت گرفت. لازم به ذکر است که قبل از انجام این آزمایش، همهی نمونه ها 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-واجذب نیتروژن با به کارگیری روش BJH تعیین شد. جهت خشک کردن مواد تهیه شده نیز از آون Heraeus

دستور کار سنتز نانو ذرات P25/βCD

در یک بالن پیرکس ۲۵ میلی لیتری ته گرد، مقدار ۱۰ میلی لیتری آب تقطیر شده و نسبت های مختلف سیکلودکسترین در محدوده ۵-۲۰ میلی گرم (نسبت مولی ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید به سیکلودکسترین ۱ به ۱، ۱ به ۱،۱۵ به ۲ و ۱ به ۲/۵) ریخته و مقدار ۵۰ میلی گرم نیتانیا P25 به آن اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه تحت امواج فرا صوت قرار داده شد. سپس درب واکنش به خوبی بسته و نانومتر به مدت ۱۲ تا ۱۴ ساعت قرار گرفت. Hq در ابتدا حدود ۷ و با گذشت زمان به ۴ تغییر کرد؛ بنابر این با گذشت زمان ترکیبی از P25/β-CD در محلول واکنش ایجاد شد.

مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی کردستان / دوره بیست و پنجم / فرداد و تیر ۱۳۹۹

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 شركت Vicenza ساخت كشور ايتاليا با فركانس kHz ۳۵ و توان ²-۱۵۰ w cm 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 ۱۰۰ mW/cm همگی از شرکت HP Star خریداری گردید. از فیلترهای سرسرنگی (USP C.A 0.22 μm) ساخت شركت سارتريوس آلمان براي صاف-سازی نمونهها بعد از انجام واکنش استفاده گردید. به منظور اندازه گیری میزان این علف کش، میزان جذب محلولهای سنتتیک حاوی این ماده قبل و بعد از انجام آزمایش ها توسط اسپکتروفتومتر جذبی UV-Vis شرکت Pharmacia Biotech آلمان مدل Ultrospec 3100 اندازه گیری شدند. جهت اندازه گیری 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 طيف سنجي مدل Cary-5 VARIAN گرفته

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 ۲۰ LED 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 ۱۰ 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 فتو کاتالیست 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 ۲و۴-دیکلروفنوکسیاستیکاسید در ۵۰ میلیلیتر 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 فالكون ريخته شدند و سه بار سانتريفيوژ با دور ۵۰۰۰ rpm انجام شد تا نانو ذرات موجود از محلول جدا شوند سپس نانو ذرات در دمای اتاق خشک شدند و برای بررسی های بعدی آماده شدند. تمام مراحل ذکر شده در برای نانو ذرات P25/β-CD نیز طی واکنش های جداگانهای انجام گرفت. راکتور نورې

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

راكتور نوري جريان ناپيوسته (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 برای تخریب نوری آلاینده است که با گذشت مدت زمان طولانی، دمای محلول واکنش به کمک یک فن کوچک در حد دمای محیط باقی می ماند و مانند لامپهای جیوه ای یا زنونی دمای بالا ایجاد نمی کنند.



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 ۲/۲ ولت و جریان مصرفی ۶۰۰ میلی آمپر است به علاوهی ۴ عدد دیود ۱۰ وات ۴۰۰–۳۶۵ نانومتر با ولتاژ مصرفی ۵۵–۱۲ ولت و جریان مصرفی ۹۰۰ میلی آمپراست. هر ۵ عدد دیود ۳ وات

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)

مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی کردستان / دوره بیست و پنجم / غرداد و تیر ۱۳۹۹

تجزيه و تحليل دادهها

جهت ارزیابی و پایش بازده تخریب نوری ۲و۴–دی-کلروفنوکسیاستیکاسید، مقدار ۵ میلیلیتر از سوسپانسیون هر یک ساعت توسط فیلتر سرسرنگی (میلی پور، ۲۲/۰ 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:

(۱)

 (۱)
 (۱)
 (۱)
 (۱)
 (۱)

 که در اینجا C₀ بیانگر مقدار جذب اولیه محلول ۲و۴–دی

 کلروفنو کسیاستیکاسید قبل از انجام واکنش تخریب

 نوری و C نشاندهنده مقدار جذب ثانویه محلول ۲و۴–
 دی کلروفنو کسیاستیکاسید بعد از انجام واکنش تخریب

 نوری است.
 نوری است.

يافتهها

مشخصه یابی ساختاری نانو ذرات P25@β-CD مشخصه یابی ساختاری 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 شکل ۵ و ۶

نشان داده شده است. جدول ۱ نتایج حاصل از تشخیص خصوصیات فیزیکی سطح کاتالیزگر را نشان می دهد که بدین منظور از آنالیز تخلخل سنجی جهت اندازه گیری میزان تغییرات در مساحت سطح گونه های P25 و P25/β-CD استفاده شد (جدول ۱). از طرفی مطابق نتایج جدول ۱ مساحت سطح ویژه (SSA) نانو نورکاتالیزگر P25، g/2g مساحت سطح ویژه همین نانو ذرات پس از ۵ سیکل متوالی به m²/g ۵۵ کاهش یافت که نشان دهنده وجود تغییرات اندک در ساختار فیزیکی این نانو ذرات است.



شکل ۳. اندازه گیری تغییرات اسیدیته محیط شامل تیتانیا و سیکلود کسترین تحت تابش LED در نتیجه پروتونزدایی از گروههای هیدرو کسیل سیکلود کسترین روی سطح LTiO2.



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



شکل ۵. آنالیز وزنسنجی حرارتی (TGA) نانو نور کاتالیز گر P25/β-CD



شکل ۶. طیف نفوذی-انعکاسی نانونور کاتالیز گرهای P25 و P25/β-CD

متوسط حجم حفرات (cm ³ /g)	متوسط قطر حفرات (nm)	BET (m²/g)	نانوذرات
١٣	٣٧/٣	٧.	P25
17/4	۳۲/۵	۵۵	P25
			(cycle 5)
۱۰/۸	44/4	49	P25/ β-CD
11/4	۳۸/۷	49	P25/ β-CD
			(cycle 5)

جدول ۱. خصوصیات فیزیکوشیمیایی نانوکاتالیز گرهای نوری

جدول ۲. تاثیر مقدار نانو ذرات بر راندمان تخریب نوری ۲و۴-دی کلروفنو کسیاستیکاسید

: LED 20W 400nm، زمان تابش: ۱ ساعت)	(راكتور با جريان ناپيوسته، نوع لامپ:
-------------------------------------	--------------------------------------

تخریب نوری (درصد)	β-CD (گوم بو لیتر)	P25 (گرم بر لیتر)	رديف
٨	-	• /۵	١
34	-	١	۲
۳۱	-	۲	٣
۲۱	-	٣	۴
١٧	-	۴	۵
۱۵	•/•۵	١	۶
۵۷	٠/١	١	v
۵۵	•/٢	١	٨
۵۳	۰/۳	١	٩
49	•/۴	١	١٠

جدول ۳. تاثیر نوع کاتالیز گر انتخابی بر راندمان تخریب نوری ۲و۴-دی کلروفنو کسیاستیکاسید

(راكتور با جريان ناپيوسته، نوع لامپ: LED 20W 400nm، زمان تابش: ۱ ساعت)

تخريب نورى	غلظت	نانوذرات	رديف
(درصد)	(گرم بر لیتر)		
٣۴	١	P25	١
بدون واكنش	١	rutile	۲
بدون واكنش	١	anatase	٣
۲.	١	rutile/β-CD	۴
بدون واكنش	١	anatase/β-CD	۵

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

برای انتخاب بهترین بستر کاتالیستی، آزمایش هایی بر روی نانو فتو کاتالیز گرهای دی اکسید تیتانیوم فرم P25، فرم آناتاز و فرم روتیل (با مقدار ۱g/L) در محلول آبی انجام شد. مطابق جدول ۳، هنگامی که از آناتاز و روتیل به عنوان نور کاتالیز گر استفاده شد، هیچ بازده تخریب نوری در مدت زمان ۱ ساعت در راکتور جریان ناپیوسته دیده نشد. در مورد نانو نور کاتالیز گر روتیل حتی با بهبود فعالیت نوری این نانو نور کاتالیز گر توسط βCD نیز موفقیتی در تخریب نوری حاصل نشد. و لیکن بازده تخریب نوری ۲و۴-دی-کلروفنو کسی استیک اسید با نانو نور کاتالیز گر -Ralpha 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 نور کاتالیز گر تأثیر مقدار اولیه β-CD با غلظت g/L ۴/۰۰ – ۰/۰۰ بر روی تخریب نوری ۲و۴-دی کلروفنو کسی استیکاسید ۲ مورد بررسی قرار گرفت. بر طبق نتایج حاصله، با افزایش غلظت بررسی قرار گرفت. بر طبق نتایج حاصله، با افزایش غلظت β-CD از g/L ۵/۰۰ به g/L ۱/۰ بازده تخریب نوری ۲و۴-دی کلروفنو کسی استیک اسید 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 نوری ای /۱ g/L ۰۶

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-دی کلروفنو کسی استیک اسید با نانو فتو کا تالیز گرهای P25 و (راکتور با جریان ناپیوسته، نوع لامپ: LED 20W 400nm، زمان تابش: ۱ ساعت)

تخریب نوری (%)	غلظت نور کاتالیز گر (g/L)	نانوذرات	رديف
٣۴	١	P25	١
۵۷	١	P25/β-CD	۲

اسید حاصل نشد. لذا زمان تابش ۵ ساعت به عنوان زمان اثر زمان تماس نتایج حاصل از تأثیر مدت زمان تابش در شکل ۷ به طور بهینه برای هر دو نانو نور کاتالیز گر انتخاب گردید. واضح ، افزایش بازده تخریب را نشان میدهد. مطابق شکل مذکور طی مدت زمان ۵ ساعت بازدہ 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 ۲و۴-دی کلروفنو کسیا-ستيك-10/21 تخريب نوري (درصد) ç. P25 P25/8-CD ۳ زمان تابش (ساعت) ۵

شکل ۲. تخریب نوری ۲و۴-دی کلروفنو کسی استیک اسید (۲۰ mg/L) با نانو نور کاتالیز گر P25 (۵۰ mg) و P25/β-CD و ۳۵/β (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-دیکلروفنوکسیاستیککاسید در راکتور نوری جریان پیوسته در حضور نانوکاتالیزگر P25 و -β25/P25 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 ۹۰/۹۰ درصد افزایش یافت. سپس با افزایش مدت زمان تابش نور، افزایش قابل ملاحظهای در بازده تخریب ۲و۴-دی کلروفنو کسی استیک اسید در این راکتور حاصل نشد. لذا برای راکتور نوری جریان پیوسته نیز مدت زمان ۵ ساعت به عنوان زمان بهینه انتخاب گردید.



شکل ۸. تخریب نوری ۲و۴–دی کلروفنو کسی استیک اسید (۲۰ mg/L) با نانو نور کاتالیز گر ۵۰۶ (۵۰۰ mg) و -۹25/β (۵۰۰ mg) CD (۵۵۰ mg) CD 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 ۲و۴-دی کلروفنو کسیا-ستیکناسید 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 نورکاتالیز گری (a) P25، (b) P25/β-CD در تخریب نوری ۲و۴-دی کلروفنو کسی استیک-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

بحث برای بررسی شکل گیری 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 می شود 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 هیدرو کسیلی سیکلودکسترین شده و افزایش اسیدیته محیط را در پی خواهد داشت(۲۱)؛ بنابراین اندازه گیری pH محیط نیز تأییدی مناسب برای برقراری این اتصال با سطح تيتانيا است. نتايج مشاهده شده مربوط به طيف 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 نتايج شکل ۴ (ج و د) حتى پس از کاربرد نانو نورکاتاليزگر P25 و P25/β-CD در ۵ سیکل متوالی نیز تغییری در ساختار این نانو ذرات مشاهده نشد که نشان از یایداری آنها در طي واکنش تخريب نوري ۲و۴-دي کلروفنو کسي-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 سلسيوس مشاهده شد. همچنين بررسی TGA گونهP25/β-CD تخریب حرارتی سیکلودکسترین را در

ممله علمی دانشگاه علوم پزشکی کردستان / دوره بیست و پنمم / فرداد و تیر ۱۳۹۹

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 زمينه افزايش جذب نور مرئى توسط تیتانیای اصلاح شده با سیکلودکسترین(۲۳)، بررسیهای لازم در مورد جذب نور کاتالیز گر 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 سيكلودكسترين افزايش خواهد داد. اين افزايش 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 خورشيد سبب كاهش مساحت سطح تيتانياي تجاري خواهد شد. با این پیش فرض از آنالیز تخلخل سنجی به منظور اندازه گیری 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 ee m²/g) P25/β-CD بود که کمتر از مساحت سطح ویژه P25/β-CD 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 m²/g) که نشاندهنده عدم تغییر در ساختار فيزيكي اين نانو ذرات است.

اثر مقدار نانو نور کاتالیز گر مصرفی تأثیر دوز نانو نور کاتالیز گر بر تخریب نوری علف کش ۲و۴-دی کلروفنو کسی استیک اسید با مقدار اولیه P25 مورد بررسی قرار گرفت. مطابق نتایج حاصل از جدول ۲، مقدار بهینه نانو نور کاتالیز گر P25، ۲ یعین شد که متعاقب آن این مقدار نانو ذره در ساخت نانو نور کاتالیز گر با نسبت ۱:۱ انتخاب شد. همان طور که از نتایج مشخص شده است زمانی که مقدار نانو نور کاتالیز گر 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 کاتالیز گر و از طرفی افزایش مقدار مقدار نانو کاتالیز گر و انعکاس نور در دسترس برای نانو کاتالیز گر، سبب پراکند گی و انعکاس نور تابیده شده به ترینده می گردد و بازدهی تخریب نوری را بشدت تحت تأثیر قرار می دهد(۱۲).

اثر مقدار اولیه CD-β بر روی بستر نانو نور کاتالیز گر تأثیر مقدار اولیه CD-β بر روی تخریب نوری ۲و۴-دی-کلروفنو کسی استیک اسید مورد بررسی قرار گرفت. مطابق جدول ۲ غلظت بهینه بتاسیک لودکسترین، <u>g/L (</u>۰۰ تعیین گردید. با افزایش غلظت بیش از این مقدار، بازده تخریب نوری افت می نماید. این امر ممکن است به دلیل کاهش سطح تماس 225 با آلاینده ۲و۴-دی کلروفنو کسی استیک-اسید به خاطر گرفتگی سطح کاتالیست با GD-β باشد. در تائید این مطلب، Velusamy و همکاران (۲۰۱۳) گزارشی مبنی بر نسبت بهینه G-CD به رنگ AY99 برابر ۱:۱ منتشر نمودند (۲۴).

اثر حضور بتاسيكلودكسترين بر تخريب نوري

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).

گزارش های ارائه شده در سال های اخیر نشان میدهد که استفاده از مولکولهای میزبان بر روی سطح تیتانیا منجر به افزایش فعالیت نورکاتالیز گری TiO₂ 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 TiO₂/β-CD به صورت نانوفیبرهای رشتهای می گردد؛ بنابراین حضور حفرههای آبگریز سیکلودکسترینی در این ساختار منفذ دار جایگاه بسیار مناسبی برای ترکیبات آلی بوده و در نهایت سبب تخريب اين گونه هاي آلي در آب خواهد شد(۲۹). اصلاح TiO₂ با بتاسیکلودکسترین از طریق واکنش های بین گروه-های هیدروکسیل بتاسیکلودکسترین و TiO₂ سبب قرارگیری ملکولهای آلی در نزدیک سطح نورکاتالیزگر میشود که در نتیجه واکنش بین گروههای آلی با نوركاتاليزگر افزايش يافته و همچنين قابليت بازتوليد نورکاتالیزگری بهبود پیدا کند(۳۰). بررسی Zhang و همکاران (۲۰۰۹) نشان داد که اصلاح سیکلودکسترین تأثیر قابل توجهی در ساختار نانوکاتالیز گر فرم آناتاس دیاکسید تیتانیوم داشت و شدت جذب نوری TiO₂/β-CD در مقایسه با TiO₂ به مراتب بهتر بود. لذا بتاسیکلودکسترین می تواند بازده انتقال بار را از TiO₂ برانگیخته شده توسط نور به ملكول مهمان يذيرنده الكترون افزايش دهد(٢٧). Deng و همکاران (۲۰۰۴) نیز افزایش فعالیت نورکاتالیزگری TiO₂ را پس از اصلاح با يتاسيكلودكسترين، در كلرزدايي محلول رنگ تائيد نمودند. آنها ادعا کردند که بتاسیکلودکسترین با تشکیل پیوند روی سطح TiO₂ و تشکیل کمپلکس، سبب واکنش بین آنیون-های رنگ با سطح TiO₂ شده و تحت تابش نور گونههای فعال از TiO₂ تشکیل می شوند (۳۱).

مجله علمی دانشگاه علوم پزشکی کردستان / دوره بیست و پنجم / غرداد و تیر ۱۳۹۹

اثر زمان تماس

تأثير زمان تماس بر بازده تخريب علف کش ۲و۴-دی-کلروفنو کسی استیک اسید با استفاده از نانو نور کاتالیز گرهای 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 اوليه واكنش دارد و اين امر به دليل حضور محصولات واسطه طي مدت زمان تخريب و تبديل ٢و٢-دىكلروفنوكسىاستيكاسيد به اين محصولات واسطه است. لذا با افزایش زمان تابش، رقابتی بین واکنشگر و محصولات واسطه براي تخريب اتفاق ميافتد. همانطور که در شکل ۷ مشخص است بازده تخریب نوری ۲و۴-دی-كلروفنوكسىاستيكاسيد در راكتور جريان ناپيوسته طى مدت زمان یک ساعت در حضور نانو نورکاتالیزگرهای P25 و P25/βCD و P25/βCD و ۲۴/۲ و درصد بوده در حالی که با طی مدت زمان ۵ ساعت از واکنش، بهر موری و بازده هر یک به ترتیب به ۸۱/۲ و ۸۵/۳ درصد افزایش یافته است. همانطور که مشاهده می شود نانو نورکاتالیز گرهای مذکور در یک ساعت اول سرعت تخريب بالاترى نسبت به ساعات بعدى داشتند كه ممكن است ناشی از عوامل زیر باشد: ۱- تبدیل آهسته کلرهای ماده آلى به تركيبات كلردار اكسيد شده معدني ٢ - غيرفعال شدن مکان های فعال نانو نور کاتالیز گر بر اثر رسوب زیاد محصولات جانبي مانند كربن 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 می گیرد. در این مطالعه، اثر نوع راکتور در بازده تخریب نوری ۲و۴-دی-کلروفنوکسی استیک اسید از طریق مقایسه راکتور جریان ناپیوسته و راکتور جریان پیوسته صورت گرفت. مطابق نتایج به دست آمده از تخریب نوری ۲و۴-دی کلروفنوکسی ا-

ممله علمی دانشگاه علوم پزشکی کردستان / دوره بیست و پنمم / فرداد و تیر ۱۳۹۹

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 میدهد. نتایج به دست آمده از تأثیر راکتور نوری با جریان پیوسته در حذف آلاینده ها با مطالعات دیگر همخوانی دارد(۳۵–۳۲). قابلیت استفاده مجدد از نانو نورکاتالیز گر

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 آلاینده های آلی در محلول های 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-کلروفنو کسیاستیکاسید برای این دو نانو نورکاتالیز گر به ترتیب ۸۲/۶ و ۸۴ درصد بود. کاهش جزئی در بازده نور کاتالیز گری این نانو ذرات به دلیل از دست رفتن بخشی از نورکاتالیزگر در جریان فرآیند تخریب نوری است(۳۹). همچنین تخریب سیکلودکسترین در طول فرآیند نوركاتاليزگرى تحت تابش LED نيز مىتواند عامل دیگری از کاهش بازده تخریب نوری در مرحله پنجم بازيافت باشد. اين نتايج نشاندهنده فعاليت نوركاتاليز گري خوب این نانو ذرات پس از پنج دوره، است.

نتيجه گيري

تخریب نوری علف کش ۲و۴- دی کلروفنو کسی استیک اسید در راکتور نوری جریان ناپیوسته تحت شرایط بهینه مقدار کاتالیست مصرفی ۱ g/L ۱، لامپ LED توان ۲۰ وات و طول موج ۴۰۰ نانومتر، مدت زمان تابش ۵ ساعت با حضور نانو نورکاتالیز گرهای 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 علفکش مذکور میتواند مفید باشد.

تشكر 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 ۸۸/۸ درصد به دست زمان ۵ ساعت به ترتیب ۸۸/۸ با۹۰/۴ 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 ۵بار 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

- 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).
- Madsen JD. Analysis of 2, 4-D and Endothall Residues from Michigan Drinking Water Wells. 2015.
- 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.
- Tang L, Zhang S, Zeng G-M, Zhang Y, Yang G-D, Chen J, et al. Rapid adsorption of 2, 4dichlorophenoxyacetic acid by iron oxide nanoparticles-doped carboxylic ordered mesoporous carbon. J Colloid Interface Sci. 2015;445:1-8.
- Tang Y, Luo S, Teng Y, Liu C, Xu X, Zhang X, et al. Efficient removal of herbicide 2, 4dichlorophenoxyacetic acid from water using Ag/reduced graphene oxide co-decorated TiO₂ nanotube arrays. J Hazard Mater. 2012;241:323-30.
- Tang Y, Zhang G, Liu C, Luo S, Xu X, Chen L, et al. Magnetic TiO₂-graphene composite as a high-performance and recyclable platform for efficient photocatalytic removal of herbicides from water. J Hazard Mater. 2013;252:115-122.
- Han C, Yang M-Q, Weng B, Xu Y-J. Improving the photocatalytic activity and antiphotocorrosion of semiconductor ZnO by coupling with versatile carbon. Phys Chem Chem Phys. 2014;16(32):16891-903.
- 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.
- 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.

ممله علمی دانشگاه علوم پزشکی کردستان / دوره بیست و پنمه / فرداد و تیر ۱۳۹۹

- 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 TiO₂ 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.
- Ohno T, Sarukawa K, Tokieda K, Matsumura M. Morphology of a TiO₂ 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 BiVO₄/P25 composites for the photocatalytic degradation of ethylene under visible light. Chem Eng J. 2017;314:443-52.
- 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.
- 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.
- 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.
- Chen X, Liu D, Wu Z, Cravotto G, Wu Z, Ye B-C. Microwave-assisted rapid synthesis of Ag-βcyclodextrin/TiO₂/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 TiO₂ surfaces: From hole scavenging to light-induced self-assembly of TiO₂-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.
- Zhang X, Wu F, Deng N. Efficient photodegradation of dyes using light-induced self assembly TiO₂/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.
- Zhang X, Wu F, Wang Z, Guo Y, Deng N. Photocatalytic degradation of 4, 4'-biphenol in TiO₂ suspension in the presence of cyclodextrins: a trinity integrated mechanism. J Mol Catal A Chem. 2009;301(1-2):134-9.

سرور صفا ۱۱۱

- 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.
- Mohammadi A, Mousavi SH. Enhanced Photocatalytic Performance of TiO₂ by β-Cyclodextrin for the Degradation of Organic Dyes. Water Environ Nanotechnol. 2018;3(3):254-64.
- Lu P, Wu F, Deng N. Enhancement of TiO₂ 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/TiO₂ hierarchical nanostructured photocatalytic hybrid capillary tubes and devices for continuous photocatalytic degradation of VOC_s. Chem Eng J. 2018;346:77-84.
- Pajootan E, Rahimdokht M, Arami M. Carbon and CNT fabricated carbon substrates for TiO₂ 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 Ag₃PO₄ photocatalyst for micro-pollutants removal in a continuous flow annular photoreactor. Catal Today. 2019;328:223-9.
- 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.
- Li J, Ren Y, Ji F, Lai B. Heterogeneous catalytic oxidation for the degradation of p-nitrophenol in aqueous solution by persulfate activated with CuFe₂O₄ 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 Ag₃PO₄ 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.
- 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.
- Teixeira S, Martins P, Lanceros-Méndez S, Kühn K, Cuniberti G. Reusability of photocatalytic TiO₂ and ZnO nanoparticles immobilized in poly (vinylidene difluoride)-co-trifluoroethylene. Appl Surf Sci. 2016;384:497-504.

مجله علمی دانشگاه علوه پزشکی کردستان / دوره بیست و پنجم / فرداد و تیر ۱۳۹۹