ORIGINAL ARTICLE

Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid from Aqueous Solutions Using In_2O_3 Nanoparticles

Mohammad Taghi Ghaneian[1],
Asghar Ebrahimi[2],
Javad Salimi[3],
Rasoul Khosravi[4],
Reza Ali Fallahzadeh[4],
Mohsen Amrollahi[5],
Mahmoud Taghavi[6,7]

[1] Associate Professor, Environmental Science and Technology Resarch Center, Department of Environmental Health Engineering, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran
[2] Assistant Professor, Environmental Science and Technology Resarch Center, Department of Environmental Health Engineering, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran
[3] Lecturer, Department of Environmental Health Engineering, Torbat-e Hydarieh University of Medical Sciences, Torbat-e Hydarieh, Iran
[4] PhD Student Environmental Health Engineering, Environmental Science and Technology Resarch Center, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran
[5] MSc in Environmental Health Engineering, Environmental Science and Technology Resarch Center, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran
[6] Lecturer, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Zabol University of Medical Sciences, Zabol, Iran
[7] PhD Student in Environmental Health Engineering, Environmental Science and Technology Resarch Center, School of Public Health, Shahid Sadoughi University of Medical Sciences, Yazd, Iran

(Received December 28, 2015 ; Accepted May 1, 2016)

Abstract

Background and purpose: Among the numerous chemicals utilized in agriculture, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is widely used to control weeds. This herbicide is considered as a carcinogen and high toxic pollutant which is very difficult to remove due to its biological and chemical stability. This study aimed at photocatalytic degradation of 2,4-D using indium oxide nanoparticles in the presence of ultraviolet light.

Materials and methods: This study was carried out in bench scale and batch system. The effect of operating parameters such as pH (2-11), contact time (5-240 min), catalyst dose (0.1-2 g/l) and initial concentration of herbicide (5-40 m/l) on the efficiency of the process were studied. The experimental data were fitted to a pseudo-first-order kinetic model.

Results: Increasing the pH and initial concentration of herbicide led to reduced efficiency while increasing the contact time and catalyst dose increased the efficiency. The best result (70% efficiency) was achieved at pH 3, 1 g/l catalyst dose, 120 min contact time, and 5 mg/l initial concentration. The process data well followed the pseudo-first-order kinetic model ($R^2 = 0.915$).

Conclusion: The results demonstrated that the photocatalytic process using indium oxide nanoparticles in the presence of ultraviolet light have a relatively good efficiency in removing 2,4-D.

Keywords: herbicide removal, photocatalytic process, Indium nanoparticle, 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid

J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(137): 159-170 (Persian).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-04]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و ششم شماره ۱۳۷ خرداد سال ۱۳۹۵ (۱۷۰-۱۵۹)

تجزیه فتوکاتالیستی علف کش ۲،۴- دی کلروفنوکسی استیک اسید از محلول های آبی با استفاده از نانوذرات اکسید ایندیوم

محمدتقی قانعیان[۱]
اصغر ابراهیمی[۲]
جواد سلیمی[۳]
رسول خسروی[۴]
رضاعلی فلاح زاده[۴]
محسن امرالهی[۵]
محمود تقوی[۶و۷]

چکیده

سابقه و هدف: در میان مواد شیمیایی متعدد مورد استفاده در بخش کشاورزی، ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید (۲،۴-D) به‌طور گسترده‌ای برای کنترل علف‌های هرز مورد استفاده قرار می‌گیرد. این علف کش به عنوان یک آلاینده سرطان زا و با سمیت بالا در نظر گرفته می‌شود که به دلیل پایداری بیولوژیکی و شیمیایی آن، تجزیه این آلاینده بسیار مشکل است. لذا این مطالعه با هدف تجزیه فتوکاتالیستی علف‌کش ۲،۴-D با استفاده از نانوذرات اکسید ایندیوم در حضور نور ماوراء بنفش انجام شد.

مواد و روش‌ها: این تحقیق در مقیاس آزمایشگاهی و در سیستم ناپیوسته انجام شد. اثر پارامترهای عملیاتی نظیر pH (۲-۱۱)، زمان تماس (۵-۲۴۰ دقیقه)، دوز کاتالیست (۲-۰/۱ گرم بر لیتر) و غلظت اولیه علف کش (۵-۴۰ میلی‌گرم بر لیتر) بر راندمان فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. داده‌های فرآیند با مدل سینتیکی شبه درجه یک تطبیق داده شدند.

یافته‌ها: افزایش pH و غلظت اولیه علف‌کش منجر به کاهش راندمان تجزیه شد و افزایش زمان تماس و دوز فتوکاتالیست سبب افزایش راندمان تجزیه شد. بهترین راندمان معادل ۷۰ درصد، در pH برابر با ۳، دوز کاتالیست ۱ گرم بر لیتر، زمان تماس ۱۲۰ دقیقه و غلظت اولیه علف کش ۵ میلی‌گرم بر لیتر حاصل شد. داده های فرآیند به خوبی از سینتیک شبه درجه یک پیروی می‌کنند (R^2=0.915).

استنتاج: نتایج این مطالعه نشان داد که فرآیند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات اکسید ایندیوم در حضور نور ماوراء بنفش راندمان نسبتاً مناسبی برای تجزیه علف کش ۲،۴-D دارد.

واژه های کلیدی: تجزیه علف کش، فرآیند فتوکاتالیستی، نانوذرات اکسید ایندیوم، ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید

مقدمه

در ایران در سال۸۶-۱۳۸۵، حدود ۲۶ میلیون کیلوگرم یا لیتر آفت‌کش مصرف شده است. از کل سموم مصرف شده در این سال درگیاهان زراعی، حدود ۲۵درصد حشره‌کش، ۱۶ درصد قارچ‌کش و ۵۹ درصد علف‌کش

مولف مسئول: محمود تقوی: زابل: دانشگاه علوم پزشکی زابل، دانشکده بهداشت E-mail: taghavi66@yahoo.com
۱. دانشیار، مرکز تحقیقات علوم و فناوری‌های محیط زیست، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت عمومی، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی، یزد، ایران
۲. استادیار، مرکز تحقیقات علوم و فناوری‌های محیط زیست، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت عمومی، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی، یزد، ایران
۳. مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه، تربت حیدریه، ایران
۴. دانشجوی دکترای مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم و فناوری‌های محیط زیست، دانشکده بهداشت عمومی، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی، یزد، ایران
۵. کارشناس ارشد مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم و فناوری‌های محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی، یزد، ایران
۶. مربی، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت عمومی، دانشگاه علوم پزشکی زابل، زابل، ایران
۷. دانشجوی دکترا مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات علوم و فناوری‌های محیط زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید صدوقی، یزد، ایران
تاریخ دریافت : ۱۳۹۴/۱۰/۷ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات : ۱۳۹۴/۱۰/۱۳ تاریخ تصویب : ۱۳۹۵/۲/۱۲

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-04]

بوده است(۱). علف‌کش‌های فنوکسی استیک اسیدهای کلرینه به‌طور گسترده‌ای در مقیاس بزرگ در کشاورزی به منظور کنترل رشد علف‌های هرز پهن برگ در کشتزارهای برنج، گندم و ذرت مورد استفاده قرار می‌گیرند(۲). در میان مواد شیمیایی متعددی که در بخش کشاورزی مورد استفاده قرار می‌گیرد، ۲،۴-دی‌کلرو فنوکسی استیک اسید (۲،۴-D[1]) به‌طور گسترده‌ای برای کنترل علف‌های هرز مورد استفاده قرار می‌گیرد که بعد از استفاده به علت حلالیت زیاد به راحتی به آب‌های سطحی راه می‌یابد. آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا حد مجاز این علف‌کش در آب را ۰/۱ ppm بیان کرده است(۳). سازمان جهانی بهداشت ۷۰ µg/L را به عنوان حداکثر غلظت مجاز ۲،۴-D برای آب آشامیدنی بیان کرده است(۴). تجزیه ۲،۴-D در آب بسیار کند است، نیمه عمر آن در موقعیت‌های مختلف حدود ۶ تا بیش از ۱۷۰ روز می‌باشد(۵). سازمانی جهانی بهداشت این علف کش را به عنوان یک آلاینده سرطان‌زا (گروه II) در نظر گرفته است(۶). تحقیقات متعددی برای تجزیه این آفت‌کش از آب به روش‌های بیولوژیکی و فیزیکی- شیمیایی انجام شده است، اما تجزیه این آلاینده به دلیل پایداری بیولوژیکی و شیمیایی آن بسیار مشکل است(۷،۲). تاکنون روش‌های حذف بسیاری از جمله: جذب، تجزیه بیولوژیکی، فیلتراسیون غشایی، تکنولوژی‌های تصفیه الکترو شیمیایی و هم‌چنین تجزیه فوتوکاتالیستی توسط نانو ذرات مورد بررسی قرار گرفته است(۵)، اما این روش‌ها راندمان ضعیفی برای تجزیه آلاینده‌های مقاوم نظیر D-۲،۴ نشان داده‌اند (۲). در سال‌های اخیر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برای برآورده کردن تصفیه موثر فاضلاب توسعه یافته اند(۸). فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی ناهمگن یک فرآیند تصفیه پیشرفته است که می تواند سبب معدنی شدن آلاینده شود(۹). این فرآیند یک روش نسبتاً ارزان با راندمان بسیار بالا می‌باشد(۱۰).

اکسیداسیون فتوکاتالیستی آفت‌کش‌ها در دهه‌های اخیر مورد توجه قرار گرفته است(۷). تجزیه علف‌کش دی‌کوات توسط نور خورشید در حضور نانوذرات ZnO (۱۱)، تجزیه مکوپروپ و پیکلورام با استفاده از نانوتیوب‌های تیتانیوم(۱۲)، تجزیه ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از ترکیب گرافن/ TiO_2 مغناطیسی(۷)، جذب و تجزیه ایزوپروتورن با استفاده از مواد هیبریدی TiO_2 / کربن(۱۳) و تجزیه علف‌کش‌های بر پایه پیریدین با استفاده از تیتانیای دوپ شده(۱۴) از نمونه‌های کاربرد فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی در تجزیه علف‌کش‌ها می‌باشند. تجزیه فتوکاتالیستی آفت‌کش ۲،۴-D نیز با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تجاری و تولید شده به روش سل-ژل(۱۵)، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم/ اشعه ماوراء بنفش/ کربن فعال(۱۶)، نانوبلورهای دی اکسید تیتانیوم تولید شده به روش سل-ژل(۱۷) و گلوله‌های شبه قارچ سفید متخلخل TiO_2 /Bi_2S_3 (۱۸) مورد بررسی قرار گرفته است. از سوی دیگر راندمان فرآیند فتوکاتالیستی با استفاده از ترکیب نانوذرات TiO_2/In_2O_3 در تجزیه متیل نارنجی(۱۹)، نانو ذرات $MgO/ZnO/In_2O_3$ در تجزیه متیلن آبی(۲۰) و استفاده از نانو ذرات TiO_2/In_2O_3 در تجزیه کنگو رد(۲۱) مورد بررسی قرار گرفته است. با وجود مزایای ذکر شده برای فرآیندهای فتوکاتالیستی، این فرآیند معایبی نیز دارد که از بین آن‌ها می‌توان به تجمع و گلوله شدن نانوذرات در غلظت های بالا، نیاز به فیلتراسیون و جداسازی نانوذرات بعد از فرآیند و زمان بر شدن فرآیند، مشکل بودن کاربرد فتوکاتالیست به صورت معلق در فرآیندهای با جریان پیوسته، نیاز به انرژی بالا در صورت استفاده از نور UV و مسائل و مشکلات مربوط به ایمنی کاربرد این اشعه و محدود بودن میزان استفاده از نور خورشید به دلیل پایین بودن کارایی نوری نانوذرات موجود اشاره کرد(۲۴-۲۲)، اگرچه که در برخی موارد سبب تولید آلاینده‌های واسط نیز می‌شود(۱۳). کاربرد این تکنولوژی به محلول‌های با غلظت آلاینده

1. 2,4 -Dichlorophenoxyacetic Acid

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-04]

پایین محدود می‌شود(۱۵). اکسید ایندیوم متعلق به گروهی از اکسیدهای فلزی با باند گپ پهن می‌باشد که کاربردهای بسیاری از جمله سلول‌های خورشیدی، سنسورهای گاز، الکترونیک نوری و فتوکاتالیستی دارد. اکسید ایندیوم با باند گپ پهن ۳/۶ eV یک نیمه هادی مهم می‌باشد(۲۵). مطالعات اخیر نشان داده‌اند که نانوذرات اکسید ایندیوم می‌توانند کاتالیست موثری در حذف آلاینده‌های آلی باشند(۲۶). با این وجود اطلاعات کمی در رابطه با کاربرد نانوذرات اکسید ایندیوم در تجزیه آلاینده‌ها با استفاده از فرآیند فتوکاتالیستی وجود دارد. لذا این مطالعه با هدف بررسی میزان تجزیه فتوکاتالیستی علف‌کش ۲،۴- دی کلروفنوکسی استیک با استفاده از نانوذرات اکسید ایندیوم در حضور نور ماوراء بنفش انجام شد.

مواد و روش ها

مواد مورد استفاده

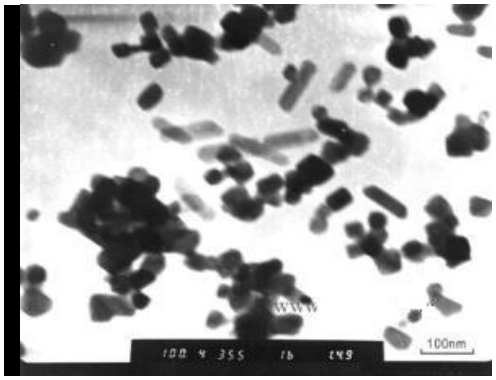
علف‌کش ۲،۴-D مورد استفاده در این تحقیق از شرکت مرک آلمان با درصد خلوص ۹۸ درصد تهیه شد که مشخصات آن در جدول شماره ۱ ارائه شده است.

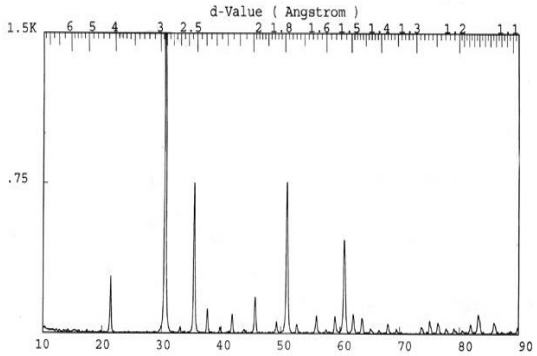
جدول شماره ۱: مشخصات علف کش مورد مطالعه (۲۷)

نام ترکیب	ساختار	وزن ملکولی	حلالیت در آب (mg/l)	pK_a (در ۲۹۸/۱۵k)
۲،۴-دی کلرو فنوکسی استیک اسید (۲،۴-D)		۲۲۱/۰۴	۱۰۷۲	۲/۸

سایر مواد شیمیایی مورد استفاده نظیر هیدروکلریک اسید و سود از شرکت مرک خریداری شدند. نانوذرات اکسید ایندیوم از شرکت US Research Nanomaterials خریداری شد. شکل شماره ۱ تصویر SEM و نتایج آزمایش XRD نانوذرات اکسیداندیوم ارائه شده توسط شرکت سازنده را نشان می‌دهد. فیلتر سر سرنگی (MCE membrane, 0.22 µm) از شرکت بایوفیلتر[1] تهیه شد.

1. Jet Bio-Filtration





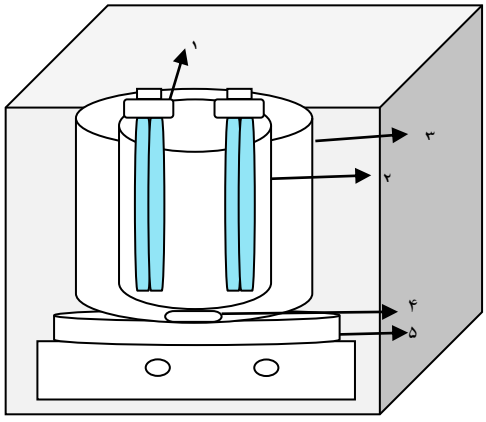
تصویر شماره ۱: تصویر SEM و نتایج آزمایش XRD نانوذرات اکسیداندیوم

آزمایشات ناپیوسته

این تحقیق یک مطالعه تجربی-کاربردی است که در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. به‌منظور انجام آزمایشات، محلول استوک علف‌کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از پودر خالص آن در غلظت ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر تهیه شد و جهت تهیه غلظت‌های بعدی مورد استفاده قرارگرفت. پارامترهای مورد بررسی در این تحقیق شامل pH(۲-۱۱)، دوز فتوکاتالیست (۲-۰/۱ گرم بر لیتر)، زمان تماس (۵-۲۴۰ دقیقه) و غلظت اولیه علف‌کش (۵-۴۰ میلی‌گرم بر لیتر) بوده است(۲۸) و در مجموع تعداد ۴۰ نمونه با دو بار تکرار مورد آزمایش قرار گرفته است. در هر مرحله از تحقیق، در حالی که سایر پارامترها در یک مقدار ثابت نگه داشته شده، اثر یک پارامتر مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور تامین اشعه ماورای بنفش از دو لامپ UV کم فشار ۱۱ وات (UV-C) با شدت تابش ۲۴ میکروووات بر

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-04]

سانتی‌متر مربع استفاده شد. جهت انجام آزمایشات ناپیوسته، از محلول استوک ساخته شده، غلظت‌های مشخص از علف‌کش تهیه و به داخل ظرف شیشه‌ای انتقال داده شد. سپس pH نمونه‌ها تنظیم شد و مقدار مشخصی نانوذره به آن اضافه شد و بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۲۰۰ دور در دقیقه، تحت تابش پرتو ماورای بنفش قرار داده شد. پس از طی زمان تماس مورد نظر، به منظور جداسازی نانوذرات نمونه‌ها از فیلترهای ۰/۲۲ میکرون عبور داده شدند(۳۰،۲۹) و مقدار علف‌کش در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر اندازه‌گیری شد. برای تنظیم pH از هیدروکلریک اسید و سود ۰/۱ مولار و برای سنجش pH، از دستگاه pH متر مدل mi151 استفاده گردید. از دستگاه اسپکتروفتومتری (UV-vis HACH, model DR 5000) برای سنجش غلظت علف‌کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید در طول موج ۲۸۴ نانومتر استفاده شد(۶). تصویر شماره ۲ طرح شماتیک راکتور مورد استفاده در این مطالعه را نشان می‌دهد.

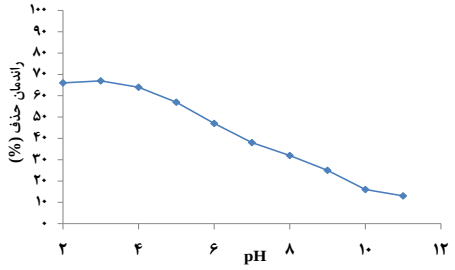


تصویر شماره ۲: طرح شماتیک راکتور فتوکاتالیستی مورد استفاده:
۱- لامپ UV، ۲- پوشش کوارتز، ۳- محفظه واکنش، ۴- مگنت،۵- همزن مغناطیسی

یافته ها

اثر pH

pH یکی از پارامترهای مهم در فرآیند فتوکاتالیستی است، زیرا ممکن است خصوصیات سطحی فتوکاتالیست را تغییر دهد که منجر به تغییر فعالیت فتوکاتالیستی شود(۳۱). تاثیر pH بر راندمان تجزیه علف کش ۲،۴-D با استفاده از نانوذرات اکسید ایندیوم در حضور نور ماوراء بنفش مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار شماره ۱ آورده شده است. نتایج نشان داد با افزایش pH، راندمان تجزیه کاهش می‌یابد، به‌طوری‌که بالاترین راندمان در pHهای اسیدی به دست آمد. بالاترین راندمان تجزیه در pH برابر با ۳ و حدود ۶۷ درصد به دست آمد.

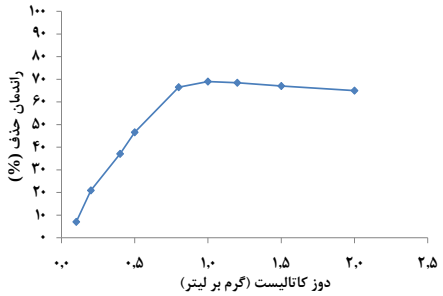


نمودار شماره ۱: تاثیر pH بر راندمان تجزیه علف کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از UV/In_2O_3 (دوز نانوذره: ۰/۸ گرم بر لیتر، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه و غلظت اولیه علف کش: ۱۰ میلی گرم بر لیتر)

اثر دوز کاتالیست

اثر دوز کاتالیست بر راندمان تجزیه علف‌کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از UV/In_2O_3 در محدوده ۰/۱ تا ۲ گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نمودار شماره ۲، تاثیر دوز کاتالیست بر راندمان تجزیه علف‌کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از UV/In_2O_3 را نشان می‌دهد. همان‌طور که در نمودار مشاهده می‌شود، با افزایش دوز نانوذره، راندمان تجزیه افزایش می‌یابد. این افزایش راندمان در ابتدا با سرعت بیش‌تری اتفاق می‌افتد و با افزایش بیش‌تر دوز نانوذره، افزایش راندمان تجزیه با سرعت کم‌تری مشاهده می‌شود. بالاترین راندمان تجزیه در دوز نانوذره برابر با ۱ گرم بر لیتر مشاهده می‌شود. با افزایش بیش‌تر دوز نانوذره، کاهش ناچیزی در راندمان تجزیه مشاهده می‌شود.

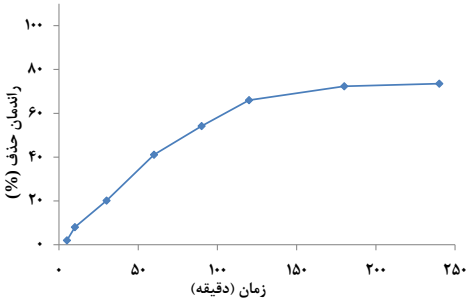
[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-04]



نمودار شماره ۲: تاثیر دوز کاتالیست بر راندمان تجزیه علف کش ۲،۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از UV/In_2O_3 (pH: ۳، زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه و غلظت اولیه علف کش: ۱۰ میلی گرم بر لیتر)

اثر زمان تماس

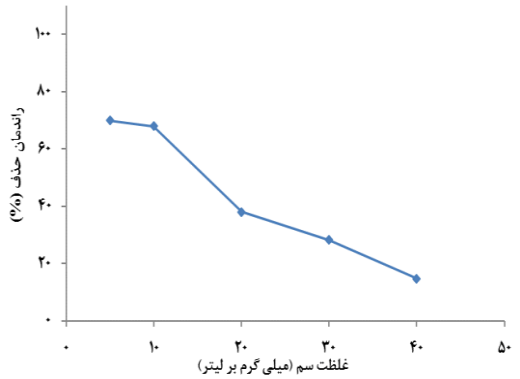
تاثیر زمان تماس بر راندمان تجزیه علف کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از UV/In_2O_3 مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار شماره ۳ آمده است. در این نمودار، به صورت واضح افزایش راندمان تجزیه با افزایش زمان تماس مشاهده می‌شود. با افزایش زمان تماس تا ۱۲۰ دقیقه، راندمان تجزیه با شیب نسبتاً تندی افزایش می‌یابد و بعد از این زمان، افزایش راندمان تجزیه با شیب آرام تری ادامه می‌یابد. افزایش ناچیزی در راندمان تجزیه با افزایش زمان تماس بیش‌تر از ۱۲۰ دقیقه مشاهده می‌شود. لذا زمان تماس ۱۲۰ دقیقه به عنوان زمان تماس بهینه در نظر گرفته شد.



نمودار شماره ۳: تاثیر زمان تماس بر راندمان تجزیه علف کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از UV/In_2O_3 (دوز نانوذره: ۱ گرم بر لیتر، pH: ۳ و غلظت اولیه علف کش: ۱۰ میلی گرم بر لیتر)

اثر غلظت اولیه علف کش

تاثیر غلظت اولیه علف‌کش بر راندمان تجزیه علف‌کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از UV/In_2O_3 در محدوده ۵ تا ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد بررسی قرار گرفت. نمودار شماره ۴ اثر غلظت اولیه علف‌کش بر راندمان تجزیه علف کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از UV/In_2O_3 را نشان می‌دهد. با افزایش غلظت اولیه علف کش، راندمان تجزیه فرآیند فتوکاتالیستی با استفاده از UV/In_2O_3 کاهش می‌یابد. به طوری‌که با افزایش غلظت اولیه علف‌کش از ۵ میلی‌گرم بر لیتر به ۴۰ میلی‌گرم بر لیتر، راندمان تجزیه از ۷۰ درصد به ۱۴/۷۵ درصد می‌رسد.



نمودار شماره ٤: تاثیر زمان تماس بر راندمان تجزیه علف کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از UV/In_2O_3 (دوز نانوذره: ۱ گرم بر لیتر، pH: ۳ و زمان تماس: ۱۲۰ دقیقه)

سینتیک فرآیند

به منظور تعیین سرعت و درجه واکنش فتوکاتالیستی علف‌کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از UV/S_2O_8، داده‌های به دست آمده با سینتیک شبه درجه یک تطبیق داشت که معادله آن به‌صورت زیر است:

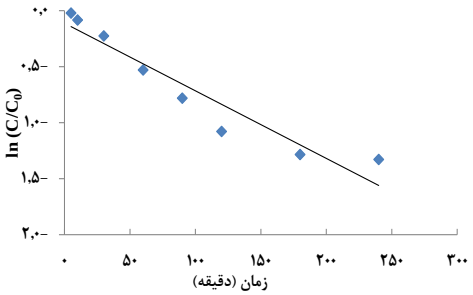
$$-\frac{d[2-4-D]}{dt} = k[2-4-D]$$ معادله ۱ (۳۲)

و

$$ln\frac{C_t}{C_0} = -kt$$ معادله ۲ (۳۲)

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-04]

که در آن C_t و C_0 به ترتیب غلظت‌های علف‌کش D-۴-۲ (بر حسب میلی‌گرم بر لیتر) در زمان‌های t و صفر، k ثابت سرعت تجزیه در سینتیک شبه درجه یک (min^{-1}) می‌باشد(۳۳،۳۲). پارامترهای k و R^2 محاسبه شده برای سینتیک شبه درجه یک فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی علف‌کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از UV/In_2O_3 به ترتیب برابر با ۰/۰۰۶ و ۰/۹۱۵ می‌باشد. نمودار شماره ۵ تطابق سینتیک شبه درجه یک برای فرآیند مورد مطالعه را نشان می‌دهد.



نمودار شماره ۵: سنتیک شبه درجه یک فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی علف کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از UV/In_2O_3 (pH=۳، و دوز کاتالیزور: ۲۰ میلی گرم بر لیتر)

جدول شماره ۲: پارامترهای محاسبه شده برای سینتیک شبه درجه یک فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی علف کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از UV/In_2O_3

R^2	k (min^{-1})	شرایط بهره‌برداری
۰/۹۱۵	۰/۰۰۶	غلظت اولیه سم ۱۰ mg/L، pH= ۳، دوز فتوکاتالیست ۱ g/L

بحث

بررسی اثر pH بر فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی علف‌کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از UV/In_2O_3 نشان داد که بالاترین راندمان حذف در pH برابر با ۳ می‌باشد. بررسی فرآیند جذب ۲،۴-D بر روی نانوذرات اکسید آهن در محدوده pH برابر با ۳ تا ۱۱ نشان داد که بالاترین راندمان جذب در pH های اسیدی و در pH برابر با ۳ حاصل می‌شود. در این مطالعه دلیل افزایش جذب در pH های اسیدی به فاکتور pK_a علف کش ۲،۴-D و یونیزه شدن آن در pHهای بالاتر از ۲/۶۴ ذکر شده است(۶).

در حالی که رضایی کلانتری و همکاران، pH بهینه برای تجزیه فتوکاتالیستی سم دیازینون با استفاده از نانوذرات TiO_2 را برابر با ۸ گزارش کردند(۳۴). pH بهینه برای تجزیه فتوکاتالیستی اسید ترفتالیک با استفاده از نانوذرات TiO_2 و ZnO به ترتیب برابر با ۴ و ۹ گزارش شده است که دلیل این نتایج به pH_{pzc}[1] نانوذرات (که به ترتیب برابر با ۶/۲۵ و ۹/۳) و pK_a اسید ترفتالیک (۳/۵۲) نسبت داده شده است(۳۵). در pH های زیر pK_a، یک ترکیب آلی به‌صورت خنثی وجود دارد و بالای pK_a ترکیب آلی یک بار منفی کسب می‌کند. این تغییرات نیز می‌تواند به طور قابل توجهی بر رفتار جذب ترکیب بر روی سطح کاتالیست اثر بگذارد(۳۱). pK_a علف کش دی کلروفنوکسی استیک اسید ۲/۶۴ است. در pH های بالاتر از این مقدار، تقریباً همه علف کش به صورت یونیزه وجود دارد. در نتیجه حالالیت آن از ملکول‌های اولیه بالاتر است. در بالاتر از این pH، علف کش به صورت آنیون وجود دارد(۳۶). pH_{pzc} نانوذرات اکسید ایندیوم نیز حدود ۸/۷ گزارش شده است(۳۷،۳۱). بار سطحی فتوکاتالیست در pH پایین‌تر نسبت به pH_{pzc} مثبت است. لذا pH باید از pH_{pzc} پایین‌تر و از مقدار pK_a آلاینده بالاتر باشد، زیرا تعامل الکترواستاتیکی میان آنیون های آلاینده و بار سطحی مثبت کاتالیست افزایش می‌یابد(۳۵). از سوی دیگر بیان شده است که در pHهای بالاتر، غلظت‌های بالایی از یون‌های هیدروکسیل برای واکنش با حفره‌ها و تشکیل رادیکال هیدروکسیل ($OH^{\bullet}$) وجود دارد که در نتیجه تجزیه فتوکاتالیستی آلاینده را افزایش می‌دهد. اما تفسیر اثر pH بر روی فرآیند فتوکاتالیستی به دلیل نقش چندگانه آن بر روی فرآیند نظیر برهمکنش‌های الکترواستاتیک بین سطح نیمه هادی، ملکول‌های حلال، لایه و رادیکال‌های باردار تشکیل شده در طول فرآیند واکنش، بسیار مشکل

1. The Point of Zero Charge

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-04]

است(۳۱). لذا بیان توضیح و تفسیر کاملی برای اختلافات بین مقادیر pH های بهینه گزارش شده در مطالعات مختلف، به دلیل پارامترهای مختلف وابسته به هم نظیر ویژگی‌های نمونه،خصوصیات سطحی وشرایط آزمایشگاهی مشکل است(۳۸).

نتایج حاصل از بررسی اثر دوز کاتالیست بر راندمان تجزیه علف‌کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از UV/In_2O_3 در محدوده ۰/۱ تا ۲ گرم بر لیتر نشان داد دوز بهینه کاتالیست برابر با ۱ گرم بر لیتر می‌باشد. صلواتی و همکاران تجزیه فتوکاتالیستی متیلن بلو با استفاده از نانوذرات In_2O_3 را مورد بررسی قرار دادند. در دوز فتوکاتالیست برابر با ۲ گرم بر لیتر راندمان تجزیه برابر با ۲۲ درصد بود(۳۹). تجزیه رنگ راکتیو رد ۲ با استفاده از نانوذراتIn_2O_3 توسط Wu و همکاران مورد بررسی قرار گرفت. در این تحقیق دوز کاتالیست برابر با ۰/۲ گرم بر لیتر بود که راندمان ۴۹ درصد به دست آمد(۳۰).

Singh و همکاران نیز گزارش کردند که تجزیه نوری سم ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با افزایش دوز نانوذره TiO_2 تا ۲ گرم بر لیتر افزایش می‌یابد و پس از آن و تا غلظت ۵ گرم بر لیتر تغییر قابل توجهی در راندمان فرآیند رخ نمی‌دهد(۴۰). دوزهای نانوذره بالاتر از مقدار بهینه سبب می‌شود که مقدار انرژی فوتونی که در نیمه هادی منتقل می‌گردد، به دلیل مزاحمت ذرات کاتالیست کاهش می‌یابد. از طرفی مقدار بهینه کاتالیست مورد استفاده به شدت وابسته به نوع و غلظت اولیه آلاینده، سرعت تولید رادیکال‌های آزاد و هم‌چنین شرایط عملیاتی می‌باشد. بنابراین مقدار بهینه کاتالیست با توجه به نوع و غلظت اولیه آلاینده، سرعت تولید رادیکال‌های آزاد و شرایط عملیاتی متفاوت خواهد بود(۳۵، ۴۱). تاثیر زمان تماس بر راندمان تجزیه علف‌کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از UV/In_2O_3 نشان داد با افزایش زمان تماس، راندمان فرآیند افزایش می‌یابد.

در مطالعه Li و همکاران که به بررسی راندمان تجزیه رنگ متیل نارنجی با استفاده از نانوکامپوزیت In_2O_3/TiO_2 پرداختند، مشخص شد که نسبت غلظت نهایی رنگ به غلظت اولیه رنگ می‌تواند به کم‌تر از ۰/۲ کاهش یابد که راندمان بالای ۸۰ درصد را نشان می‌دهد(۱۹). نتایج بررسی تجزیه فتوکاتالیستی علف‌کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از نانوذرات In_2O_3/TiO_2 که توسط Rodríguez-González و همکاران انجام شد نیز نشان داد که این فرآیند با ضریب k برابر با $0/0075\ min^{-1}$ از سینتیک شبه درجه یک پیروی می‌کند(۲۸).

در پایان می‌توان نتیجه‌گیری کرد که با افزایش pH، راندمان تجزیه علف کش کاهش می‌یابد که علت این پدیده می‌تواند باردار شدن سطح نانوذره در pH های پایین‌تر از pH_{pzc} باشد که در این شرایط، سطح نانوذره دارای بار مثبت است و تعامل الکترواستاتیکی میان آنیون‌های آلاینده و بار سطحی مثبت کاتالیست افزایش می‌یابد. افزایش زمان تماس باعث افزایش راندمان تجزیه علف‌کش و افزایش غلظت اولیه علف‌کش باعث کاهش راندمان تجزیه شد. افزایش دوز کاتالیست نیز در ابتدا سبب افزایش راندمان تجزیه شد و با افزایش بیش‌تر دوز کاتالیست، یک کاهش جزئی در راندمان تجزیه مشاهده شد. بررسی‌ها نشان داد که فرآیند اکسیداسیون فتوکاتالیستی علف‌کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از UV/In_2O_3 با ضریب رگرسیون برابر با ۰/۹۱۵ از سینتیک شبه درجه یک تبعیت می‌کند. تجزیه علف‌کش ۲, ۴- دی کلرو فنوکسی استیک اسید با استفاده از UV/In_2O_3 راندمان نسبتاً مناسبی نشان داد.

با این وجود جهت کاربردی کردن این نتایج، نیاز به مطالعات بیش‌تر به منظور افزایش راندمان فرآیند از طریق کاربرد ترکیب این نانوذرات با سایر فتوکاتالیست‌ها و بررسی راندمان فرآیند بر روی یک نمونه واقعی آب یا زهاب کشاورزی حاوی این علف کش می‌باشد.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-04]

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند از حمایت‌های مادی و معنوی دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی شهید صدوقی یزد و دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه وهمکاری پرسنل‌محترم آزمایشگاه آب و فاضلاب دانشگاه علوم پزشکی تربت حیدریه در اجرای این طرح تشکر نمایند.

References

1. Zand E, Baghestani M, Nezamabadi N, Min Bashi Moeini M, Hadizadeh M. A review on the last list of herbicides and the most important weeds of Iran. Weed Research Journal 2009; 1(2): 83-100.
2. 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; 241-242: 323-330.
3. Kundu S, Pal A, Dikshit AK. UV induced degradation of herbicide 2, 4-D: kinetics, mechanism and effect of various conditions on the degradation. Separation and Purification Technology. 2005; 44(2): 121-129.
4. 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): 237-241.
5. Bian X, Chen J, Ji R. Degradation of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid (2,4-D) by Novel Photocatalytic Material of Tourmaline-Coated TiO2 Nanoparticles: Kinetic Study and Model. Materials 2013; 6(4): 1530-1542.
6. 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.
7. 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; 252-253: 115-122.
8. Yousefi Z, Mohmadpour R-A, Zarei E, BarafrashtehPour M. Lignin degradation from synthetic wastewater of pulp and paper industries by using of UV/Fe-Doped TiO2 photocatalytic process. J Mazandaran Univ Med Sci 2014; 23(2): 96-106.
9. Dianati Tilaki R, Zazouli M, Yazdani J, Alamgholilu M. Efficiency and Kinetics Studies of Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Sunlight in the Presence of Zinc Oxide Nanoparticles. J Health 2015; 6(2): 134-143.
10. Zazouli MA, Ebrahimzadeh MA, Yazdani Cherati J, Shiralizadeh Dezfoli A, Rostamali E, Veisi F. Effect of Sunlight and Ultraviolet Radiation in the Titanium Dioxide (TiO2) Nanoparticles for Removal of Furfural from Water. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 23(107): 126-138.
11. Shibin OM, Yesodharan S, Yesodharan EP. Sunlight induced photocatalytic degradation of herbicide diquat in water in presence of ZnO. Journal of Environmental Chemical Engineering.2015; 3(2): 1107-1116.
12. Vranješ M, Šaponjić ZV, Živković LS, Despotović VN, Šojić DV, Abramović BF, et al.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-04]

Elongated titania nanostructures as efficient photocatalysts for degradation of selected herbicides. Applied Catalysis B: Environmental 2014; 160-161: 589-596.

13. Dávila-Jiménez MM, Elizalde-González MP, García-Díaz E, Santes-Aquino AM. Assessment of the effectiveness of combined adsorption and photocatalysis for removal of the herbicide isoproturon. Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C. 2016; 91: 77-86.
14. Solís RR, Javier Rivas F, Gimeno O, Pérez-Bote JL. Photocatalytic ozonation of pyridine-based herbicides by N-doped titania. Journal of Chemical Technology & Biotechnology 2016; 91(7): 1998-2008.
15. Seck E, Doña-Rodríguez J, Fernández-Rodríguez C ,González-Díaz O, Araña J, Pérez-Peña J. Photocatalytic removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by using sol–gel synthesized nanocrystalline and commercial TiO 2: Operational parameters optimization and toxicity studies. Applied Catalysis B: Environmental 2012; 125: 28-34.
16. Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Ocampo-Pérez R. Role of activated carbon in the photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by the UV/TiO 2/activated carbon system. Applied Catalysis B: Environmental 2012; 126: 100-107.
17. Seck E, Doña-Rodríguez J, Fernández-Rodríguez C, Portillo-Carrizo D, Hernández-Rodríguez M, González-Díaz O, et al. Solar photocatalytic removal of herbicides from real water by using sol–gel synthesized nanocrystalline TiO 2: operational parameters optimization and toxicity studies. Solar Energy 2013; 87: 150-157.
18. Yang L, Sun W, Luo S, Luo Y. White fungus-like mesoporous Bi_2S_3 ball/TiO_2 heterojunction with high photocatalytic efficiency in purifying 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid/Cr (VI) contaminated water. Applied Catalysis B: Environmental 2014; 156-157: 25-34.
19. Li C, Ming T, Wang J, Wang J, Yu JC, Yu S-h. Ultrasonic aerosol spray-assisted preparation of TiO2/In2O3 composite for visible-light-driven photocatalysis. Journal of Catalysis 2014; 310: 84-90.
20. Xiang X, Xie L, Li Z, Li F. Ternary MgO/ZnO/In_2O_3 heterostructured photocatalysts derived from a layered precursor and visible-light-induced photocatalytic activity. Chemical Engineering Journal 2013; 221: 222-229.
21. Sreethawong T, Ngamsinlapasathian S, Yoshikawa S. Photochemically deposited nano-Ag/sol–gel TiO_2–In_2O_3 mixed oxide mesoporous-assembled nanocrystals for photocatalytic dye degradation. J Colloid Interface Sci 2014; 421: 191-198.
22. Vaiano V, Sacco O, Pisano D, Sannino D, Ciambelli P. From the design to the development of a continuous fixed bed photoreactor for photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater. Chemical Engineering Science 2015; 137: 152-160.
23. Yang T-H, Harn Y-W, Huang L-D, Pan M-Y, Yen W-C, Chen M-C, et al. Fully integrated Ag nanoparticles/ZnO nanorods/graphene heterostructured photocatalysts for efficient conversion of solar to chemical energy. Journal of Catalysis 2015; 329: 167-176.
24. Pham T-D, Lee B-K, Lee C-H. The advanced removal of benzene from aerosols by photocatalytic oxidation and adsorption of Cu–TiO_2/PU under visible light irradiation. Applied Catalysis B: Environmental 2016; 182: 172-183.
25. Cho YS, Huh YD. Controlled-synthesis and photocatalytic properties of h-In2O3 and c-

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-04]

In2O3. Bull Korean Chem Soc 2010; 31(6): 1769-1772.

26. Chakraborty A, Kebede M. Efficient Decomposition of Organic Pollutants Over In2O3/TiO2 Nanocomposite Photocatalyst Under Visible Light Irradiation. J Clust Sci 2012; 23(2): 247-257.
27. Cho SY, Kim SJ, Kim TY, Moon H, Kim SJ. Adsorption characteristics of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 2, 4-dinitrophenol in a fixed bed adsorber. Korean J Chem Eng 2003; 20(2): 365-374.
28. Rodríguez-González V, Moreno-Rodríguez A, May M, Tzompantzi F, Gómez R. Slurry photodegradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid: a comparative study of impregnated and sol–gel In 2 O 3–TiO 2 mixed oxide catalysts. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2008; 193(2-3): 266-270.
29. Rodríguez-González V, Paraguay-Delgado F, García-Montelongo X, Torres-Martínez L, Gómez R. Effect of the In2O3 content on the photodegradation of the alizarin dye using TiO2-In2O3 nanostructured semiconductors. Journal of Ceramic Processing Research 2008; 9(6): 606-610.
30. Wu C-H, Kuo C-Y, Lai C-H, Chung W-Y. Surface characteristics and photocatalytic properties of TiO2–In2O3 composite powders by using the sol–gel method: effects of preparation conditions. Reac Kinet Mech Cat 2014; 112(2): 543-557.
31. Talebian N, Nilforoushan MR, Ghasem RR. Enhanced photocatalytic activities of ZnO thin films: a comparative study of hybrid semiconductor nanomaterials. J Sol-Gel Sci Technol 2012; 64(1): 36-46.
32. Gu X, Lu S, Qiu Z, Sui Q, Banks CJ, Imai T, et al. Photodegradation performance of 1,1,1-trichloroethane in aqueous solution: In the presence and absence of persulfate. Chemical Engineering Journal 2013; 215-216: 29-35.
33. Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon and Eggshell. J Mazandaran Univ Med Sci 2013; 22(2): 129-138.
34. Rezaei Kalantari R, Dadban Shahamat Y, Farzadkia M, Esrafili A. Investigation of photocatalytic degradation of Diazinon in synthetic wastewater using nano-TiO_2/UV. J Guilan Univ Med Sci 2013; 22(Suplement 1): 32-41.
35. Safari H, Ahmadpour A, Mousavi M, Rashidi H. Compare of TiO_2/ZnO nanoparticles in to photocatalytic removal of terephthalic acid from aqueous solution. 14th Iranian National Congress of Chemical Engineering; Sharif University of Technology, 2013. p: 1-5.
36. Bekbölet M, Yenigün O, Yücel I. Sorption studies of 2, 4-D on selected soils. Water, Air, and Soil Pollution 1999; 111(1-4): 75-88.
37. Kosmulski M. Pristine points of zero charge of gallium and indium oxides. J Colloid Interf Sci 2001; 238(1): 225-227.
38. Deshpande AS, Shchukin DG, Ustinovich E, Antonietti M, Caruso RA. Titania and mixed titania/aluminum, gallium, or indium oxide spheres: sol–gel/template synthesis and photocatalytic properties. Adv Funct Mater 2005; 15(2): 239-245.
39. Salavati H, Saedi H. Photocatalytic Oxidation of Aromatic Pollutants and Electrochemical Behavior in Water Over Nanopolyphosphotungstate Supported on In2O3. Int J Electrochem Sci 2014; 10(22): 4208-4222.
40. Singh H, Muneer M. Photodegradation of a herbicide derivative, 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid in aqueous suspensions of

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-04]

titanium dioxide. Research on chemical intermediates 2004; 30(3): 317-329.
41. Samarghandi MR, Siboni M, Maleki A, Jafari SJ, Nazemi F. Kinetic Determination and Efficiency of Titanium Dioxide Photocatalytic Process in Removal of Reactive Black 5 (RB5) Dye and Cyanide from Aquatic Solution. J Mazandaran Univ Med Sci 2011; 21(81): 44-52.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-04]