

Photocatalytic degradation of the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous media using Fe₂O₃/Mn₃O₄ nanoparticles combined with sodium persulfate activation under ultraviolet irradiation

Received: 26 August 2025, Accepted: 13 October 2025

Ahmad Reza Yari¹, Hamid Reza Soheil Arezoomand², Azam Nadali^{1*}, Yadollah Ghafuri¹

¹ Research Center for Environmental Pollutants, Qom University of Medical Science, Qom, Iran

² Environmental Health Engineering, Hamadan University of Medical Science, Hamadan, Iran

***Corresponding Author:**
azam_nadali@yahoo.com

How to Cite This Article:

Yari AR, Soheil Arezoomand HR, Nadali A, Ghafuri Y. Photocatalytic degradation of the 2, 4- dichlorophenoxyacetic acid in aqueous media using Fe₂O₃/Mn₃O₄ nanoparticles combined with sodium persulfate activation under ultraviolet irradiation. Journal of Environmental Health Engineering. 2025;13(3):268-81.

DOI:

ABSTRACT

Background: The toxicity and persistence of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) lead to its entry into water resources, raising health concerns. This study evaluated the efficiency of a photocatalytic process using Fe₂O₃/Mn₃O₄ and sodium persulfate (PS) activation under ultraviolet irradiation for removing this contaminant.

Materials and Methods: In this experimental study, Mn₃O₄ and Fe₂O₃ nanoparticles were synthesized via chemical precipitation and hydrothermal methods, respectively. The effects of initial pH (4–10), PS concentration (0–0.8 mg/L), and nanoparticle dosage (0–0.04 g/L) on the removal of 10 mg/L 2,4-D were investigated in a batch system. Experimental design and optimization were performed using the response surface methodology (RSM) with a central composite design (CCD).

Results: Under optimal conditions (neutral pH, PS:0.4 mg/L, nanoparticle dosage:0.02 g/L), the process achieved 67% removal after 120 minutes. Analysis of variance (ANOVA) indicated the quadratic model had excellent accuracy and fit ($R^2 = 0.99$). pH and PS concentration had the greatest influence on efficiency, with reduced performance at extremely low or high values of these parameters.

Conclusion: The photocatalytic process effectively degrades 2,4-D in water. RSM proved valuable for modeling, optimization, and understanding interactions among operational parameters, aiding in process comprehension and improvement.

Keywords: Herbicide, Sodium Persulfate, Water treatment, Response surface, 2,4-dichlorophenoxyacetic acid

تجزیه فتوکاتالیستی علف کش ۲ و ۴ دی کلرو فنوکسی استیک اسید در محیط های آبی با استفاده

از نانو ذرات $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ همراه با فعال سازی پرسولفات سدیم در مواجهه با تابش

فرابنفش

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۶/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۷/۲۱

احمد رضا یاری^۱، حمیدرضا سهیل آرزومند^۲، اعظم نادعلی^{۱*}، یداله غفوری^۱^۱ مرکز تحقیقات آلاینده های محیطی، دانشگاه علوم پزشکی قم، قم، ایران^۲ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

چکیده

زمینه و هدف: سمیت و پایداری علف کش ۲ و ۴-دی کلرو فنوکسی استیک اسید ($\text{D}-2,4$) در محیط زیست، منجر به ورود این آلاینده به منابع آبی و ایجاد نگرانی های بهداشتی می شود. این مطالعه، کارایی یک فرآیند فتوکاتالیستی با استفاده از $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ و فعال سازی پرسولفات سدیم (PS) تحت تابش فرابنفش (UV) را جهت حذف این آلاینده ارزیابی کرد.

مواد و روش ها: در این مطالعه آزمایشگاهی، نانو ذرات Mn_3O_4 به روش ترسیب شیمیایی و Fe_2O_3 به روش هیدروترمال سنتز شدند. تأثیر متغیرهای مستقل شامل pH اولیه (۱۰-۴)، غلظت پرسولفات سدیم ($0/8$ mg/L) و دوز نانو ذرات ($0/04$ g/L) بر راندمان حذف $\text{D}-2,4$ با غلظت اولیه ۱۰ mg/L در یک سیستم ناپیوسته بررسی شد. طراحی آزمایش و بهینه سازی با استفاده از روش سطح پاسخ و رویکرد طرح مرکب مرکزی انجام شد. یافته ها: شرایط بهینه (pH خنثی، غلظت پرسولفات سدیم $0/04$ mg/L، دوز هر نانو ذره $0/02$ g/L) فرایند به راندمان حذف ۶۷ درصد پس از ۱۲۰ دقیقه دست یافت. نتایج تحلیل واریانس نشان داد که مدل مربع دو جمله ای از دقت و برازش بسیار بالایی ($R^2=0/99$) برخوردار است. pH و غلظت PS تأثیر بیشتری بر راندمان فرآیند نشان دادند. کاهش بازدهی در مقادیر بسیار پایین یا بسیار بالا در هر یک از متغیرها مشاهده شد.

نتیجه گیری: فرآیند فتوکاتالیستی، به طور موثر $\text{D}-2,4$ را در محیط های آبی تجزیه کرد. روش سطح پاسخ برای مدل سازی، بهینه سازی و درک برهمکنش پارامترهای عملیاتی موثر بود و به درک و بهبود فرآیند کمک می کرد. واژه های کلیدی: علف کش، پرسولفات سدیم، تصفیه آب، سطح پاسخ، ۲ و ۴ دی کلرو فنوکسی استیک اسید

*پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

azam_nadali@yahoo.com

نحوه استناد به این مقاله:

Yari AR, Soheil Arezoomand HR, Nadali A, Ghafuri Y. Photocatalytic degradation of the 2, 4- dichlorophenoxyacetic acid in aqueous media using $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Mn}_3\text{O}_4$ nanoparticles combined with sodium persulfate activation under ultraviolet irradiation. Journal of Environmental Health Engineering. 2025;13(3):268-81.

DOI:

مقدمه

ترکیبات فنوکسی استیک اسید، گروه مهمی از علف کش ها هستند که به طور گسترده برای کنترل رشد علف های هرز در کشاورزی استفاده می شوند^{۱،۲}. در میان این ترکیبات، ۲،۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید (2,4-D) با فرمول شیمیایی $C_8H_6Cl_2O_3$ ، در مقیاس جهانی برای کنترل علف های هرز استفاده می شود. این ترکیب در فرمولاسیون بیش از ششصد برند تجاری علف کش استفاده شده است^۳. باقیمانده این ماده به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی (به دلیل قطبیت، حلالیت در آب، سمیت و پایداری طولانی مدت در محیط زیست) توسط رواناب های کشاورزی به آب های سطحی و زیرزمینی وارد شده و به یک مشکل مهم زیست محیطی تبدیل می شود^{۱،۳}. این ترکیب به طور بالقوه برای انسان و حیوانات سمی است و در بدن به عنوان مختل کننده عملکرد غدد درون ریز عمل می کند. همچنین، باعث آسیب به کلیه و کبد می شود^۴. اثرات طولانی مدت آن شامل ضعف سیستم عصبی مرکزی، ضعف عضلانی و مشکلات کبدی و کلیوی است^۳. عوارض حاد جانبی این آلاینده شامل سوزش چشم، پوست و گلو و مشکلات تنفسی است^۳. آژانس بین المللی تحقیقات سرطان^۴، 2,4-D را به عنوان یک ماده سرطان زای احتمالی (کلاس II) طبقه بندی کرده است^۴.

در نتیجه، یافتن استراتژی هایی که بتوانند این ترکیبات سمی را به صورت انتخابی از آب های سطحی و زیرزمینی حذف کنند، بسیار مهم است^۱. به دلیل سمیت و پایداری این علف کش ها، روش های متداول تصفیه آب مانند جذب، تجزیه بیولوژیکی، انعقاد و غیره قادر به تجزیه موثر این ترکیبات نیستند و تنها آن ها را به فازی دیگر انتقال می دهند^{۱،۵،۶}. از این رو، توسعه فناوری های کارآمد برای تخریب موثر و پایدار این آلاینده ها ضرورتی انکارناپذیر است. در میان روش های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی که برای حذف 2,4-D از محلول های آبی بررسی شده اند، کاربرد فتوکاتالیست

هتروژن به عنوان یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، کارایی قابل توجهی در تخریب مواد آلی نشان داده است^۲. این فرآیند به عنوان یکی از مؤثرترین روش ها برای حذف این آلاینده ها مورد تأکید قرار گرفته است. در یک فرآیند فتوکاتالیستی، یک ماده نیمه رسانا توسط تابش اشعه فرابنفش (UV) فعال می شود تا یک الکترون را از پیوند ظرفیت به حالت برانگیخته منتقل کند. در نتیجه، یک حفره (h+) در پیوند ظرفیت باقی می ماند. پتانسیل بالای اکسیداتیو h+ امکان تجزیه مستقیم مواد آلی به واسطه های بسیار ساده و اکسید شده را فراهم می کند. حفره ایجاد شده همچنین می تواند با $-HO$ و H_2O واکنش دهد. این امر منجر به تولید رادیکال HO می شود^{۳،۷}.

Mn_3O_4 به عنوان یک نیمه رسانا، می تواند هم به عنوان یک عامل اکسیدکننده و هم به عنوان یک عامل کاهنده عمل کند. فعالیت فتوکاتالیستی عالی نانوذرات Mn_3O_4 منجر به چند ظرفیتی بودن [۱۶]، مساحت سطح بزرگ و شکاف انرژی باریک آن می شود^{۸،۹}. در کنار آن، پرسولفات یک اکسیدان با پتانسیل اکسایش-کاهش ۲/۱ ولت است که می تواند برخی از ترکیبات آلی را تا حدی اکسید کند. اما واکنش مستقیم آن با اکثر آلاینده ها بسیار کند است، بنابراین یک فعال سازی جهت تولید رادیکال سولفات (یک اکسیدان قوی با پتانسیل اکسیداسیون بالا (۳/۱-۲/۶ ولت) که نقش ویژه ای در تخریب آلاینده ها دارد، لازم است. رادیکال سولفات تولید می شود که نقش برجسته ای در تخریب آلاینده ها دارد. علاوه بر این، رادیکال هیدروکسیل یکی دیگر از محصولات ارزشمند فعال سازی پرسولفات است^۵. از آنجا که رادیکال سولفات نیمه عمر بالاتری و قدرت اکسیداسیون بیشتری نسبت به رادیکال هیدروکسیل دارد (۳۰-۴۰ میکروثانیه در مقابل ۲۰ نانوثانیه) و رادیکال هیدروکسیل به صورت غیرانتخابی عمل می کند بنابراین رادیکال سولفات امکان تماس طولانی تری با آلاینده هدف دارد. بنابراین، برای واکنش با مواد آلی در طول انتقال

آهن $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O, 98\%)$ ، و اسیدسولفوریک با خلوص آزمایشگاهی و از شرکت سیگما آلدْرِیج (آلمان) تهیه شدند. برای انجام آزمایشات از شکل تجاری Fe_2O_3 با خلوص ۹۶ درصد استفاده شد.

۲. تهیه فتوکاتالیست Mn_3O_4

سنتز فتوکاتالیست Mn_3O_4 با استفاده از روش ترسیب انجام شد. به طور خلاصه، ۴ میلی مول پرمنگنات پتاسیم $KMnO_4$ به ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد و سپس با استفاده از همزن مغناطیسی در دمای محیط حل شد. در مرحله بعد، ۲۰۰ میلی لیتر از محلول ۴۰ میلی مولار محلول مونو هیدرات هیدرازین به سرعت به مخلوط اضافه و هم زده شد. تحت شرایط اختلاط سریع، pH محلول با استفاده از اسید سولفوریک یک مولار در محدوده ۹ تنظیم شد. رنگ محلول به سرعت از بنفش تیره به قهوه ای تیره و سپس قهوه ای نارنجی تغییر کرد. سپس محلول برای ۱۵ دقیقه حرارت دهی (۷۰ درجه سلسیوس) شده و در نهایت، با حذف حرارت تا دمای محیط خنک شد^۹. ماده قهوه ای روشن با استفاده از سانتریفیوژ ترسیب شد و رسوبات حاصل با استفاده از آب مقطر و اتانول شستشو شد. رسوبات در دمای ۵۰ درجه سلسیوس برای مدت ۲۴ ساعت خشک شدند^۹.

۳. سنتز Fe_2O_3

۰/۹ گرم از نیترات آهن ۹ آبه $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ در ۱۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد و $NH_3 \cdot H_2O$ در حال مخلوط شدن اضافه شد. pH محلول روی ۹ کنترل شد و پس از ۲۰ دقیقه محتویات به اتوکلاو تفلون با جداره استیل ضد زنگ منتقل شد و برای ۱۰ ساعت در ۱۲۰ درجه سلسیوس حرارت داده شد. نانوذرات حاصل پنج بار با اتانول و آب مقطر شسته شد و در دمای اتاق خشک شد^{۱۰}.

الکترون، ارجح است^{۵، ۷}. بنابراین، فرآیندهای مبتنی بر رادیکال سولفات به عنوان فرآیندهای بسیار کارآمد و امیدوارکننده برای تخریب مواد آلی مقاوم شناخته می‌شوند^۵. فلزات واسطه، تابش UV، گرما، امواج فراصوت، هدایت الکترون و کاتالیست کربنی، به عنوان فعال کننده های پرسولفات برای تولید رادیکال سولفات از پرسولفات استفاده می شوند. تابش UV می‌تواند به طور همزمان پرسولفات و یک نیمه‌رسانا را فعال کند^۷.

یک روش آزمایشگاهی از تغییر یک متغیر عملیاتی در یک زمان برای بررسی کارایی فرایند استفاده می کند، در حالی که سایر پارامترهای مستقل ثابت نگه داشته می‌شوند^۷. از این رو، تعداد بیشتری از آزمایشات جهت بررسی شرایط بهینه مورد نیاز است. بنابراین هزینه و زمان زیادی لازم دارد. علاوه بر این، این روش، برهمکنش بین متغیرهای ورودی را تعیین نمی کند. اخیراً، برخی مطالعات، روش سطح پاسخ را برای مدل‌سازی فرآیندهای آزمایشگاهی مورد توجه قرار داده‌اند. این رویکرد تعداد آزمایش‌ها و هزینه مواد شیمیایی را به حداقل می‌رساند و یک مدل درجه دوم چندجمله‌ای برای پیش‌بینی و تعیین روابط خطی، متقابل و درجه دوم بین متغیرهای پاسخ و عملیاتی ایجاد می‌کند^۷.

در مطالعه حاضر، از فرایند فتوکاتالیستی Fe_2O_3/Mn_3O_4 همراه با فعال‌سازی پرسولفات سدیم در مواجهه با تابش UV جهت تجزیه 2,4-D که یک علف کش پر مصرف است استفاده شده است. هدف اصلی این پژوهش بررسی تأثیر پارامترهای عملیاتی شامل pH اولیه محلول، دوز Fe_2O_3 ، دوز Mn_3O_4 و غلظت پرسولفات بر حذف آلاینده مورد مطالعه، مدل‌سازی و بهینه‌سازی است.

روش بررسی

۱. مواد شیمیایی

2,4-D از شرکت شیمیایی مشکفام (ایران) خریداری شد. سایر مواد شیمیایی، پرمنگنات پتاسیم $(KMnO_4, 99\%)$ ، مونوهیدرات هیدرازین $(N_2H_4 \cdot H_2O, 98\%)$ ، نیترات

۴. آزمایشات تجزیه D-۲,۴

شد. نمونه ها در زمان های مشخص برداشت شد و پس از جداسازی ذرات با استفاده آهنربا و فیلتر سرسنگی از جنس پلی تترافلئورواتیلن، باقیمانده 2,4-D با استفاده از اسپکتروفتومتر (DR5000-HACH) UV/Vis در طول موج ۲۸۶ نانومتر تعیین غلظت شد^{۱۳}. کارایی حذف با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد^{۱۴}.

$$\eta = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad \text{معادله (۱)}$$

η : راندمان تخریب نوری (درصد)

C_0 : غلظت اولیه 2,4-D (میلی گرم بر لیتر)

C_t : غلظت 2,4-D باقیمانده (میلی گرم بر لیتر) در بازه زمانی است.

غلظت اولیه علف کش جهت انجام آزمایشات با توجه به، غلظت های مورد استفاده در مطالعات پیشین^{۱۱، ۱۲}، ۱۰ میلی گرم در لیتر انتخاب گردید. آزمایشات با استفاده از یک راکتور بسته محتوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول آبی 2,4-D (غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر) انجام شد. غلظت اکسید منگنز، نانوذره آهن، پرسولفات سدیم و pH تغییر داده شد (جدول ۱). محلول در دمای محیط با سرعت مشخص مخلوط شد. به منظور ایجاد تعادل بین آلاینده و کاتالیست، ابتدا محلول برای ۳۰ دقیقه مخلوط شد و سپس یک لامپ UV با توان ۱۲۵ وات به صورت غوطه ور در راکتور برای ۱۲۰ دقیقه روشن شد. از گردش آب برای خنک کردن راکتور استفاده

جدول ۱. سطوح تغییرات متغیرهای مستقل آزمایش

سطوح متغیرها					واحد		فاکتور (متغیر)
$-\alpha$	-۱	۰	+۱	$+\alpha$			
۴	۵/۵	۷	۸/۵	۱۰	-	A	pH محلول
۰	۰/۲	۰/۴	۰/۶	۰/۸	mg/L	B	پرسولفات سدیم
۰	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۴	g/L	C	دوز اولیه نانوذرات Fe_2O_3
۰	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۳	۰/۰۴	g/L	D	دوز اولیه نانوذرات Mn_3O_4

برای بررسی ارتباط بین متغیرهای وابسته و مستقل، از یک معادله پاسخ چندجمله ای مرتبه دوم (معادله ۲) استفاده شد^{۱۴}.

معادله (۲)

$$\eta = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j$$

در این معادله X_i و X_j فاکتورها را نشان می دهد. K ، به تعداد فاکتورها دلالت می کند. β_0 ، β_i ، β_{ii} و β_{ij} به ترتیب ضرایب ثابت، خطی، دو جمله ای و تعاملی هستند. صحت مدل با تحلیل مقادیر P-value و F-value حاصل از

۵. مدل سطح- پاسخ

چهار متغیر مستقل به عنوان متغیرهای عملیاتی واکنش انتخاب شد. کارایی فرایند به عنوان پاسخ در نظر گرفته شد. طرح مرکب مرکزی (۵ سطح برای ۴ متغیر) به کار گرفته شد. سطوح متغیرها در جدول ۱ ارائه شده است. در مجموع، ۳۰ ران آزمایش (۱۶ نقطه فاکتوریل + ۸ نقطه محوری + ۶ نقطه مرکزی) با استفاده از نرم افزار Design expert-13.0.0 طراحی شد (جدول ۲).

تحلیل واریانس (ANOVA) ارزیابی شد، در حالی که دقت آن با استفاده از ضریب تعیین (R^2) ارزیابی شد.

یافته ها

۱. آزمایشات

نتایج طراحی آزمایش در جدول ۲ نشان داده شده است. طرح مرکب مرکزی برای غربالگری اولیه متغیرها در پنج سطح استفاده شد. ۳۰ ران آزمایشی انجام شد و نتایج با استفاده از نرم افزار طراحی آزمایش به صورت آماری آنالیز شد. هدف ارزیابی اثر این متغیرها روی تجزیه $D-2,4$ و کارایی حذف آن بود. شکل ۲ نمودارهای سه سطحی بین متغیرها و پاسخ را نشان می دهد. همه فاکتورها بر کارایی فرآیند تجزیه تاثیر دارند (در رنج حدود ۱۳ تا ۶۸ درصد).

۶. کنترل کیفیت

همه آزمایشات در سه تکرار انجام شد. از نمونه های شاهد برای شرایط آزمایش بدون کاتالیز، بدون پرسولفات و بدون تابش UV جهت تعیین کارایی فرآیند استفاده شد. جهت حذف اثر یون های مزاحم از آب دوبار تقطیر استفاده شد.

جدول ۲. مدل سطح پاسخ برای تجزیه $D-2,4$ به وسیله فتوکاتالیز

شماره تصادفی	شماره آزمایش	pH	PS	Fe_2O_3	Mn_3O_4	راندمان تخریب
۱	۶	۵/۵	۰/۲	۰/۱	۰/۱	۴۲/۰۰
۲	۳	۸/۵	۰/۲	۰/۱	۰/۱	۳۹/۵۷
۳	۱۲	۵/۵	۰/۶	۰/۱	۰/۱	۳۵/۰۰
۴	۵	۸/۵	۰/۶	۰/۱	۰/۱	۳۸/۰۰
۵	۲۲	۵/۵	۰/۲	۰/۳	۰/۱	۲۸/۰۰
۶	۲	۸/۵	۰/۲	۰/۳	۰/۱	۳۲/۰۰
۷	۲۵	۵/۵	۰/۶	۰/۳	۰/۱	۳۳/۰۰
۸	۱۵	۸/۵	۰/۶	۰/۳	۰/۱	۴۱/۰۰
۹	۱۹	۵/۵	۰/۲	۰/۱	۰/۳	۲۵/۵۸
۱۰	۲۶	۸/۵	۰/۲	۰/۱	۰/۳	۲۵/۵۰
۱	۱	۵/۵	۰/۶	۰/۱	۰/۳	۳۸/۰۰
۱۲	۱۳	۸/۵	۰/۶	۰/۱	۰/۳	۴۰/۰۰
۱۳	۲۹	۵/۵	۰/۲	۰/۳	۰/۳	۱۸/۴۰
۱۴	۱۴	۸/۵	۰/۲	۰/۳	۰/۳	۳۰/۰۰
۱۵	۲۷	۵/۵	۰/۶	۰/۳	۰/۳	۳۹/۰۰
۱۶	۸	۸/۵	۰/۶	۰/۳	۰/۳	۵۲/۰۰
۱۷	۲۸	۴	۰/۴	۰/۲	۰/۲	۱۵/۰۰
۱۸	۱۷	۱۰	۰/۴	۰/۲	۰/۲	۲۷/۰۰
۱۹	۲۳	۷	۰	۰/۲	۰/۲	۱۲/۹۲

۲۹/۰۰	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۸	۷	۲۰	۲۰
۴۸/۰۰	۰/۰۲	۰	۰/۴	۷	۷	۲۱
۵۰/۰۰	۰/۰۲	۰/۰۴	۰/۴	۷	۴	۲۲
۴۸/۷۰	۰	۰/۰۲	۰/۴	۷	۱۰	۲۳
۴۹/۰۰	۰/۰۴	۰/۰۲	۰/۴	۷	۳۰	۲۴
۶۵/۸۰	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۴	۷	۱۶	۲۵
۶۷/۰۰	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۴	۷	۲۴	۲۶
۶۵/۸۰	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۴	۷	۹	۲۷
۶۷/۵۰	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۴	۷	۱۱	۲۸
۶۵/۵۰	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۴	۷	۱۸	۲۹
۶۷/۷۰	۰/۰۲	۰/۰۲	۰/۴	۷	۲۱	۳۰

تخریب 2,4-D در تاریکی کمتر از ۱۵ درصد تجزیه آلایند را نشان داد.

۲. تحلیل واریانس

جدول ۳ اطلاعات آماری مدل مربع دوجمله ای پیشنهادی بر اساس روش سطح پاسخ- طرح مرکب مرکزی را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود، مقدار F برابر با ۷۹/۲۰۹ با سطح معنی داری کمتر از ۰/۰۵ به دست آمد که تایید می کند مدل از نظر آماری معنی دار است. سطح معنی داری نشان می دهد که تنها ۰/۰۱ درصد احتمال وقوع مقدار F به دلیل نویز وجود دارد. علاوه بر این، به غیر از Fe_2O_3 ، بقیه پارامترهای دخیل در مدل توسعه یافته تأثیر قابل توجهی بر راندمان حذف ندارند. کفایت آماری مدل نیز با معیار عدم برازش بررسی شد. سطح معنی داری برابر با ۰/۰۸ و F -value برابر با ۳/۶۴ برای تحلیل تأیید کرد که هیچ عدم برازش معناداری وجود ندارد. به طور کلی، عدم برازش غیرمعنادار مناسب است، زیرا برازش مدل ضروری است^{۱۷}. ضریب تعیین ۰/۹۹۴ برای مدل، رابطه برجسته ای بین مقدار واقعی و پیش بینی شده را نشان می دهد و مدل رگرسیون نمی تواند تنها تقریباً ۰/۱ درصد از کل تغییرات را توضیح دهد. علاوه بر این، تکرارپذیری و تناسب برازش را مشخص می کند. مقادیر ضریب تعیین و ضریب تعیین

بررسی اثر pH بر فرآیند نشان داد که حداکثر تخریب در pH خنثی با درصد تخریب بیش از حدود ۶۷ درصد رخ داد. درصد تخریب در pH اسیدی و بازی کاهش یافت. این پدیده می تواند به دلیل وجود تعداد زیادی یون H^+ و OH^- باشد که با بخش آلی برای جذب شدن روی سطح کاتالیست رقابت می کنند، اتفاق بیافتد. در نتیجه پیشرفت واکنش فتوکاتالیستی را کاهش می دهند^{۱۵}.

شکل ۲ نتایج مربوط به تغییرات دوز کاتالیست را نشان می دهد. مقدار کاتالیست بین ۰ تا ۰/۰۴ گرم در لیتر برای محلول 2,4-D به غلظت ۱۰ میلی گرم در لیتر متغیر بود. نمودار گرافیکی به وضوح نشان می دهد که با افزایش مقدار کاتالیست، درصد تخریب نیز تا ۰/۰۲ گرم تا حدود ۶۷ درصد افزایش یافته و در ۰/۰۴ گرم (حدود ۲۰٪) کاهش می یابد. کاهش درصد تخریب در بیش از این مقدار به دلیل وجود مقدار زیادی کاتالیست در مخلوط واکنش است که نفوذ نور مرئی به سیستم را کاهش می دهد و در نتیجه فعالیت فتوکاتالیستی را کاهش می دهد^{۱۵}. کارایی بیشتر حذف در غلظت های پایین تر Mn_3O_4 می تواند به دلیل فراهم شدن انرژی قابل توجهی برای فرآیندهای برانگیختگی و ترکیب مجدد الکترون هایی که در فتوکاتالیز مولکول های اسید 2,4-D موثر هستند باشد^{۱۶}. واکنش

تجزیه فتوکاتالیزتی علفکش ۲ و ۴ دی‌کلرو فنوکسی استیک اسید در محیط‌های آبی با استفاده از نانو ذرات Fe_2O_3/Mn_3O_4 همراه با فعال‌سازی پرسولفات سدیم در مواجهه با تابش فرابنفش

تعدیل شده بسیار نزدیک به یکدیگر بودند و تفاوت اندک بین آنها نشان می‌دهد که اکثر متغیرهای ورودی دخیل در مدل معنادار هستند. دقت، نسبت سیگنال به نویز را نشان می‌دهد و مقادیر بزرگتر از ۴ رضایت‌بخش هستند. نسبت طراحی است^{۱۷}.

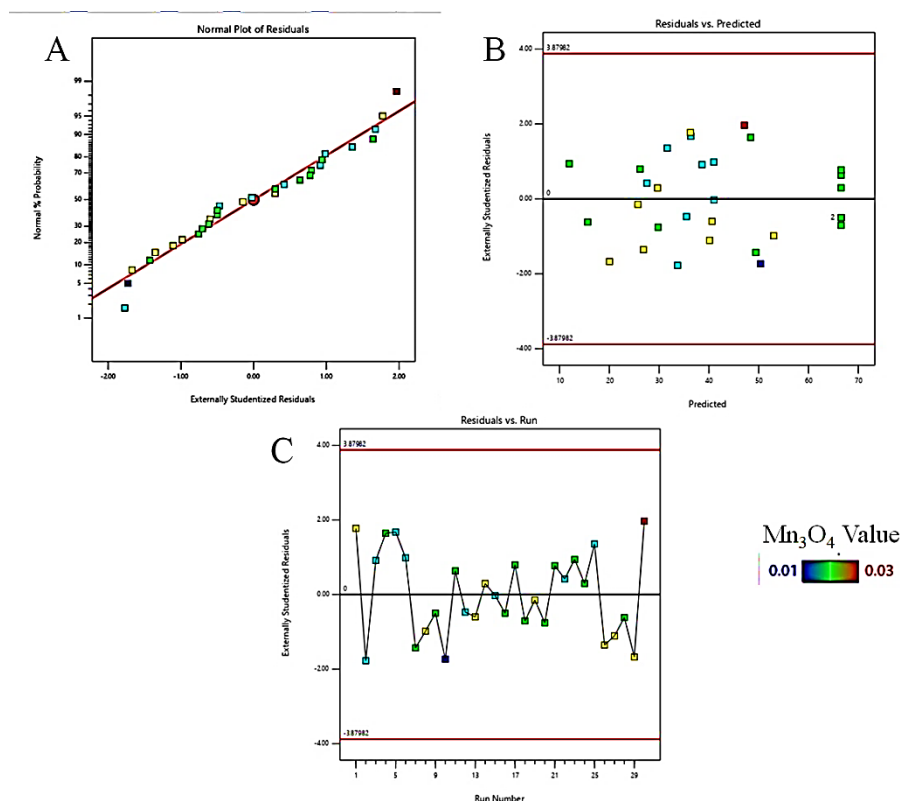
جدول ۳. تحلیل واریانس برای مدل مربع دو جمله ای

منابع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F-value	p-value	
Model	۷۵۴۶/۲۴	۱۴	۵۳۹/۰۲	۲۰۹/۷۹	< ۰/۰۰۰۱	significant
A-pH	۱۶۵/۸۰	۱	۱۶۵/۸۰	۶۴/۵۳	< ۰/۰۰۰۱	
B-persulfate	۴۷۸/۰۲	۱	۴۷۸/۰۲	۱۸۶/۰۵	< ۰/۰۰۰۱	
C- Fe_2O_3	۱/۶۳	۱	۱/۶۳	۰/۶۳۳۸	۰/۴۳۸۴	
D- Mn_3O_4	۱۵/۸۱	۱	۱۵/۸۱	۶/۱۶	۰/۰۲۵۴	
AB	۱۰/۴۳	۱	۱۰/۴۳	۴/۰۶	۰/۰۶۲۲	
AC	۷۲/۷۵	۱	۷۲/۷۵	۲۸/۳۲	< ۰/۰۰۰۱	
AD	۱۲/۱۶	۱	۱۲/۱۶	۴/۷۳	۰/۰۴۶۰	
BC	۹۱/۴۵	۱	۹۱/۴۵	۳۵/۵۹	< ۰/۰۰۰۱	
BD	۲۵۶/۶۵	۱	۲۵۶/۶۵	۹۹/۸۹	< ۰/۰۰۰۱	
CD	۵۹/۶۱	۱	۵۹/۶۱	۲۳/۲۰	۰/۰۰۰۲	
A ²	۳۵۷۱/۰۵	۱	۳۵۷۱/۰۵	۱۳۸۹/۹۱	< ۰/۰۰۰۱	
B ²	۳۵۷۷/۳۵	۱	۳۵۷۷/۳۵	۱۳۹۲/۳۶	< ۰/۰۰۰۱	
C ²	۵۳۳/۵۰	۱	۵۳۳/۵۰	۲۰۷/۶۵	< ۰/۰۰۰۱	
D ²	۵۴۲/۶۱	۱	۵۴۲/۶۱	۲۱۱/۱۹	< ۰/۰۰۰۱	
باقیمانده	۳۸/۵۴	۱۵	۲/۵۷			
عدم برازش	۳۳/۸۸	۱۰	۳/۳۹	۳/۶۴	۰/۰۸۳۳	not significant
خطای مطلق	۴/۶۶	۵	۰/۹۳۱۰			
جمع کل	۷۵۸۴/۷۸	۲۹				

آزمون تشخیصی، توزیع اساساً سازگار و متناسبی را در نزدیکی خط مستقیم نشان می‌دهد، به طوری که بیشتر نقاط به طور متقارن در نزدیکی محور افقی در محدوده منفی ۲ تا ۲ قرار دارند (شکل C). نتیجه خوب حاصل از

تحلیل گرافیکی مدل با رسم نمودار باقیمانده‌ها در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده و نمودار نرمال باقیمانده‌ها انجام شد (شکل ۱). شکل A نرمال بودن باقیمانده‌ها را نشان می‌دهد که روی خط مستقیم قرار می‌گیرند. شکل B باقیمانده‌ها را در مقابل مقادیر پیش‌بینی شده نشان می‌دهد.

نمودارهای تشخیصی، اطمینان بیشتری از برازش مدل ارائه می‌دهد.



شکل ۱. نمودارهای تشخیصی تخریب فتوکاتالیتیکی A، 2، 4-D: نمودار احتمال نرمال باقیمانده ها B: راندامن پیش‌بینی شده در مقابل مقادیر باقیمانده C: باقیمانده ها در مقابل تعداد آزمایشات

تحلیل رگرسیون چندگانه روی مجموعه داده‌ها، همبستگی بین متغیرهای ورودی و خروجی را توضیح می‌دهد. معادلات زیر را به ترتیب به عنوان مدل‌های تجربی واقعی (معادله ۳) و کدگذاری‌شده (معادله ۴) ارائه داد که

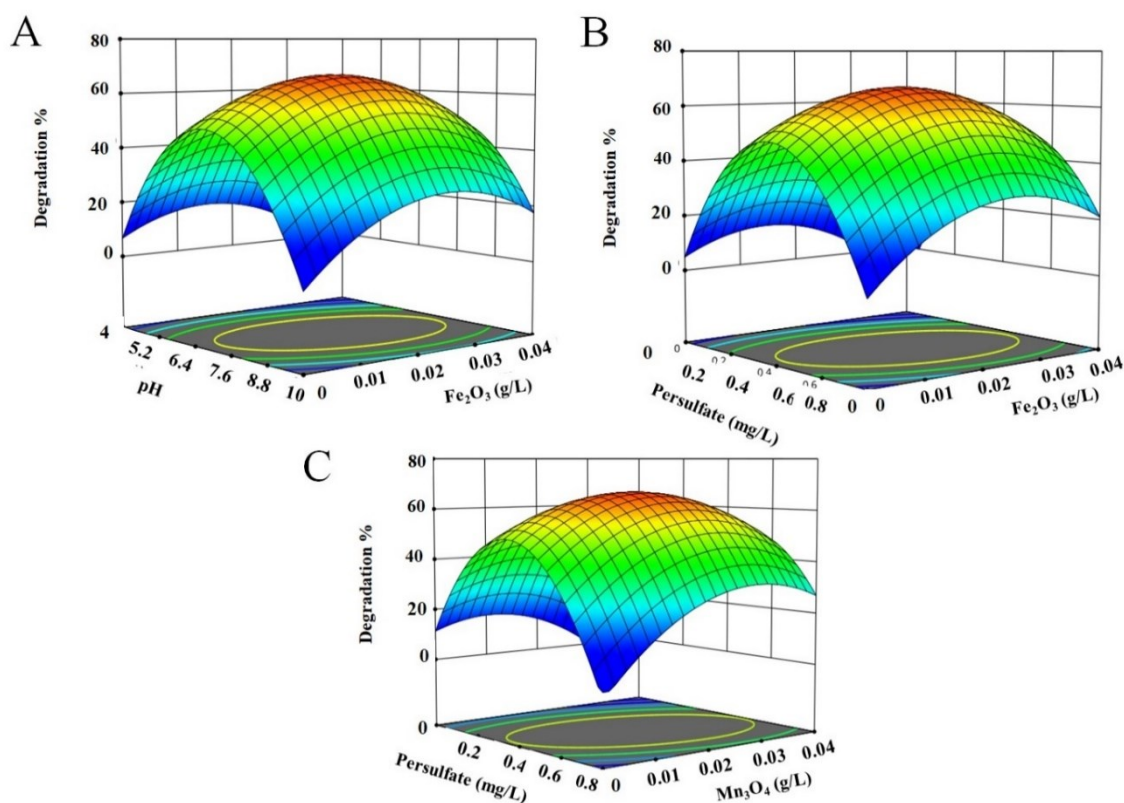
معادله (۳)

$$Y = -213.223 + 67.668^{15} + 167.924 (\text{persulfate}) - 121.212 (\text{Fe}_2\text{O}_3) + 104.0629 (\text{Mn}_3\text{O}_4) + 2.691 (\text{pH} * \text{persulfate}) + 142.159 (\text{pH} * \text{Fe}_2\text{O}_3) + 58.119 (\text{pH} * \text{Mn}_3\text{O}_4) + 1195.357 (\text{persulfate} * \text{Fe}_2\text{O}_3) + 2002.555 (\text{persulfate} * \text{Mn}_3\text{O}_4) + 19301.110 (\text{Fe}_2\text{O}_3 * \text{Mn}_3\text{O}_4) - 5.071^{152} - 285.509 (\text{persulfate})^2 - 44102.883 (\text{Fe}_2\text{O}_3)^2 - 44477.883 (\text{Mn}_3\text{O}_4)^2$$

معادله (۴)

$$Y = +66.55 + 2.63 A + 4.46 B - 0.2605 C - 0.8117 D + 0.8074 AB + 2.13 AC + 0.8718 AD + 2.39 BC + 4.01 BD + 1.93 CD - 11.41 A^2 - 11.42 B^2 - 4.41 C^2 - 4.45 D^2$$

تجزیه فتوکاتالیستی علفکش ۲ و ۴ دی‌کلرو فنوکسی استیک اسید در محیط‌های آبی با استفاده از نانو ذرات Fe_2O_3/Mn_3O_4 همراه با فعال‌سازی پرسولفات سدیم در مواجهه با تابش فرابنفش



شکل ۲. نمودارهای سه سطحی تاثیر برهمکنش متغیرها بر تجزیه 2,4-D: A: برهمکنش pH و غلظت نانو ذره Fe_2O_3 ; B: برهمکنش غلظت پرسولفات و غلظت نانو ذره Fe_2O_3 ; C: برهمکنش پرسولفات و Mn_3O_4

جدول ۴. نتایج تحلیل واریانس پاسخ مدل مربع دوجمله ای

انحراف معیار	میانگین	ضریب تغییرات (درصد)	ضریب تعیین	ضریب تعیین تعدیل شده	ضریب تعیین پیش بینی شده	دقت
۱/۶۰	۴۱/۲۰	۳/۸۹	۰/۹۹۴۹	۰/۹۹۰۲	۰/۹۷۳۴	۴۸/۱۷۹۲

بحث

این مطالعه به بررسی کارایی فتوکاتالیست Fe_2O_3/Mn_3O_4 با فعال‌سازی پرسولفات سدیم تحت تابش UV برای حذف علفکش 2,4-D از محیط‌های آبی و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی با استفاده از روش سطح پاسخ پرداخته است. نتایج مطالعه نشان داد که این فرایند قادر است آلاینده هدف را در شرایط بهینه تا حدود ۶۷ درصد تجزیه کند. نتایج تحلیل واریانس مدل مربع دوجمله ای، برازش بسیار مطلوبی را بین داده‌های تجربی و پیش‌بینی شده نشان داد (ضریب تعیین برابر ۰/۹۹۴۹ و ضریب تعیین تعدیل شده برابر با ۰/۹۹۰۲)، که حاکی از دقت و قابلیت اطمینان بالای مدل توسعه یافته است (جدول ۴) ۱۷. مقدار بالای دقت (۴۸/۱۸) نیز نشان‌دهنده سیگنال قوی و کفایت مدل برای پیمایش فضای طراحی است ۱۷. بیشترین بازدهی در pH خنثی (حدود ۷) مشاهده شد. کاهش بازدهی در pH های اسیدی و قلیایی را می‌توان به

این مطالعه به بررسی کارایی فتوکاتالیست Fe_2O_3/Mn_3O_4 با فعال‌سازی پرسولفات سدیم تحت تابش UV برای حذف علفکش 2,4-D از محیط‌های آبی و بهینه‌سازی شرایط عملیاتی با استفاده از روش سطح پاسخ پرداخته است. نتایج مطالعه نشان داد که این فرایند قادر است آلاینده هدف را در شرایط بهینه تا حدود ۶۷ درصد تجزیه کند. نتایج تحلیل واریانس مدل مربع دوجمله ای، برازش بسیار

دیگر بیشتر بودن غلظت کاتالیست باعث افزایش برهمکنش بین ذره ای و در نتیجه خوردگی کاتالیست و تشکیل لایه های غیرفعال روی سطح کاتالیست می شود^{۱۸}.

در این مطالعه از پرسولفات به عنوان یک عامل فعالسازی فتوکاتالیست استفاده شد که مشخص شد نقش مهمی در افزایش بازدهی فرآیند دارد. پرسولفات تحت تابش UV و در حضور Mn_3O_4 به رادیکال های سولفات ($SO_4^{\bullet-}$) تجزیه می شود. این رادیکال ها به دلیل پتانسیل اکسیداسیون بالا (۲.۵-۳.۱ ولت) و نیمه عمر طولانی تر نسبت به رادیکال های هیدروکسیل، توانایی بیشتری برای تخریب آلاینده های مقاوم دارند^{۱۹}. در این مطالعه اثر سینرژیستی بین فتوکاتالیست هتروژن و فعال سازی پرسولفات می تواند عامل اصلی افزایش کارایی سیستم باشد.

نتایج تحلیل واریانس نشان داد که برهمکنش بین جفت متغیرهای $AC(pH, Fe_2O_3)$ ، $BC(PS, Fe_2O_3)$ ، $BD(PS, Mn_3O_4)$ و $CD(Fe_2O_3, Mn_3O_4)$ از نظر آماری معنادار است. این نشان می دهد که عملکرد سیستم علاوه بر اثرات مستقل هر فاکتور، از نحوه برهمکنش آن ها نیز تاثیر می پذیرد.

نتایج تحلیل واریانس نشان داد که برهمکنش بین جفت متغیرهای $AC(pH, Fe_2O_3)$ ، $BC(PS, Fe_2O_3)$ ، $BD(PS, Mn_3O_4)$ و $CD(Fe_2O_3, Mn_3O_4)$ از نظر آماری معنادار است. این نشان می دهد که عملکرد سیستم علاوه بر اثرات مستقل هر فاکتور، از نحوه برهمکنش آن ها نیز تاثیر می پذیرد.

رقابت یون های H^+ و OH^- با مولکول های 2,4-D برای جذب روی سطح فعال کاتالیست نسبت داد. در pH پایین، سطح کاتالیست پروتون دار و دارای بار مثبت (به دلیل غلظت بالای H^+) می شود. 2,4-D خواص اسیدی ضعیف دارد و در محیط اسیدی به شکل مولکول خنثی درمی آید. در این شرایط دافعه الکترواستاتیک بین آلاینده و سطح کاتالیست کاهش یافته و می تواند فرآیند جذب و تخریب را بهبود بخشد، اما وجود یون های H^+ در شرایط اسیدی برای سایت جذبی با آلاینده رقابت می کند و علاوه بر این رادیکال های سولفات را مهار می نماید. در شرایط قلیایی، وجود یون های OH^- می تواند باعث دافعه با 2,4-D شده و هم چنین منجر به تجزیه غیرفعال پرسولفات شود^{۱۴}. بنابراین، pH خنثی به عنوان نقطه بهینه تعیین شد که با مطالعات پیشین بر روی تخریب ترکیبات مشابه همخوانی دارد^{۱۴}.

رلندمان تخریب با افزایش دوز نانوکامپوزیت تا یک مقدار بهینه (۰/۰۲ گرم بر لیتر برای هر دو کاتالیست) افزایش یافت. در مقادیر بیشتر از دوز بهینه، رلندمان به طور قابل توجهی کاهش یافت. معمولاً در فرآیندهای فتوکاتالیستی، افزایش دوز نانوکامپوزیت باعث کدر شدن محیط واکنش و کاهش نفوذپذیری تابش UV به داخل محلول می شود که در نتیجه، تعداد سایت های فعال کمتری تحریک می شوند^{۱۷}. علاوه بر این، در غلظت های بسیار بالا، احتمال کلوخه ای شدن نانوذرات وجود دارد که منجر به کاهش سطح موثر و در نتیجه کاهش بازدهی حذف آلاینده می گردد^{۱۸}. از طرف

جدول ۵. مقایسه عملکرد سیستم مورد استفاده در مطالعه حاضر با مطالعات پیشین در حذف 2,4-D

منبع	راندمان حذف (%)	زمان واکنش (دقیقه)	شرایط بهینه	سیستم مورد استفاده
مطالعه حاضر	۶۷	۱۲۰	pH=7	$Fe_2O_3/Mn_3O_4/PS/UV$
			PS=4 mg/L	
			Catalyst=0.02 g/L	
3	~۹۵	۹۰	pH=7	ZnO/گرافن/Mn-doped/LED
			Catalyst=0.5 g/L	

۱	~۸۰	۲۴۰	-	TiO₂/Imprinted/UV
2	~۸۵	۳۰۰	pH=5	WO₃/NaNbO₃/Visible Light
			Catalyst=1 g/L	
11	~۱۰۰	۱۲۰	pH=3	FeS/H₂O₂ (Fenton-like)
			FeS=0.6 g/L	
			H ₂ O ₂ =10 mM	
14	~۹۰	۶۰	pH=3, ۰.۶=[جاذب] g/L	نانوکامپوزیت مغناطیسی (جذب)
			Adsorbent=0.6 g/L	
12	~۷۵	۶۰	PS=50 mg/L	UV/S₂O₈²⁻

فاکتورهای مانند pH و غلظت PS یا دوزهای مختلف نانوذرات بر کارایی نهایی تأثیر می‌گذارد.

نتیجه گیری

علیرغم اینکه راندمان عددی فرایند پیشنهادی در این مطالعه ممکن است کم باشد اما این فرایند به دلیل بازدهی قابل قبول، مصرف کم مواد شیمیایی، و کارایی بهینه در شرایط pH خنثی می‌تواند به عنوان یک روش کارآمد، مقرون به صرفه و دوست‌دار محیط‌زیست و مناسب برای کاربردهای واقعی، برای حذف آلاینده‌های آلی مقاوم از آب مدنظر قرار گیرد. استفاده از روش سطح پاسخ نیز به‌طور موفقیت‌آمیزی توانست برهمکنش پیچیده بین متغیرهای عملیاتی را مدل‌سازی کرده و شرایط بهینه را با حداقل تعداد آزمایش تعیین نماید. با این حال لازم است برای دستیابی به راندمان حذف بیشتر بر روی افزایش زمان واکنش یا استفاده از منابع تابش با شدت بالاتر تمرکز کرد. همچنین باید محمولات میانی تخریب با استفاده از روش‌های پیشرفته‌ای مانند LC-MS شناسایی شود و نیز، سمیت زنجیره واکنش بررسی شود تا از بی‌خطر بودن فرایند اطمینان حاصل شود.

سپاسگزاری

این مقاله از طرح پژوهشی مصوب در مرکز تحقیقات آلاینده‌های محیطی دانشگاه علوم پزشکی قم استخراج

جدول ۵ کارایی فرایند پیشنهاد شده در مطالعه حاضر را با فرایندهای سایر مطالعات مقایسه می‌کند. مشاهده می‌شود که راندمان ۶۷ درصد که در مطالعه حاضر به دست آمد نسبت به مطالعات مشابه که راندمان‌های بالاتر از ۸۰ درصد دارند کمتر به نظر می‌رسد. با این حال باید به نکاتی مانند مصرف کمتر مواد شیمیایی (غلظت پرسولفات و دوز کاتالیست) در مطالعه حاضر اشاره کرد. این ویژگی می‌تواند فرایند پیشنهاد شده در این مطالعه را از نظر اقتصادی و زیست محیطی توجیه پذیرتر کند. همچنین شرایط بهینه فرایند در شرایط pH خنثی می‌تواند به کاربرد ساده تر فرایند در شرایط عملیاتی اشاره داشته باشد. فرایند مطالعه حاضر، از ترکیب دو مکانیسم قوی یعنی فتوکاتالیست ناهمگن (تولید رادیکال هیدروکسیل) و فعال‌سازی پرسولفات (تولید رادیکال سولفات) استفاده می‌کند. رادیکال سولفات نیمه عمر طولانی‌تر و پتانسیل اکسیداسیون بالاتری دارد که آن را برای تخریب آلاینده‌های مقاوم مناسب‌تر می‌سازد. این اثر هم افزایی می‌تواند به عنوان یک مزیت نسبت به سیستم‌های تک‌مکانیسمی مطرح شود.^۷ علاوه بر این، نقطه قوت بارز این مطالعه، استفاده از روش سطح پاسخ (RSM) برای بهینه‌سازی سیستم و درک برهمکنش بین پارامترها است. در حالی که برخی از مطالعات تنها اثر تک‌متغیره را گزارش می‌کنند، این پژوهش به صورت کمی نشان می‌دهد که چگونه برهمکنش

اخلاقی در نظر گرفته شده در این مقاله، عدم انتشار دوگانه، صحت و دقت در گزارش داده ها، و عدم سرقت ادبی است.

شده است. نویسندگان تشکر و قدردانی خود را از معاونت پژوهشی و همکاران محترم این دانشگاه اعلام می نماید.

تعارض منافع

نویسندگان هیچگونه تعارض منافع مادی یا معنوی ندارند.

مشارکت نویسندگان

-طراحی، ایده و نگارش: احمد رضا یاری، حمیدرضا

سهیل آرزومند، اعظم نادعلی، یداله غفوری^۱

-انجام آزمایشات: حمیدرضا سهیل آرزومند

-نگارش و ویرایش متن پیشنهادی: اعظم نادعلی،

احمد رضا یاری، یداله غفوری

حمایت مالی

این پژوهش با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی قم انجام شده است.

ملاحظات اخلاقی

طرح پژوهشی با کد اخلاق IR.MUQ.REC.1402.246

در دانشگاه علوم پزشکی قم تصویب شده است. ملاحظات

References

1. Fiorenza R, Di Mauro A, Cantarella M, et al. Selective photodegradation of 2, 4-D pesticide from water by molecularly imprinted TiO_2 . *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2019;380:111872.
2. Hernández-Moreno E, De La Cruz AM, Hinojosa-Reyes L, et al. Synthesis, characterization, and visible light-induced photocatalytic evaluation of $WO_3/NaNbO_3$ composites for the degradation of 2, 4-D herbicide. *Materials Today Chemistry*. 2021;19:100406.
3. Ebrahimi R, Mohammadi M, Maleki A, et al. Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution using Mn-doped ZnO /graphene nanocomposite under LED radiation. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2020;30(3):923-934.
4. IARC. 2,4-DICHLOROPHENOXYACETIC ACID. DDT, Lindane, and 2,4-D, IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume 113. 2018.
5. Rizal MY, Saleh R, Prakoso SP, et al. Ultraviolet- and visible-light photocatalytic and sonophotocatalytic activities toward Congo red degradation using Ag/Mn_3O_4 nanocomposites. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2021;121:105371.
6. Yang W, Zhou M, Oturan N, et al. Enhanced activation of hydrogen peroxide using nitrogen doped graphene for effective removal of herbicide 2, 4-D from water by iron-free electrochemical advanced oxidation. *Electrochimica Acta*. 2019;297:582-592.
7. Asgari G, Shabanloo A, Salari M, et al. Sonophotocatalytic treatment of AB113 dye and real textile wastewater using ZnO /persulfate: Modeling by response surface methodology and artificial neural network. *Environmental Research*. 2020;184:109367.
8. Osgouei MS, Khatamian M, Kakili H. Improved visible-light photocatalytic activity of Mn_3O_4 -based nanocomposites in removal of methyl orange. *Materials Chemistry and Physics*. 2020;239:122108.
9. Gibot P, Laffont L. Hydrophilic and hydrophobic nano-sized Mn_3O_4 particles. *Journal of Solid State Chemistry*. 2007;180(2):695-701.
10. Mojtahedzadeh Asl A, Kalaei M, Abdouss M, et al. Novel targeted delivery of quercetin for human hepatocellular carcinoma using starch/polyvinyl alcohol nanocarriers based hydrogel containing Fe_2O_3 nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024;257:128626.
11. Chen H, Zhang Z, Yang Z, et al. Heterogeneous fenton-like catalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in water with FeS. *Chemical Engineering Journal*. 2015;273:481-489.
12. Ghaneian MT, Tabatabaee M, Ehrampush MH, et al. Survey of photochemical oxidation efficiency of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid using $S_2O_8^{2-}/UV$ from aqueous solution. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*. 2017;24(3):197-203.
13. Akbari-Adergani B, Saghi M, Eslami A, et al. Removal of dibutyl phthalate from aqueous environments using a nanophotocatalytic Fe, Ag- ZnO /VIS-LED system: modeling and optimization. *Environmental technology*. 2017;1-11.
14. Sridevi H, Bhat R, Selvaraj R. Removal of an agricultural herbicide (2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid) using magnetic nanocomposite: A combined experimental and modeling studies. *Environmental Research*. 2023;238:117124.
15. Suganya Josephine GA, Jayaprakash K, Suresh M, et al. Photocatalytic Degradation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid: A Herbicide by Nanocrystalline semiconductor material under Visible Light Irradiation. *Materials Today: Proceedings*. 2019;17:345-353.
16. Nobre F, Mariano F, Santos F, et al. Heterogeneous photocatalysis of Tordon 2, 4-D herbicide using the phase mixture of TiO_2 . *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2019;7(6):103501.
17. Mohammed NA, Alwarded AI, Shakhir KS, et al. Synthesis, characterization of $FeNi_3@SiO_2@CuS$ for enhance solar photocatalytic degradation of atrazine herbicides: Application of RSM. *Results in Surfaces and Interfaces*. 2024;16:100253.
18. Karamifar M, Sabbaghi S, Mohtaram MS, et al. Ultrasonic-assisted synthesis of $TiO_2/MWCNT/Pani$ nanocomposite: Photocatalyst characterization and optimization of efficient variables in the degradation of benzene via RSM-CCD. *Powder Technology*. 2024;432:119176.
19. Brillas E. Activation of persulfate and peroxymonosulfate for the removal of herbicides from synthetic and real waters and wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2023;11(5):110380.