

## Photocatalytic degradation of the 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous media using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles combined with sodium persulfate activation under ultraviolet irradiation

Received: 26 August 2025, Accepted: 13 October 2025

Ahmad Reza Yari<sup>1</sup>, Hamid Reza Soheil Arezoomand<sup>2</sup>, Azam Nadali<sup>1\*</sup>, Yadollah Ghafuri<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Research Center for Environmental Pollutants, Qom University of Medical Science, Qom, Iran

<sup>2</sup> 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and sodium persulfate (PS) activation under ultraviolet irradiation for removing this contaminant.

**Materials and Methods:** In this experimental study, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 کلروفنوکی 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

## فراابنفش

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

احمدرضا یاری<sup>۱</sup>، حمیدرضا سهیل آرزومند<sup>۲</sup>، اعظم نادعلی<sup>۱\*</sup>، یداله غفوری<sup>۱</sup><sup>۱</sup> مرکز تحقیقات آلاینده های محیطی، دانشگاه علوم پزشکی قم، قم، ایران<sup>۲</sup> گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران

## چکیده

زمینه و هدف: سمیت و پایداری علف‌کش ۲ و ۴-دی کلروفنوکی استیک اسید (D-۲,۴) در محیط‌زیست، منجر به ورود این آلاینده به منابع آبی و ایجاد نگرانی‌های بهداشتی می‌شود. این مطالعه، کارایی یک فرآیند فتوکاتالیستی با استفاده از  $Fe_2O_3/Mn_3O_4$  و فعال‌سازی پرسولفات سدیم (PS) تحت تابش فراابنفش (UV) را جهت حذف این آلاینده ارزیابی کرد.

مواد و روش‌ها: 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 (۰-۰/۸ mg/L) و دوز نانو ذرات (۰-۰/۰۴ g/L) بر راندمان حذف D-۲,۴ با غلظت اولیه ۱۰ mg/L در یک سیستم ناپیوسته بررسی شد. طراحی آزمایش و بهینه‌سازی با استفاده از روش سطح پاسخ و رویکرد طرح مرکب مرکزی انجام شد. یافته‌ها: شرایط بهینه (pH خنثی، غلظت پرسولفات سدیم ۰/۰۴ mg/L، دوز هر نانو ذره ۰/۰۲ g/L) فرآیند به راندمان حذف ۶۷ درصد پس از ۱۲۰ دقیقه دست یافت. نتایج تحلیل واریانس نشان داد که مدل مربع دو جمله‌ای 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.

نتیجه‌گیری: فرآیند فتوکاتالیستی، به طور موثر D-۲,۴ را در محیط‌های آبی تجزیه کرد. روش سطح پاسخ برای مدل‌سازی، بهینه‌سازی و درک برهمکنش پارامترهای عملیاتی موثر بود و به درک و بهبود فرآیند کمک می‌کرد. واژه‌های کلیدی: علف‌کش، پرسولفات سدیم، تصفیه آب، سطح پاسخ، ۲ و ۴ دی کلروفنوکی 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  $Fe_2O_3/Mn_3O_4$  nanoparticles combined with sodium persulfate activation under ultraviolet irradiation. Journal of Environmental Health Engineering. 2025;13(3):268-81.

DOI:

## مقدمه

هتروژن به عنوان یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، کارایی قابل توجهی در تخریب مواد آلی نشان داده است.<sup>۲</sup> این فرآیند به عنوان یکی از مؤثرترین روش‌ها برای حذف این آلاینده‌ها مورد تأکید قرار گرفته است. در یک فرآیند فتوکاتالیستی، یک ماده نیمه‌رسانا توسط تابش اشعه فرابنفش (UV) فعال می‌شود تا یک الکترون را از پیوند ظرفیت به حالت برانگیخته منتقل کند. در نتیجه، یک حفره (+h) در پیوند ظرفیت باقی می‌ماند. پتانسیل بالای اکسیداتیو +h امکان تجزیه مستقیم مواد آلی به واسطه‌های بسیار ساده و اکسید شده را فراهم می‌کند. حفره ایجاد شده همچنین می‌تواند با HO<sup>-</sup> و H<sub>2</sub>O واکنش دهد. این امر منجر به تولید رادیکال HO می‌شود.<sup>۳</sup>

Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> به عنوان یک نیمه رسانا، می‌تواند هم به عنوان یک عامل اکسیدکننده و هم به عنوان یک عامل کاهنده عمل کند. فعالیت فتوکاتالیستی عالی نانوذرات Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> منجر به چند ظرفیتی بودن [۱۶]، مساحت سطح بزرگ و شکاف انرژی باریک آن می‌شود.<sup>۴،۵</sup> در کنار آن، پرسولفات یک اکسیدان با پتانسیل اکسایش-کاهش ۲/۱ ولت است که می‌تواند برخی از ترکیبات آلی را تا حدی اکسید کند. اما واکنش مستقیم آن با اکثر آلاینده‌ها بسیار کند است، بنابراین یک فعال‌سازی جهت تولید رادیکال سولفات (یک اکسیدان قوی با پتانسیل اکسیداسیون بالا (۳/۱-۲/۶ ولت) که نقش ویژه ای در تخریب آلاینده‌ها دارد، لازم است. رادیکال سولفات تولید می‌شود که نقش برجسته‌ای در تخریب آلاینده‌ها دارد. علاوه بر این، رادیکال هیدروکسیل یکی دیگر از محصولات ارزشمند فعال‌سازی پرسولفات است.<sup>۵</sup> از آنجا که رادیکال سولفات نیمه عمر بالاتری و قدرت اکسیداسیون بیشتری نسبت به رادیکال هیدروکسیل دارد (۴۰-۳۰ میکروثانیه در مقابل ۲۰ نانوثانیه) و رادیکال هیدروکسیل به صورت غیرانتخابی عمل می‌کند بنابراین رادیکال سولفات امکان تماس طولانی تری با آلاینده هدف دارد. بنابراین، برای واکنش با مواد آلی در طول انتقال

ترکیبات فنوکسی استیک اسید، گروه مهمی از علف کش‌ها هستند که به طور گسترده برای کنترل رشد علف‌های هرز در کشاورزی استفاده می‌شوند.<sup>۱،۲</sup> در میان این ترکیبات، ۲،۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید (2,4-D) با فرمول شیمیایی C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، در مقیاس جهانی برای کنترل علف‌های هرز استفاده می‌شود. این ترکیب در فرمولاسیون بیش از ششصد برند تجاری علف‌کش استفاده شده است.<sup>۳</sup> باقیمانده این ماده به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی (به دلیل قطبیت، حلالیت در آب، سمیت و پایداری طولانی مدت در محیط زیست) توسط رواناب‌های کشاورزی به آب‌های سطحی و زیرزمینی وارد شده و به یک مشکل مهم زیست‌محیطی تبدیل می‌شود.<sup>۱،۳</sup> این ترکیب به طور بالقوه برای انسان و حیوانات سمی است و در بدن به عنوان مختل‌کننده عملکرد غدد درون ریز عمل می‌کند. همچنین، باعث آسیب به کلیه و کبد می‌شود.<sup>۴</sup> اثرات طولانی مدت آن شامل ضعف سیستم عصبی مرکزی، ضعف عضلانی و مشکلات کبدی و کلیوی است.<sup>۳</sup> عوارض حاد جانبی این آلاینده شامل سوزش چشم، پوست و گلو و مشکلات تنفسی است.<sup>۳</sup> آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان<sup>۴</sup>، 2,4-D را به عنوان یک ماده سرطان‌زای احتمالی (کلاس II) طبقه‌بندی کرده است.<sup>۴</sup>

در نتیجه، یافتن استراتژی‌هایی که بتوانند این ترکیبات سمی را به صورت انتخابی از آب‌های سطحی و زیرزمینی حذف کنند، بسیار مهم است.<sup>۱</sup> به دلیل سمیت و پایداری این علف‌کش‌ها، روش‌های متداول تصفیه آب مانند جذب، تجزیه بیولوژیکی، انعقاد و غیره قادر به تجزیه مؤثر این ترکیبات نیستند و تنها آن‌ها را به فازی دیگر انتقال می‌دهند.<sup>۱،۵،۶</sup> از این رو، توسعه فناوری‌های کارآمد برای تخریب مؤثر و پایدار این آلاینده‌ها ضرورتی انکارناپذیر است. در میان روش‌های مختلف فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی که برای حذف 2,4-D از محلول‌های آبی بررسی شده‌اند، کاربرد فتوکاتالیست

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

## ۲. تهیه فتوکاتالیست $Mn_3O_4$

سنتر 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<sup>۹</sup>. 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<sup>۹</sup>.

## ۳. سنتر $Fe_2O_3$

۰/۹ گرم از نترات 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<sup>۱۰</sup>.

الکترون، ارجح است<sup>۵، ۷</sup>. بنابراین، فرآیندهای مبتنی بر رادیکال سولفات به عنوان فرآیندهای بسیار کارآمد و امیدوارکننده برای تخریب مواد آلی مقاوم شناخته می‌شوند<sup>۵</sup>. 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 می‌شوند. تابش UV می‌تواند به طور همزمان پرسولفات و یک نیمه‌رسانا را فعال کند<sup>۷</sup>.

یک روش آزمایشگاهی از تغییر یک متغیر عملیاتی در یک زمان برای بررسی کارایی فرایند استفاده می‌کند، در حالی که سایر پارامترهای مستقل ثابت نگه داشته می‌شوند<sup>۷</sup>. 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 نمی‌کند. 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<sup>۷</sup>.

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%)، مونو هیدرات هیدرازین ( $N_2H_4 \cdot H_2O$ , 98%)، نترات

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<sup>۱۳</sup>. کارایی حذف با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد<sup>۱۴</sup>.

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

$\dot{\eta}$ : 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.

#### ۴. آزمایشات تجزیه D-۲,۴

غلظت اولیه علف کش جهت انجام آزمایشات با توجه به، غلظت های مورد استفاده در مطالعات پیشین<sup>۱۱، ۱۲</sup>، ۱۰ میلی گرم در لیتر انتخاب گردید. آزمایشات با استفاده از یک راکتور بسته محتوی ۱۰۰ میلی لیتر محلول آبی D-۲,۴ (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)
+α	+۱	۰	-۱	-α			
۱۰	۸/۵	۷	۵/۵	۴	-	A	pH محلول
۰/۸	۰/۶	۰/۴	۰/۲	۰	mg/L	B	پرسولفات سدیم
۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۱	۰	g/L	C	دوز اولیه نانوذرات Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
۰/۰۴	۰/۰۳	۰/۰۲	۰/۰۱	۰	g/L	D	دوز اولیه نانوذرات Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>

برای بررسی ارتباط بین متغیرهای وابسته و مستقل، از یک معادله پاسخ چندجمله ای مرتبه دوم (معادله ۲) استفاده شد<sup>۱۴</sup>.

معادله (۲)

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

در این معادله  $X_i$  و  $X_j$  فاکتورها را نشان می دهد.  $K$ ، به تعداد فاکتورها دلالت می کند.  $\beta_0$ ،  $\beta_i$ ،  $\beta_{ii}$  و  $\beta_{ij}$  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.

## ۶. کنترل کیفیت

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

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

شماره تصادفی	شماره آزمایش	pH	PS	$Fe_2O_3$	$Mn_3O_4$	راندمان تخریب
۱	۶	۵/۵	۰/۲	۰/۰۱	۰/۰۱	۴۲/۰۰
۲	۳	۸/۵	۰/۲	۰/۰۱	۰/۰۱	۳۹/۵۷
۳	۱۲	۵/۵	۰/۶	۰/۰۱	۰/۰۱	۳۵/۰۰
۴	۵	۸/۵	۰/۶	۰/۰۱	۰/۰۱	۳۸/۰۰
۵	۲۲	۵/۵	۰/۲	۰/۰۳	۰/۰۱	۲۸/۰۰
۶	۲	۸/۵	۰/۲	۰/۰۳	۰/۰۱	۳۲/۰۰
۷	۲۵	۵/۵	۰/۶	۰/۰۳	۰/۰۱	۳۳/۰۰
۸	۱۵	۸/۵	۰/۶	۰/۰۳	۰/۰۱	۴۱/۰۰
۹	۱۹	۵/۵	۰/۲	۰/۰۱	۰/۰۳	۲۵/۵۸
۱۰	۲۶	۸/۵	۰/۲	۰/۰۱	۰/۰۳	۲۵/۵۰
۱۱	۱	۵/۵	۰/۶	۰/۰۱	۰/۰۳	۳۸/۰۰
۱۲	۱۳	۸/۵	۰/۶	۰/۰۱	۰/۰۳	۴۰/۰۰
۱۳	۲۹	۵/۵	۰/۲	۰/۰۳	۰/۰۳	۱۸/۴۰
۱۴	۱۴	۸/۵	۰/۲	۰/۰۳	۰/۰۳	۳۰/۰۰
۱۵	۲۷	۵/۵	۰/۶	۰/۰۳	۰/۰۳	۳۹/۰۰
۱۶	۸	۸/۵	۰/۶	۰/۰۳	۰/۰۳	۵۲/۰۰
۱۷	۲۸	۴	۰/۴	۰/۰۲	۰/۰۲	۱۵/۰۰
۱۸	۱۷	۱۰	۰/۴	۰/۰۲	۰/۰۲	۲۷/۰۰
۱۹	۲۳	۷	۰	۰/۰۲	۰/۰۲	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 آلاینده 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 می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، مقدار F برابر با ۷۹/۰۹ با ۲۰۹ با سطح معنی داری کمتر از ۰/۰۵ به دست آمد که تایید می‌کند مدل از نظر آماری معنی دار است. سطح معنی داری نشان می‌دهد 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 معنا داری وجود ندارد. به طور کلی، عدم برازش غیرمعنادار مناسب است، زیرا برازش مدل ضروری است<sup>۱۷</sup>. ضریب تعیین ۰/۹۹۴ برای مدل، رابطه برجسته‌ای بین مقدار واقعی و پیش‌بینی شده را نشان می‌دهد و مدل رگرسیون نمی‌تواند تنها تقریباً ۰/۱ درصد از کل تغییرات را توضیح دهد. علاوه بر این، تکرارپذیری و تناسب برازش را مشخص می‌کند. مقادیر ضریب تعیین و ضریب تعیین

بررسی اثر pH بر فرآیند نشان داد که حداکثر تخریب در pH خشی با درصد تخریب بیش از حدود ۶۷ درصد رخ داد. درصد تخریب در pH اسیدی و بازی کاهش یافت. این پدیده می‌تواند به دلیل وجود تعداد زیادی یون  $H^+$  و  $OH^-$  باشد که با بخش آلی برای جذب شدن روی سطح کاتالیست رقابت می‌کنند، اتفاق بیافتند. در نتیجه پیشرفت واکنش فتوکاتالیستی را کاهش می‌دهند<sup>۱۵</sup>.

شکل ۲ نتایج مربوط به تغییرات دوز کاتالیست را نشان می‌دهد. مقدار کاتالیست بین ۰ تا ۰/۰۴ گرم در لیتر برای محلول 2,4-D به غلظت ۱۰ میلی‌گرم در لیتر متغیر بود. نمودار گرافیکی به وضوح نشان می‌دهد 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 می‌یابد. 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 می‌دهد و در نتیجه فعالیت فتوکاتالیستی را کاهش می‌دهد<sup>۱۵</sup>. کارایی بیشتر حذف در غلظت‌های پایین تر  $Mn_3O_4$  می‌تواند به دلیل فراهم شدن انرژی قابل توجهی برای فرآیندهای برانگیختگی و ترکیب مجدد الکترون‌هایی که در فتوکاتالیز مولکول‌های اسید 2,4-D موثر هستند باشد<sup>۱۶</sup>. واکنش

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

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 کافی و مدل پیشنهادی با پیمایش منطقی فضای طراحی است<sup>۱۷</sup>.

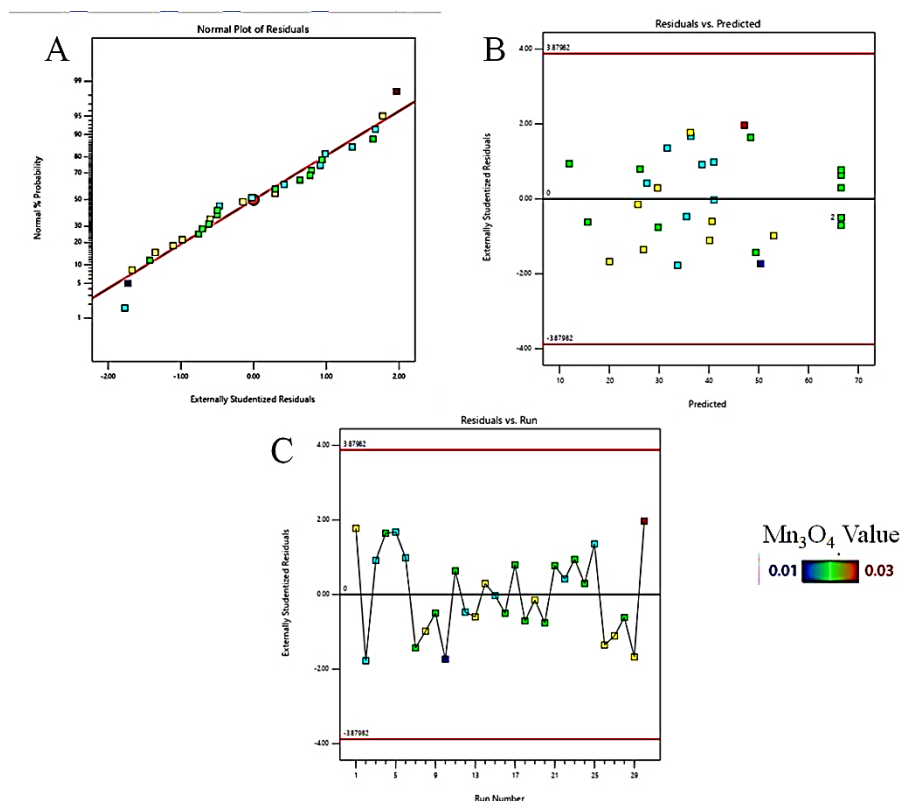
جدول ۳. تحلیل واریانس برای مدل مربع دو جمله ای

منابع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	F-value	p-value
Model	۷۵۴۶/۲۴	۱۴	۵۳۹/۰۲	۲۰۹/۷۹	< ۰/۰۰۰۱
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 <sup>2</sup>	۳۵۷۱/۰۵	۱	۳۵۷۱/۰۵	۱۳۸۹/۹۱	< ۰/۰۰۰۱
B <sup>2</sup>	۳۵۷۷/۳۵	۱	۳۵۷۷/۳۵	۱۳۹۲/۳۶	< ۰/۰۰۰۱
C <sup>2</sup>	۵۳۳/۵۰	۱	۵۳۳/۵۰	۲۰۷/۶۵	< ۰/۰۰۰۱
D <sup>2</sup>	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
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 می دهد.



شکل ۱. نمودارهای تشخیصی تخریب فتوکاتالیستی **A, 2,4-D**: نمودار احتمال نرمال باقیمانده **B**: راندمان پیش بینی شده در مقابل مقادیر باقیمانده **C**: باقیمانده ها در مقابل تعداد آزمایشات

تحلیل رگرسیون چندگانه روی مجموعه داده ها، همبستگی بین متغیرهای ورودی و خروجی را توضیح می دهد. معادلات زیر را به ترتیب به عنوان مدل های تجربی واقعی (معادله ۳) و کدگذاری شده (معادله ۴) ارائه داد که

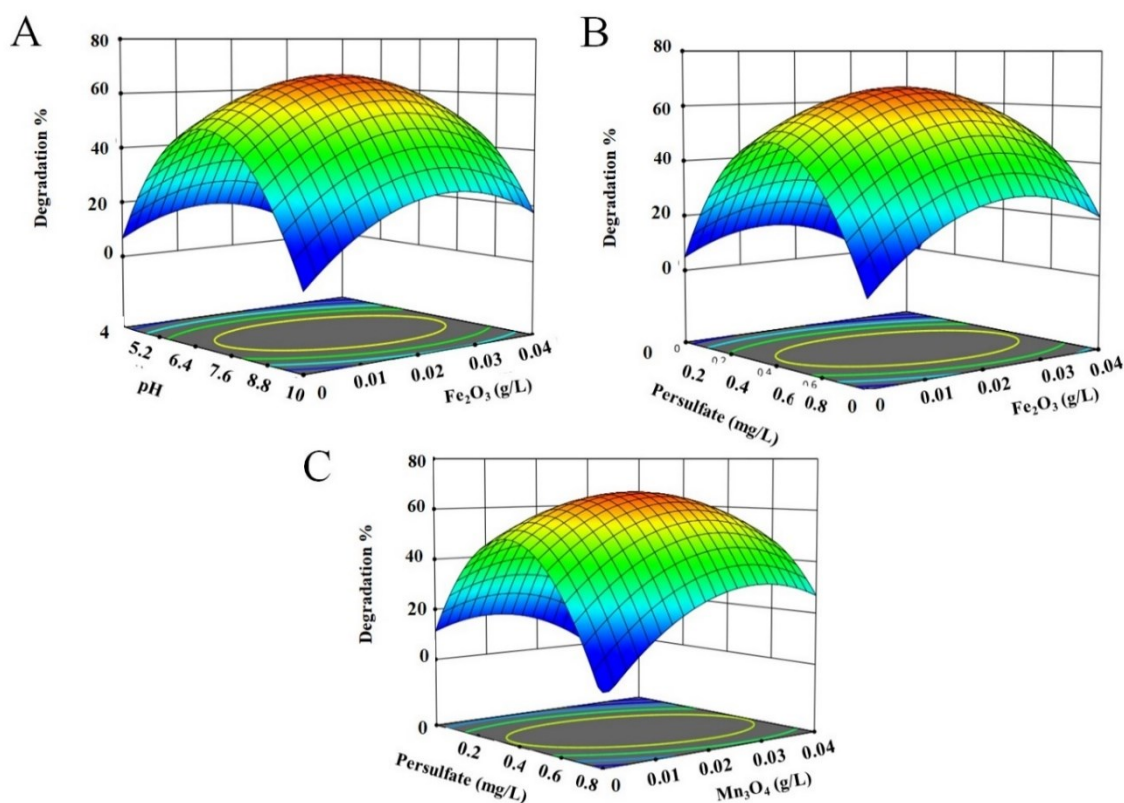
معادله (۳)

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

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 ۲,۴-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

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<sup>۱۸</sup>.

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 رادیکالهای سولفات ( $SO_4^{\bullet-}$ ) تجزیه می شود. این رادیکالها به دلیل پتانسیل اکسیداسیون بالا (۲.۵-۳.۱ ولت) و نیمه عمر طولانی تر نسبت به رادیکالهای هیدروکسیل، توانایی بیشتری برای تخریب آلایندههای مقاوم دارند<sup>۱۹</sup>. در این مطالعه اثر سینرژیستی بین فتوکاتالیست هتروژن و فعالسازی 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 آنها 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 آنها نیز تاثیر می پذیرد.

رقابت یونهای  $H^+$  و  $OH^-$  با مولکولهای 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 یونهای  $H^+$  در شرایط اسیدی برای سایت جذبی با آلاینده رقابت می کند و علاوه بر این رادیکالهای سولفات را مهار می نماید. در شرایط قلیایی، وجود یونهای  $OH^-$  می تواند باعث دافعه با 2,4-D شده و هم چنین منجر به تجزیه غیرفعال پرسولفات شود<sup>۱۴</sup>. بنابراین، pH خنثی به عنوان نقطه بهینه تعیین شد که با مطالعات پیشین بر روی تخریب ترکیبات مشابه همخوانی دارد<sup>۱۴</sup>.

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<sup>۱۷</sup>. 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<sup>۱۸</sup>. 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	-	<b>TiO<sub>2</sub>/Imprinted/UV</b>
2	~۸۵	۳۰۰	pH=5	<b>WO<sub>3</sub>/NaNbO<sub>3</sub>/Visible Light</b>
			Catalyst=1 g/L	
11	~۱۰۰	۱۲۰	pH=3	<b>FeS/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fenton-like)</b>
			FeS=0.6 g/L	
			H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =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	<b>UV/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup></b>

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، مقرون‌به‌صرفه 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 فرآیند اطمینان حاصل شود.

### سپاسگزاری

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

جدول ۵ کارایی فرآیند 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 فرآیند 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 فرآیند 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 نیمه‌عمر 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<sup>۵</sup>. 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.

### مشارکت نویسندگان

-طراحی، ایده و نگارش: احمدرضا یاری، حمیدرضا

سهیل آرزومند، اعظم نادعلی، یداله غفوری<sup>۱</sup>

-انجام آزمایشات: حمیدرضا سهیل آرزومند

-نگارش و ویرایش متن پیشنهادی: اعظم نادعلی،

احمدرضا یاری، یداله غفوری

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.

### 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.