

کاربرد نانوکامپوزیت اکسید روی- داپ شده با فلز نیکل در حذف سم ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید با استفاده از فرآیند الکتروفوتوکاتالیستی از محیط‌های آبی

حسن پورمسلمی^۱، مهدی فرزاد کیا^۱، روشنک رضایی^۲، مجتبی یگانه^۱، مهدی حسینی^۱، میترا غلامی^{۱*}

^۱ مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
^۲ گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران

تاریخ دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۱۱/۱۴؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۵/۱۶

چکیده

سابقه و هدف: افزایش مصرف آفت کش‌ها و روش نامناسب دفع پساب‌های کشاورزی، سبب آلودگی منابع آب شده و محیط زیست را به شدت تحت تاثیر قرار داده است. ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید (۲و۴-دی) یکی از سموم علف‌کش می‌باشد که مصرف نسبتاً گسترده‌ای در سراسر جهان دارد. هدف از مطالعه حاضر بررسی کارایی فرآیند الکتروفوتوکاتالیستی با استفاده از فتو آند نیکل داپ شده با اکسید روی تثبیت شده بر سطح شیشه فلورین تین اکساید به روش اسپاترینگ در حذف سم ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید از محیط‌های آبی می‌باشد.

مواد و روش‌ها: در مطالعه حاضر اثرات متغیرهای pH (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱)، جریان الکتریکی (۲-۱ میلی آمپر بر سانتی متر مربع)، سطح الکترود (۳۲-۱۶ سانتی متر مربع)، غلظت اولیه ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید (۱۰-۵۰ میلی گرم در لیتر) و زمان (۰-۹۰ دقیقه) در مقیاس آزمایشگاهی و به روش ناپیوسته مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین مطالعات معدنی سازی و سنتیک فرآیند در شرایط بهینه مورد بررسی قرار گرفت. غلظت باقیمانده ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید توسط دستگاه HPLC در طول موج ۲۸۳ نانومتر تعیین شد.

یافته‌ها: نتایج حاصل نشان دهنده بیشترین کارایی حذف ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید در pH برابر ۷، جریان الکتریکی ۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، سطح الکترود ۳۲ سانتی متر مربع، غلظت اولیه ۲و۴-دی ۱۰ میلی گرم در لیتر و زمان تماس ۹۰ دقیقه، می‌باشد. فرآیند الکتروفوتوکاتالیستی جهت تصفیه پساب حاوی ۲و۴-دی در شرایط بهینه می‌تواند ۲و۴-دی را به میزان ۱۰۰ درصد و TOC را به میزان ۷۹/۵ درصد حذف کند. مطالعه مدل‌های سنتیکی مختلف نشان داد که فرآیند از واکنش درجه اول پیروی می‌کند. **نتیجه‌گیری:** به‌طور کلی با توجه به نتایج به دست آمده، فرآیند الکتروفوتوکاتالیست حاضر را می‌توان به‌عنوان یک روش مناسب برای حذف ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید در محیط آبی در نظر گرفت.

کلمات کلیدی: ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید، نور UV، فرآیند الکتروفوتوکاتالیستی.

مقدمه

وجود ترکیبات آلی و سمی در آب‌های سطحی و زیرزمینی ناشی از مصرف گسترده و دفع آفت‌کش‌ها توسط کشاورزان و عموم مردم، صدمات جبران‌ناپذیری به محیط زیست به ویژه محیط زیست آبی تحمیل می‌نمایند^{۱، ۲}. بنابراین می‌بایست از انتشار این ترکیبات به داخل محیط زیست جلوگیری شود^۳. یکی از سموم علف‌کش که مصرف نسبتاً گسترده‌ای در سراسر جهان دارد، سم علف‌کش ۲ و ۴-دی‌کلروفونوکسی استیک اسید (2,4-D) است. این سم در دسته ترکیبات آلی می‌باشد که به‌صورت انتخابی بر روی علف‌های هرز پهن برگ اثر گذار است. تولید این سم از سال ۱۹۴۵ آغاز شده و تا به امروز در ساختار بیش از ۱۰۰۰ نوع علف‌کش تجاری استفاده شده است^۴.

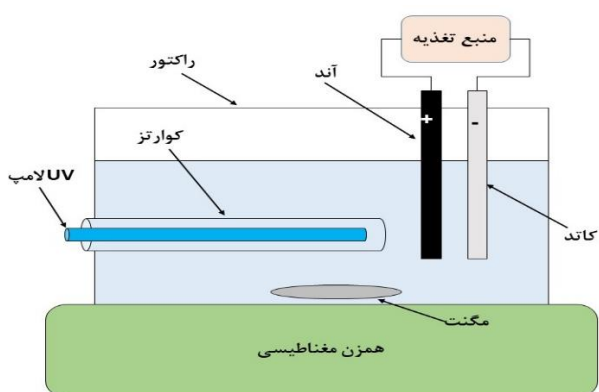
۲-۴-دی علف‌کشی است با ترکیب آلی و فرمول شیمیایی $C_8H_6Cl_2O_3$ که در گروه اکسین‌های مصنوعی قرار می‌گیرد^{۵-۷}. بر اساس گزارش آژانس بین‌المللی تحقیقات سرطان (IARC)، این علف‌کش در طبقه بندی‌های مربوط به سرطان‌زایی، در گروه 2B، یعنی احتمال سرطان‌زایی برای انسان، قرار می‌گیرد. سازمان جهانی بهداشت و استاندارد ۱۰۵۳ ایران، حداکثر غلظت مجاز ۲-۴-دی در آب آشامیدنی را ۳۰ میکروگرم در لیتر بیان کرده است. مواجهه طولانی مدت با ۲-۴-دی، دارای علائم سوزش در پوست و چشم‌ها می‌باشد. جذب این سم از طریق دستگاه گوارش انسان، پوست و ریه به‌طور کامل انجام می‌شود^۸. بنابراین، با توجه به موارد ذکر شده، لزوم حذف این سم از محیط‌های آبی ضرورت دارد. تا کنون، روش‌های فیزیکی، شیمیایی و زیستی مختلفی برای حذف سم مورد مطالعه استفاده شده است که می‌توان به روش جذب فیزیکی^۴، فرایند اکسیداسیون الکتروشیمیایی^۹، فرایند فتو الکتروشیمیایی^{۱۰}، فرایند فتوکاتالیستی^{۱۱، ۱۲} و غیره اشاره کرد. امروزه فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) به دلیل قابلیت بالا و سهولت

استفاده در تجزیه و حذف آلاینده‌های آلی، کارایی بالا، عدم تولید مواد باقی مانده و جانبی خطرناک و غیره بسیار مورد توجه قرار دارند. علاوه بر این، پژوهشگران همواره به دنبال فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته هستند تا با تلفیق چند مکانیسم سبب افزایش کارایی حذف سموم شوند^{۱۳}.

در سال‌های اخیر با توجه به کارایی بالای فرایندهای فتوکاتالیستی در تصفیه پساب از محیط‌های آبی، پژوهشگران نگاه ویژه‌ای به این روش‌ها داشته‌اند. در فرایندهای فتوکاتالیستی طول عمر جفت الکترون حفره تشکیل شده ناشی از تحریک ماده فتوکاتالیستی با بهره‌گیری از اختلاف پتانسیل ایجاد شده بین آند و کاتد افزایش یافته و امکان باز ترکیب شدن آن‌ها به حداقل رسیده و در نهایت موجب افزایش تولید رادیکال‌های اکسید کننده با پتانسیل اکسیداسیون و احیای بالا از جمله هیدروکسیل می‌شود. افزایش تولید این رادیکال‌ها، سایر رادیکال‌ها و سوپراکسایدها موجب بهبود کارایی سیستم می‌شود. با توجه به این که فناوری فتوکاتالیستی نیمه هادی در دسته فناوری‌های سبز تقسیم بندی می‌شوند، این فرایندها بیشتر مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند^{۱۴}. از جمله فتوکاتالیست‌های نیمه هادی می‌توان به ZnO ^{۱۵}، SnO_2 ^{۱۶}، TiO_2 ^{۱۷}، $BiVO_4$ ^{۱۸}، Bi_2WO_6 ^{۱۹} اشاره نمود. اکسید روی (ZnO) یکی از پرکاربردترین فتوکاتالیست‌های نیمه هادی است که با توجه به ویژگی‌های مثبت آن به صورت پودر، محلول کلئوئیدی، کامپوزیت و غیره مورد استفاده قرار گرفته، و توجه بسیاری از پژوهشگران را به خود جلب نموده است^{۱۴}. این ترکیب، چون از نظر باندهای انرژی، هدایت الکتریکی و موقعیت باندهای ظرفیت انرژی مشابه TiO_2 است، می‌تواند جایگزین مناسبی برای نیمه هادی TiO_2 در فرایندهای فتوکاتالیستی باشد. هر چند در مقایسه با TiO_2 ، می‌تواند طول موج‌های گسترده‌تری را جذب کند، واکنش شیمیایی بالاتری داشته، و در دمای پایین‌تری سنتز شود^{۲۰}. سایر ویژگی‌های ZnO شامل کم هزینه بودن، عدم سمیت،

مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق عبارتند از سدیم کلراید، هیدروکسید سدیم، اسید سولفوریک، سم ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید و متانول که از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. در این مطالعه، از یک فتوالکتورراکتور ناپیوسته به حجم ۱ لیتر استفاده شد. در میانه راکتور غلاف کوارتز با قطر چهار سانتی متر قرار داده شد (شکل ۱). در بخش کاتد الکتروود تیتانیوم و در بخش آنود از فتوالکتروود Ni-ZnO/FTO استفاده گردید. فتوالکتروود Ni-ZnO/FTO با استفاده از روش گزارش شده توسط حسینی و همکاران^{۲۸} سنتز گردید. مساحت هر یک از الکتروودها ۲۰ سانتی مترمربع (مساحت مؤثر ۱۶ سانتی متر مربع) بود. منبع نوری مورد استفاده در این راکتور لامپ UVA با مشخصات قدرت الکتریکی ۶ وات، طول موج ۴۰۰-۳۲۰ نانومتر می‌باشد. در این سیستم دستگاه مولد جریان الکتریکی مستقیم، دارای توان الکتریکی حداکثر ۳۰ وات و ۱-۳ آمپر مورد استفاده قرار گرفت. همچنین از هم‌زن مغناطیسی با شدت ۱۲۰ دور در دقیقه برای ایجاد محیط همگن استفاده شد. pH نمونه‌ها توسط اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال تنظیم شد. جهت ایجاد هدایت الکتریکی در نمونه‌ها از کلرید سدیم به میزان ۰/۷۵ g/L استفاده شد.



شکل ۱: مشخصات راکتور مورد استفاده در این تحقیق

خواص الکتریکی و نوری برجسته، خصوصیات منحصر به فرد فتوالکترونیک، پایداری شیمیایی و حرارتی، خنثی بودن، ایمنی زیستی بالا، قابلیت اطمینان محیطی و فتوکاتالیتیک قوی از نظر تخریب آلاینده‌های آلی تحت نور ماورابنفش می‌باشد. با توجه به مزایای اشاره شده برای ZnO معایب آن نیز عبارتند از کارایی فتوکاتالیستی پایین و برانگیخته شدن در طول موج‌های ناحیه ماورابنفش، که این خصوصیات سبب غیر فعال شدن این ترکیب در طول موج مرئی می‌شود.^{۲۱}

برای فعال نمودن این ترکیب در طول موج ماورا بنفش از روش‌های مختلفی استفاده شده است که می‌توان به استفاده در مقیاس نانو^{۲۲}، فرایندهای هیبریدی فتوالکتروشیمیایی^{۲۳}، اتصال با مواد نیمه هادی دیگر یا داپ کردن عناصر فلزی و غیر فلزی بر روی اکسید روی^{۲۰} اشاره نمود. از عناصر فلزی و نیمه فلزی به عنوان گیرنده‌های مناسب ZnO و انجام عمل داپ استفاده می‌شود^{۲۴}. یکی از فلزاتی که در بسیاری از مطالعات به عنوان فلز داپ شده مورد استفاده قرار گرفته است، فلز نیکل است. نیکل فلزی است با نماد علمی Ni که در گروه هفت جدول تناوبی قرار داشته و نتایج مطلوبی در مورد آن گزارش شده است^{۲۵،۲۶}. فرایند فتوکاتالیتیکی فرایند جدیدی در زمینه تصفیه آلاینده‌ها در محیط‌های آبی است^{۲۳}. این فرایند جزء فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته محسوب می‌شود^{۲۷}. لذا هدف از این تحقیق حذف ۲و۴-دی کلروفنوکسی استیک اسید با فرایند الکتروفتوکاتالیستی از محیط‌های آبی و بررسی تاثیر پارامترهای pH، زمان تماس، جریان الکتریکی، سطح الکتروود و غلظت سم در کارایی حذف آن می‌باشد.

مواد و روش‌ها

این مطالعه از نوع تجربی-کاربردی می‌باشد که در مقیاس پایلوت انجام گردید.

روش آنالیز

غلظت ۲ و ۴-دی در نمونه‌های اولیه و تصفیه‌شده توسط دستگاه HPLC مدل Cecil CE49000، ساخت کشور انگلستان در طول موج ۲۸۳ نانومتر اندازه‌گیری گردید. فاز متحرک شامل مخلوط بافر فسفات با غلظت ۵۰ میلی‌مولار و متانول با نسبت ۷۰:۳۰ و مقدار جریان ۱ میلی‌لیتر بر دقیقه می‌باشد. برای تعیین pH محلول‌ها از pH متر مدل HACH-HQ-40D استفاده گردید. از دستگاه آنالیز کننده کل کربن آلی (Multi N/C) 3100 جهت سنجش TOC استفاده گردید.

روش انجام کار

جهت انجام آزمایشات از روش One factor at the time استفاده گردید. ابتدا محلول استوک ۲ و ۴-دی با غلظت mg/l ۱۰۰۰ تهیه شده و غلظت‌های مورد نظر در آزمایش تهیه گردید، سپس با استفاده از مواد و تجهیزات مربوطه و با تغییر pH، زمان تماس، سطح الکتروود، غلظت اولیه ۲ و ۴-دی، و جریان الکتریکی، نمونه‌های لازم در فواصل زمانی مشخص برداشت و مورد آنالیز قرار گرفت.

در این مطالعه از روابط سینتیک درجه صفر، درجه اول و درجه دوم برای آنالیز داده‌های آزمایش استفاده شدند که به ترتیب روابط آن به صورت زیر است^{۲۹، ۳۰}.

$$A = -kt + A_0 \quad (1)$$

$$\ln(A) = -kt + \ln(A_0) \quad (2)$$

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_0} + kt \quad (3)$$

در این روابط A غلظت در هر زمان، K ثابت سرعت واکنش (min⁻¹) و A₀ غلظت در زمان صفر و t زمان بر حسب دقیقه می‌باشد. به منظور تعیین تطبیق بهترین مدل با داده‌های حاصل، از ضریب رگرسیون همبستگی (R²) استفاده شد. به این معنی که بالاترین ضریب رگرسیون نشان‌دهنده بهترین مدل می‌باشد^{۳۱}.

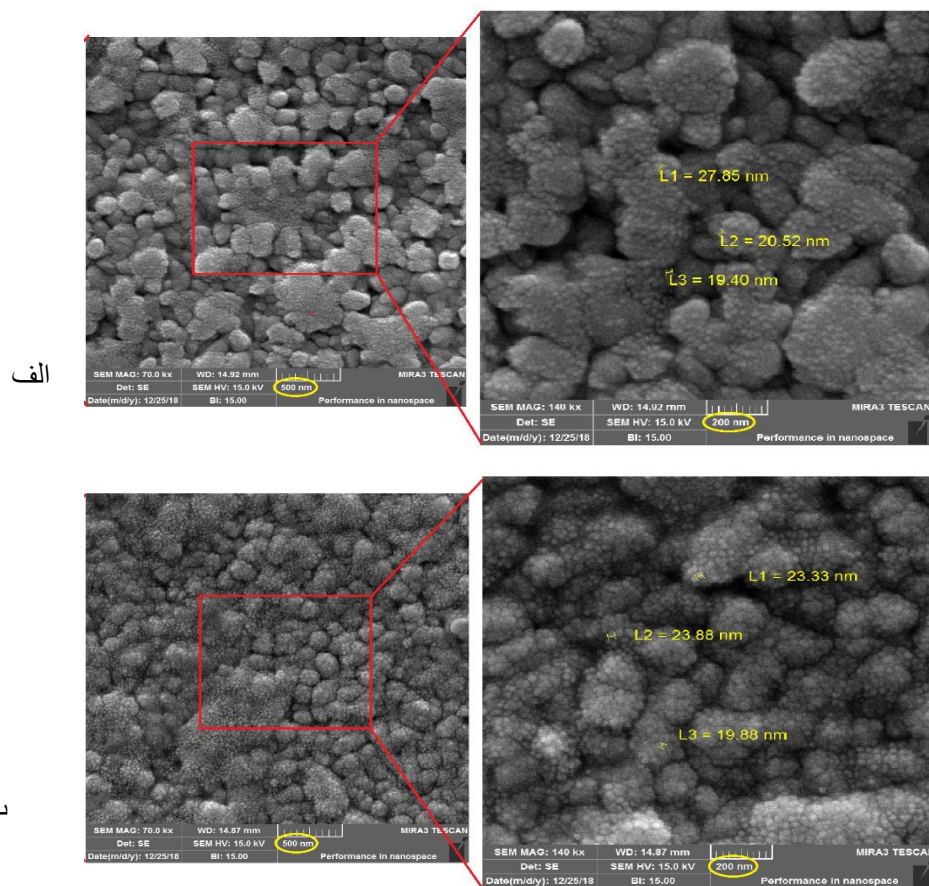
یافته‌ها

تعیین مشخصات فتوالکتروود Ni/ZnO-FTO

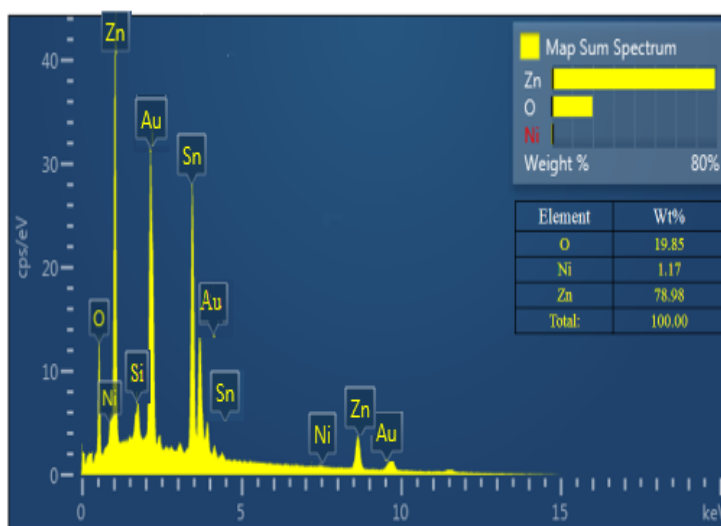
تصاویر SEM فتوالکتروود Ni/ZnO-FTO در شکل ۲ مشاهده می‌گردند. نانوذرات اکسید روی به صورت صاف و مسطح با شکل کروی و با نظم خوبی بر سطح زیر لایه پوشش داده شده‌اند (شکل ۲ الف)). همچنین نانوذره‌های اکسید روی با نیکل داپ شده به صورت صاف و مسطح با شکل کروی و با نظم خوبی بر سطح زیر لایه پوشش داده شده‌اند (شکل ۲ ب)).

نتایج حاصل از آنالیز EDX در شکل ۳ مشاهده می‌گردد. نتایج حاصل از آنالیز EDX نشان از وجود عناصر نیکل، روی و اکسیژن به ترتیب با مقادیر ۱/۱۷، ۷۸/۹۸ و ۱۹/۸۵ درصد بر سطح زیر لایه شیشه فلورین تین اکساید است که نشان دهنده داپ شدن مناسب نانوذرات نیکل با نانوذرات ZnO و تثبیت آن‌ها بر سطح FTO است.

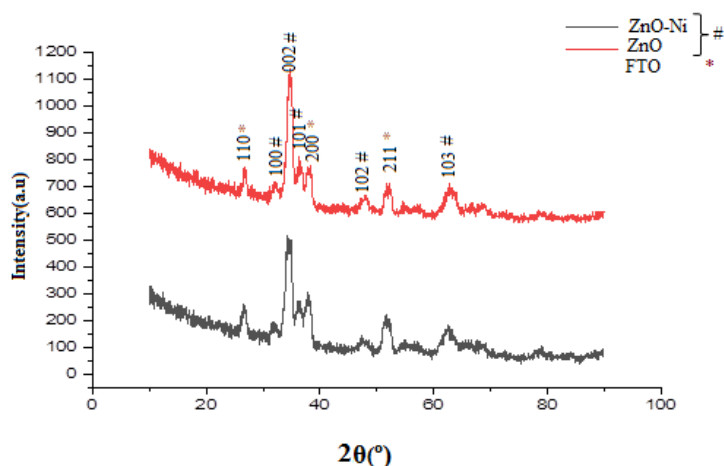
کاربرد نانوکامپوزیت اکسید روی- داپ شده با فلز نیکل در حذف سم...



شکل ۲: تصاویر SEM (الف) نانوذرات اکسید روی بر روی شیشه FTO (ب) نانوذرات اکسید روی داپ شده با نیکل بر روی شیشه FTO



شکل ۳: تصویر EDX نانوذرات اکسید روی داپ شده با نیکل بر روی شیشه FTO



شکل ۴: تصاویر XRD نانوذرات اکسید روی و اکسید روی داپ شده با نیکل بر روی شیشه FTO

می‌یابد و سپس کارایی کاهش می‌یابد. بیشترین کارایی حذف O_2 -دی توسط فرآیند الکتروفوتوکاتالیستی در pH برابر ۷ حاصل شد.

تأثیر شدت جریان الکتریکی بر میزان حذف

۲و۴-دی در فرایند الکتروفوتوکاتالیستی

تأثیر تغییرات شدت جریان الکتریکی ۱، ۱/۵ و ۲ میلی آمپر بر سانتی‌متر مربع در حذف O_2 -دی مورد بررسی قرار گرفت (نمودار ۲). نتایج نشان داد که کارایی حذف O_2 -دی در فرایند الکتروفوتوکاتالیستی با افزایش شدت جریان الکتریکی، افزایش می‌یابد به طوری که وقتی شدت جریان از ۱ به ۱/۵ و سپس به ۲ افزایش یافت کارایی حذف O_2 -دی در فرایند فتوالکتروکاتالیستی به ترتیب از ۶۵/۹ به ۷۲/۴ درصد و سپس به ۸۳/۱ درصد افزایش یافت.

تأثیر غلظت اولیه بر میزان حذف O_2 -دی در

فرایند الکتروفوتوکاتالیستی

به منظور بررسی تأثیر غلظت اولیه O_2 -دی بر کارایی فرآیند الکتروفوتوکاتالیستی، روند اکسیداسیون O_2 -دی با غلظت‌های اولیه ۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش pH از ۳ به ۷ کارایی حذف افزایش

شکل ۴ الگوی XRD نمونه‌های ZnO و Ni-ZnO را نشان می‌دهد. پیک‌های خروجی در ساختار کریستالی و ترکیب فازهای نمونه‌های سنتز شده نشان می‌دهد که نمونه‌ها با کیفیت خوب کریستال شده‌اند و با پیک‌های مدل استاندارد و رتریت هگزاگونال برای اکسید روی تطابق دارد. قوی‌ترین پیک به دست آمده در موقعیت $34/42^\circ$ است. پیک‌های موجود در موقعیت‌های $31/73^\circ$ ، $34/42^\circ$ ، $36/22^\circ$ ، $47/51^\circ$ و $62/83^\circ$ به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۰۳) اکسید روی است. پیک‌های موجود در موقعیت‌های $26/59^\circ$ ، $37/96^\circ$ و $51/78^\circ$ به ترتیب مربوط به صفحات (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۲۱۱) و مربوط به زیر لایه فلورین تین اکساید می‌باشد.

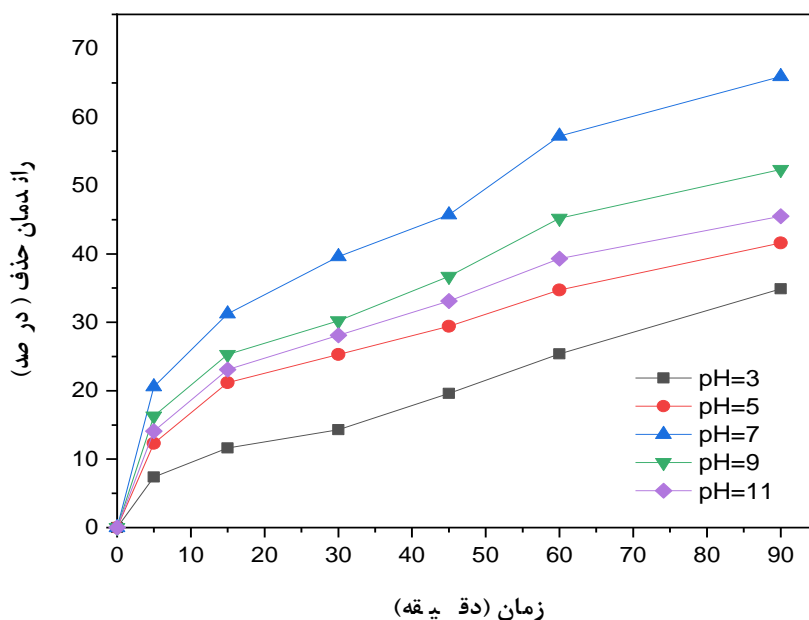
تأثیر pH بر میزان حذف O_2 -دی در فرایند

الکتروفوتوکاتالیستی

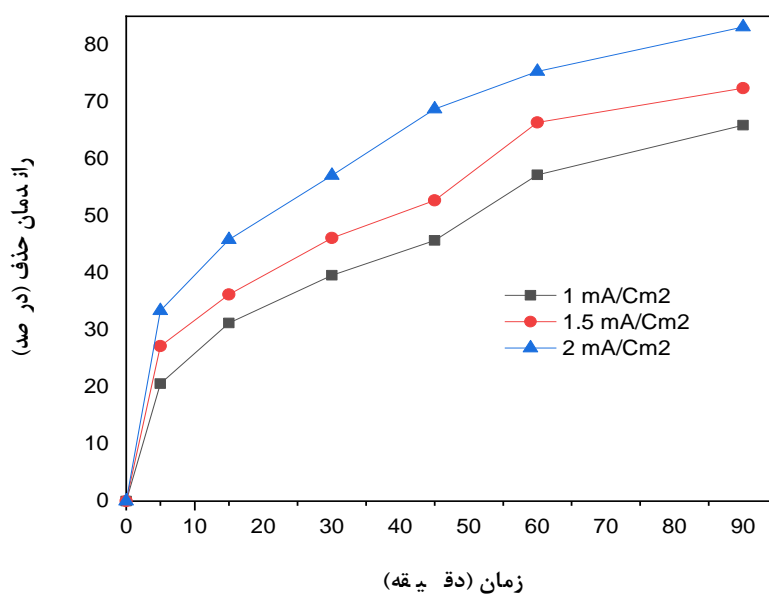
جهت بررسی تأثیر pH، دامنه‌ی در نظر گرفته شده تحت شرایط ثابت سایر عوامل تأثیرگذار، ۳ تا ۱۱ تعیین گردید. همان طوری که در نمودار شماره ۱ مشاهده می‌شود، نتایج نشان داد که با افزایش pH از ۳ به ۷ کارایی حذف افزایش

الکتروفوتوکاتالیستی بیشترین کارایی حذف در کمترین غلظت که برابر با ۱۰ میلی گرم در لیتر بود، مشاهده گردید.

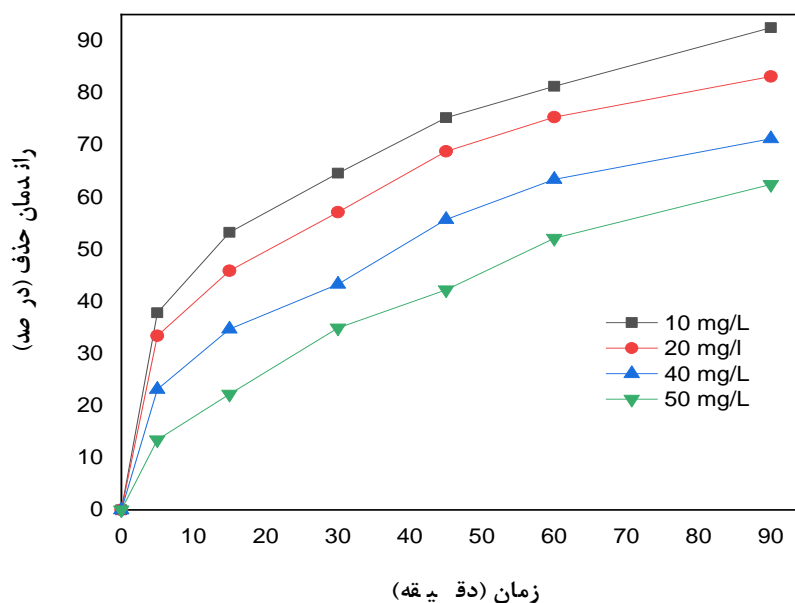
بررسی قرار گرفت (نمودار ۳). نتایج نشان داد که، با افزایش غلظت اولیه ۲و۴-دی از ۱۰ به ۵۰ میلی گرم بر لیتر میزان کارایی حذف ۲و۴-دی کاهش میابد. در فرآیند



نمودار ۱: تأثیر pH بر کارایی حذف ۲و۴-دی در فرایند الکتروفوتوکاتالیستی (شدت جریان = ۱ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، غلظت آلاینده = ۲۰ میلی گرم بر لیتر، سطح فتوالکتروود = ۱۶ سانتی متر مربع)



نمودار ۲: تأثیر جریان الکتریکی بر کارایی حذف ۲و۴-دی در فرایند الکتروفوتوکاتالیستی (pH=7، غلظت آلاینده = ۲۰ میلی گرم بر لیتر، سطح فتوالکتروود = ۱۶ سانتی متر مربع)



نمودار ۳: تأثیر غلظت اولیه ۲ و ۴-دی بر کارایی حذف ۲ و ۴-دی در فرایند الکتروفوتوکاتالیستی (pH=7، شدت جریان = ۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، سطح فتوالکتروود = ۱۶ سانتی متر مربع)

ضریب رگرسیون ۰/۹۴۳۶ از سینتیک درجه ۱ پیروی می‌کند

تأثیر زمان تماس بر میزان حذف ۲ و ۴-دی در فرایند الکتروفوتوکاتالیستی

حذف ۲ و ۴-دی توسط فرایند الکتروفوتوکاتالیستی در زمان‌های ۰ تا ۹۰ دقیقه مورد بررسی قرار گرفت (نمودار ۵). نتایج نشان داد که، با افزایش زمان تماس کارایی حذف افزایش یافته است و در ۹۰ دقیقه به بالاترین حد خود رسیده است.

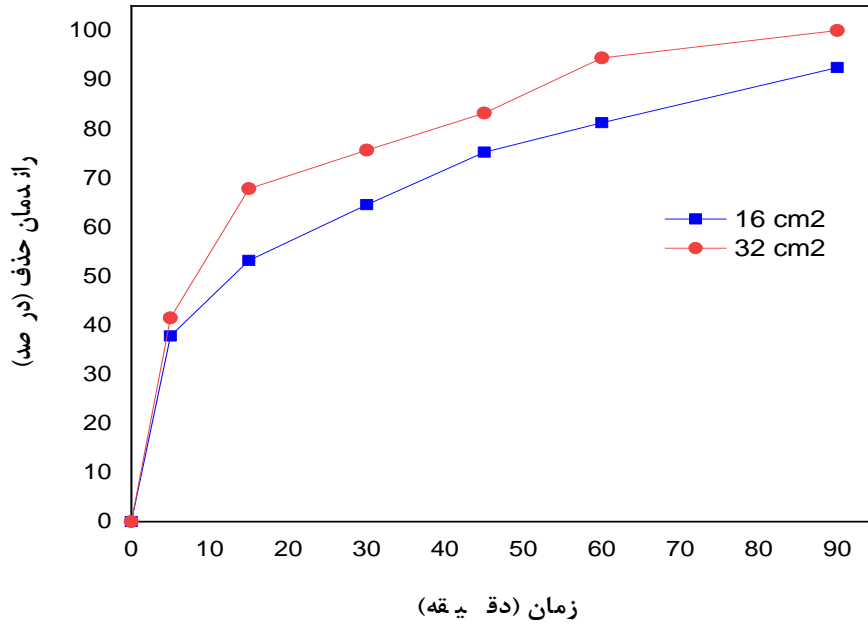
تحت شرایط بهینه به دست آمده برای فرایند الکتروفوتوکاتالیستی نمونه برداری و آزمایش TOC انجام شد (نمودار ۷). میزان TOC در شرایط بهینه بعد از گذشت ۹۰ دقیقه از زمان واکنش ۷۹/۵ درصد کاهش یافت.

تأثیر سطح فتوالکتروود بر میزان حذف ۲ و ۴-دی در فرایند الکتروفوتوکاتالیستی

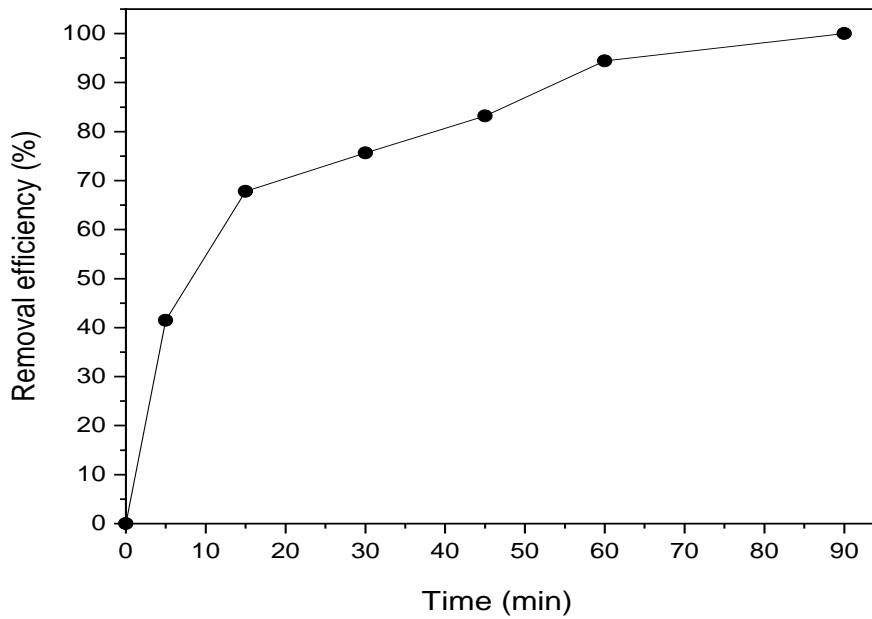
برای مشخص کردن سطح فتوالکتروود در حذف ۲ و ۴-دی، سطح‌های ۱۶ و ۳۲ سانتی متر مربع مورد بررسی قرار گرفت. همان‌طور که در نمودار ۴ مشاهده می‌شود، بیشترین کارایی حذف ۲ و ۴-دی در سطح فتوالکتروود، ۳۲ سانتی متر مربع حاصل گردیده است. نتایج سینتیک و میزان معدنی‌سازی ۲ و ۴-دی در فرایند الکتروفوتوکاتالیست

منحنی‌های مربوط به مدل‌های سینتیکی درجه صفر، درجه اول و درجه دوم حذف ۲ و ۴-دی به وسیله فرایند الکتروفوتوکاتالیستی در شرایط بهینه در نمودار ۶ نمایش داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود واکنش با

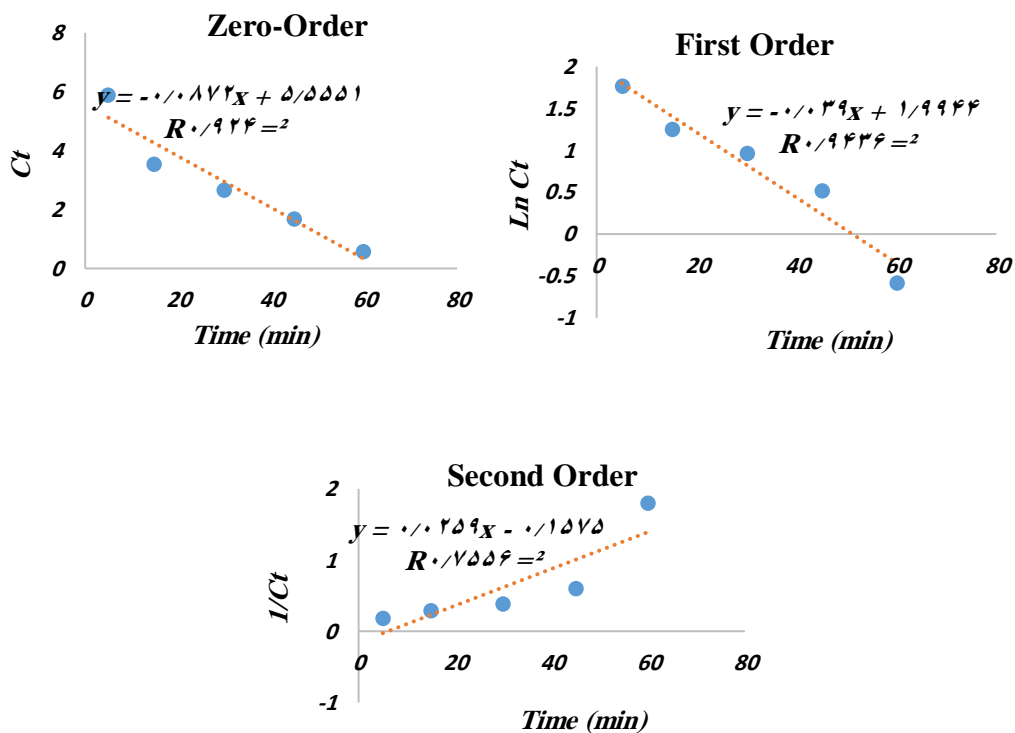
کاربرد نانوکامپوزیت اکسید روی- داپ شده با فلز نیکل در حذف سم...



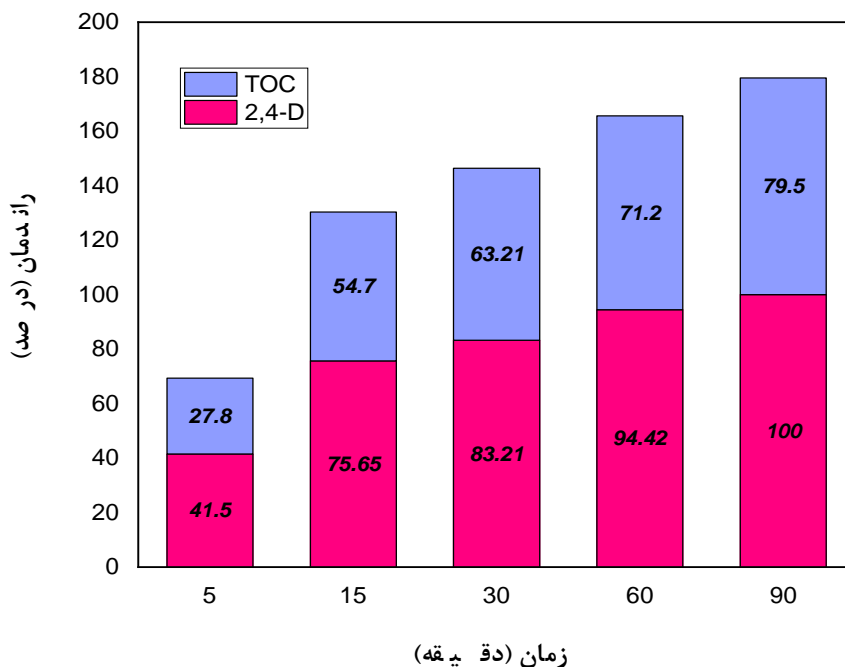
نمودار ۴: تأثیر سطح فتوالکترود بر کارایی حذف Cr^{6+} و Cr^{3+} در فرایند الکتروفوتوکاتالیستی ($pH=7$ ، شدت جریان = ۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، غلظت آلاینده = ۱۰ میلی گرم بر لیتر)



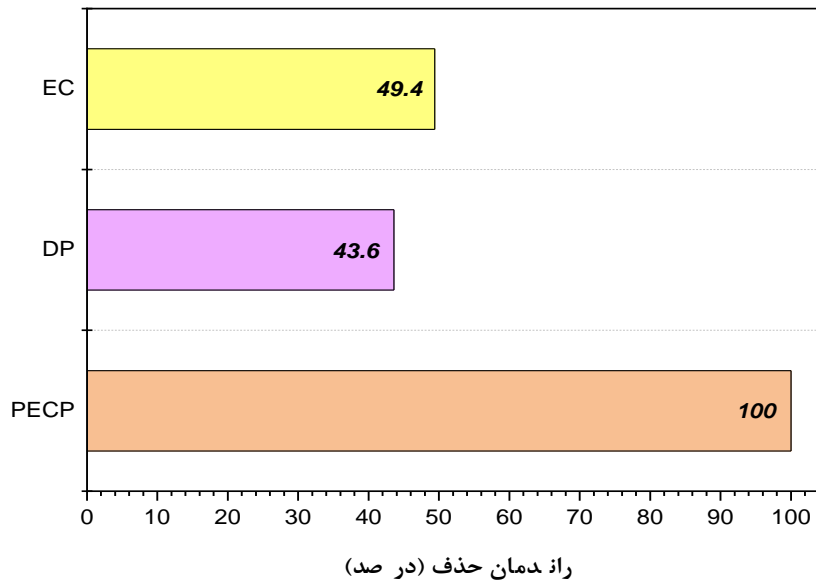
نمودار ۵: تأثیر زمان تماس بر کارایی حذف Cr^{6+} و Cr^{3+} در فرایند الکتروفوتوکاتالیستی ($pH=7$ ، شدت جریان = ۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، غلظت آلاینده = ۱۰ میلی گرم بر لیتر، سطح فتوالکترود = ۳۲ سانتی متر مربع)



نمودار ۶: بررسی مدل سینتیکی درجه صفر، درجه اول و درجه دوم در فرایند فتوالکتروکاتالیستی (pH=7، شدت جریان= ۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، غلظت آلاینده= ۱۰ میلی گرم بر لیتر، سطح فتوالکترود= ۳۲ سانتی متر مربع)



نمودار ۷: نتایج میزان معدنی سازی ۲ و ۴-دی با استفاده از فرایند فتوالکتروکاتالیست (pH=7، شدت جریان= ۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، غلظت آلاینده= ۱۰ میلی گرم بر لیتر، سطح فتوالکترود= ۳۲ سانتی متر مربع)



نمودار ۸: مقایسه عملکرد سیستم در آرایش‌های مختلف از پارامترهای مورد استفاده در شرایط بهینه ($\text{pH}=7$ ، شدت جریان = ۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع، غلظت آلاینده = ۱۰ میلی گرم بر لیتر، سطح فتوالکتروود = ۳۲ سانتی متر مربع، زمان = ۹۰ دقیقه)

بحث

تأثیر pH بر میزان حذف ۴و۲-دی در فرایند

الکتروفوتوکاتالیستی

pH محیط یکی از عوامل مؤثر بر سرعت واکنش‌های شیمیایی می‌باشد. بیشترین کارایی حذف ۴و۲-دی در فرایند الکتروفوتوکاتالیستی در pH برابر ۷ حاصل گردید (نمودار ۱). با تغییرات pH محیط، نوع و تعداد رادیکال‌های تولیدی در فرایند اکسیداسیون پیشرفته تغییر می‌یابد که می‌توان گفت نوع و تعداد رادیکال‌های تولیدی مهم‌ترین علت تأثیر تغییرات pH محیط بر تجزیه ترکیبات آلی در فرایندهای اکسیداسیون می‌باشد^{۳۳،۳۴}. با توجه به نتایج این مطالعه، با افزایش pH، کارایی حذف ۴و۲-دی کاهش می‌یابد. کاهش کارایی ممکن است به علت رادیکال خواری رادیکال هیدروکسیل در pH بالا باشد (رابطه ۱)^{۳۴}. به عبارت دیگر، در مقادیر بالاتر pH، وجود مقادیر زیاد رادیکال‌های OH^\cdot سبب واکنش رادیکال-

نتایج مقایسه فرایندهای مختلف بر کارایی

حذف ۴و۲-دی

پس از مشخص شدن شرایط بهینه سیستم، به منظور ارزیابی سیستم در حالات مختلف فتولیز (DP)، الکترولیز (EC) و فرایند الکتروفوتوکاتالیست (PECP) در شرایط بهینه، آزمایشاتی انجام و عملکرد سیستم در هر حالت مورد بررسی و مقایسه قرار گرفت. مقایسه تغییرات کارایی سیستم نیز در نمودار ۸ نشان داده شده است. مروری بر نمودار ۸ نشان می‌دهد که فاکتورهای مؤثر بر فرایند به‌تنهایی در حذف ۴و۲-دی دارای تأثیر می‌باشند، ولی میزان اثر آن‌ها به مراتب پایین‌تر از کاربرد تلفیقی آن‌ها می‌باشد. به نحوی که می‌توان ادعا نمود فاکتورهای مذکور دارای اثر هم افزایی در حذف ۴و۲-دی می‌باشند. به عبارتی استفاده از هر کدام از آن‌ها به‌تنهایی و یا حتی دو به دو دارای کارایی به مراتب کمتری نسبت به حالت تلفیقی و کاربرد هم‌زمان هر سه عامل می‌باشند.

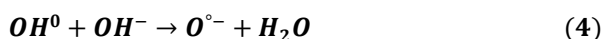
تأثیر غلظت اولیه بر میزان حذف ۴و۲-دی در فرایند الکتروفوتوکاتالیستی

بررسی تغییرات غلظت اولیه ۴و۲-دی نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده، میزان کارایی حذف کاهش می‌یابد. در غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر ۴و۲-دی در ۹۰ دقیقه به کارایی ۹۲/۴ می‌رسد در حالی که در غلظت ۵۰ میلی‌گرم بر لیتر ۴و۲-دی به کارایی حذف ۶۲/۴ درصد به‌دست آمد (نمودار ۳). افزایش غلظت آلاینده، سبب تشکیل محصولات واسطه می‌شود که این محصولات واسطه تولید شده موجب افزایش جذب اشعه UV و همچنین اشغال سایت‌های فعال کاتالیست می‌شوند و متعاقباً رادیکال‌های آزاد سایت در دسترس جهت واکنش آلاینده، کاهش می‌یابد^{۴۱، ۴۲}. دلیل دیگر کاهش کارایی حذف با افزایش غلظت، تولید تعداد مشخصی از رادیکال‌ها در محیط با تابش ثابت UV می‌باشد. این تعداد رادیکال تولیدی، قادر به جذب و حذف مقدار مشخصی از مولکول‌های ماده آلی است^{۴۳، ۴۴}. به این ترتیب، با افزایش غلظت اولیه آلاینده، مقدار رادیکال‌های موجود در محیط برای حذف مولکول‌های اضافی، کافی نبوده و تمامی رادیکال‌های موجود در اکسیداسیون مواد آلی مصرف شده^{۴۵} و در نتیجه بازده حذف مواد آلی کاهش می‌یابد. در مطالعه‌ی دیگری که توسط Balakrishnan و همکاران بر روی حذف فتوکاتالیستی ۴و۲-دی با استفاده از کاتالیست TiO₂/chitosan انجام شد نشان دادند که با افزایش غلظت اولیه ۴و۲-دی از ۲۵ به ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر، بازده تخریب از ۹۶/۲ به ۶۲/۳ درصد کاهش می‌یابد^{۴۶}.

تأثیر سطح فتوالکتروود بر میزان حذف ۴و۲-دی در فرایند الکتروفوتوکاتالیستی

بررسی تغییرات سطح فتوالکتروود نشان داد که با افزایش سطح فتوالکتروود، میزان کارایی حذف افزایش می‌یابد. این امر به دلیل افزایش جفت الکترون - حفره ایجاد شده با سطح

رادیکال شده و سپس منجر به غیرفعال شدن متعاقب رادیکال‌های OH⁻ می‌گردد^{۳۵}.



حسینی و همکاران پژوهشی را در رابطه با کارایی فرایند الکتروفوتوکاتالیستی در حذف آفلوکسازین از محیط‌های آبی انجام دادند. نتایج حاکی از افزایش کارایی حذف در pH خنثی می‌باشد. همچنین مطالعه‌ای که توسط Bian و همکاران با موضوع حذف ۴و۲-دی بوسیله فرایند فتوکاتالیستی انجام دادند، به این نتیجه دست یافتند که در pH خنثی کارایی حذف بیشتر می‌باشد^{۳۶، ۳۷}.

تأثیر شدت جریان الکتریکی بر میزان حذف ۴و۲-دی در فرایند الکتروفوتوکاتالیستی

کارایی حذف ۴و۲-دی در فرایند الکتروفوتوکاتالیستی با افزایش شدت جریان الکتریکی، افزایش می‌یابد. در شدت جریان ۲ میلی‌آمپر بر سانتی متر مربع کارایی حذف به بالاترین حد خود می‌رسد (نمودار ۲). افزایش شدت جریان سبب افزایش تولید جفت الکترون - حفره ایجاد شده می‌شود که این خود سبب افزایش تولید رادیکال هیدروکسیل شده، در نتیجه کارایی حذف افزایش می‌یابد^{۳۸، ۳۹}. در مطالعه‌ای که توسط حسینی و همکاران بر روی حذف سیپروفلوکسازین توسط فرایند الکتروفوتوکاتالیستی انجام گرفت نشان دادند که با افزایش شدت جریان الکتریکی از ۷۴/۰۲ به ۱/۸۷ میلی‌آمپر بر سانتی متر مربع کارایی از ۰/۶۲۵ به ۹۵/۵۵ درصد افزایش می‌یابد^{۲۸}. در مطالعه‌ای که توسط Xiao و همکاران بر روی حذف بیس فنل آ توسط فرایند الکتروفوتوکاتالیستی انجام گرفت، اظهار داشتند که از طریق افزایش جریان اعمال شده، حذف بیس فنل آ در روند فرایند الکتروفوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد^{۴۰}.

واکنش‌های شیمیایی، عوامل مؤثر بر سرعت این واکنش‌ها و چگونگی انجام آن‌ها می‌پردازد. سرعت واکنش کمی تجربی بوده و با اندازه‌گیری سرعت مصرف واکنش دهنده‌ها، سرعت تولید فرآورده‌ها، اندازه‌گیری ویژگی‌های کمی و کیفی واکنش دهنده‌ها یا فرآورده‌ها مانند تغییر جرم، حجم، غلظت و رنگ و با توجه به شرایط لازم برای انجام واکنش به‌ویژه دما و فشار، می‌توان سرعت واکنش را به‌دست آورد^{۵۰}. در مطالعه انجام شده بر روی حذف ۲و۴-دی در فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوکاتالیست $TiO_2/graphene\ oxide\ based$ molecularly imprinted polymer (SGOTNT@MIP) حضور نور خورشید نشان دادند که فرآیند با ثابت سرعت 0.41 min^{-1} از واکنش درجه یک پیروی می‌کند^{۵۱}.

تحت شرایط بهینه به‌دست‌آمده برای فرآیند الکتروفوتوکاتالیستی، نمونه‌برداری و آزمایش TOC انجام شد. میزان TOC در شرایط بهینه بعد از گذشت ۹۰ دقیقه از زمان واکنش، ۷۹/۵ درصد کاهش یافت. در واقع کربن موجود در ۲و۴-دی در اوایل واکنش علی‌رغم کاهش میزان ۲و۴-دی با توجه به فعل و انفعالات شیمیایی، به صورت یک ترکیب آلی دیگر حاوی کربن در می‌آید. اما با ادامه واکنش رادیکال‌های تولیدی در فرایند با کاهش غلظت ۲و۴-دی اولیه، به محصولات واسطه حمله کرده، آن‌ها را نیز تجزیه، و به محصولات آلی ساده تر و یا در نهایت به آب و دی اکسید کربن تبدیل می‌نمایند^{۵۲، ۵۳}.

نتایج مقایسه فرایندهای مختلف بر کارایی حذف ۲و۴-دی

فاکتورهای مؤثر بر فرایند به تنهایی در حذف ۲و۴-دی دارای تاثیر می‌باشند، ولی میزان اثر آن‌ها به مراتب پایین‌تر از کاربرد تلفیقی آن‌ها می‌باشد. به‌نحوی که می‌توان ادعا نمود فاکتورهای مذکور دارای اثر هم‌افزایی در حذف ۲و۴-دی می‌باشند. به‌عبارتی استفاده از هرکدام از آن‌ها به تنهایی و یا حتی دو به دو دارای کارایی به مراتب کمتری نسبت به حالت

فتوالکتروود در دسترس برای جذب نور و در نهایت تولید بیشتر رادیکال هیدروکسل می‌باشد. افزایش در جذب نور سبب افزایش تولید جفت الکترون حفره‌ها شده، که به دنبال آن تجزیه مواد آلاینده را افزایش می‌دهد (۲۰۶). در مطالعه‌ای که Xin و همکاران در حذف فنل با استفاده از فرآیند فتوالکتروکاتالیستی انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش سطح فتوالکتروود از ۱ به ۲ سانتی متر مربع، میزان حذف از ۶۰ درصد به ۹۰ درصد افزایش می‌یابد^{۴۷}.

تأثیر زمان تماس بر میزان حذف ۲و۴-دی در

فرایند الکتروفوتوکاتالیستی

زمان تماس، یکی از متغیرهای مؤثر و تأثیرگذار در افزایش عملکرد سیستم‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد. نتایج نشان داد که، با افزایش زمان تماس، کارایی حذف ۲و۴-دی افزایش می‌یابد (نمودار ۵). افزایش زمان تماس منجر به تماس بیشتر بین ماده آلاینده و عامل تصفیه‌کننده شده و کارایی نهایی را افزایش می‌دهد. با افزایش زمان تماس، روند واکنش‌های اکسایش-کاهش و تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل ادامه داشته و رادیکال‌های آزاد تولید شده، صرف تجزیه آلاینده و ترکیبات واسطه و میانی حاصله می‌شود^{۴۸}. در مطالعه‌ای که توسط Ebrahimi و همکاران بر روی حذف ۲و۴-دی توسط فرآیند فتوکاتالیستی با نانوکامپوزیت Mn-doped ZnO/Graphene انجام گرفت، نتایج نشان دهنده افزایش کارایی با افزایش زمان تماس می‌باشد. زمان ۱۲۰ دقیقه را به عنوان زمان بهینه گزارش کردند^{۴۹}.

نتایج سینتیک و میزان معدنی‌سازی ۲و۴-دی

در فرآیند الکتروفوتوکاتالیست

نتایج این مرحله نشان می‌دهد که سرعت کاهش غلظت ۲و۴-دی از واکنش درجه یک پیروی می‌کند. سینتیک شیمیایی یکی از شاخه‌های علوم شیمی می‌باشد که به مطالعه سرعت

بررسی قرار گرفت. همچنین اثر پارامترهای بهره برداری شامل pH، میزان جریان الکتریکی، غلظت ۲-۴ دی، سطح الکتروود و زمان واکنش مورد بررسی قرار گرفت. نتایج آزمایشات حذف ۲-۴ دی نشان داد که در غلظت‌های پایین‌تر آلاینده و در pH برابر ۷، سطح الکتروود ۳۲ سانتی متر مربع و شدت جریان برابر ۲ میلی آمپر بر سانتی متر مربع و حداکثر زمان تماس، سیستم دارای بیشترین کارایی می‌باشد. فرآیند الکتروفوتوکاتالیست جهت تصفیه پساب حاوی ۲-۴ دی در شرایط بهینه دارای کارایی حدود ۱۰۰ درصد می‌باشد. مطالعه سینتیکی سیستم نیز نشان داد که فرایند از واکنش درجه اول پیروی می‌نماید. میزان TOC در شرایط بهینه ۷۹/۵ درصد کاهش یافت. حالات مختلف فتولیز (DP)، الکترولیز (EC) و فرآیند الکتروفوتوکاتالیست (PECP) به تنهایی در حذف ۲-۴ دی دارای تاثیر می‌باشند، ولی میزان اثر آن‌ها به مراتب پایین‌تر از کاربرد تلفیقی آن‌ها است. به‌طور کلی نتایج نشان داد، این فرآیند الکتروفوتوکاتالیستی را می‌توان به‌عنوان یک روش مناسب برای حذف ۲-۴ دی در محیط آبی در نظر گرفت.

سپاسگزاری

بدین وسیله از حمایت‌های مالی و معنوی دانشگاه علوم پزشکی ایران برای انجام طرح تحقیقاتی با کد ۱۶۶۱۰ تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

References

- Fadaei A, Deghani MH, Nasseri S, et al. Organophosphorous pesticides in surface water of Iran. *Bull Environ Contam Toxicol* 2012;88(6): 867-9.
- Mijin D, Savić M, Snežana P, et al. A study of the photocatalytic degradation of metamitron in ZnO water suspensions. *Desalination* 2009;249(1): 286-92.
- Bazrafshan E, KORD MF, Faridi H, et al. Removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) from aqueous environments using single-walled carbon nanotubes. *Health Scope* 2013;2(1): 39-46 [In Persian].
- Trivedi NS, Kharkar RA, Mandavgane S, editors. Utilization of Biomass Char for Removal of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic Acid: a Study Using Cotton Plant Char. *International Conference on Separation Technologies*; 2016; India.
- Retzinger Jr EJ, Mallory-Smith C. Classification of herbicides by site of action for weed resistance management strategies. *Weed Technol* 1997: 384-93.
- Wang JZ, Zhong C, Wexler D, et al. Graphene-Encapsulated Fe₃O₄ Nanoparticles with 3D Laminated

تلفیقی و کاربرد هم‌زمان هر سه عامل می‌باشند. وقتی چندین فرآیند باهم به‌کار گرفته می‌شود، تولید رادیکال هیدروکسیل نسبت به هر فرآیند به تنهایی افزایش می‌یابد و سبب افزایش کارایی حذف می‌گردد^{۵۵، ۵۶}. فرایند الکتروفوتوکاتالیست با استفاده از اختلاف پتانسیل ایجاد شده بین آند و کاتد، سبب افزایش طول عمر جفت الکترون-حفره می‌گردد. در این حالت، امکان باز ترکیب شدن آن‌ها به حداقل می‌رسد و در نهایت موجب افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود. به این ترتیب تولید رادیکال‌های اکسید کننده با پتانسیل اکسیداسیون و احیای بالا مانند رادیکال هیدروکسیل و سایر رادیکال‌ها و سوپراکسیدها افزایش یافته و موجب بهبود کارایی سیستم می‌شود^{۱۴}. تاوفانگ و همکاران در مطالعه‌ای که بر روی حذف فتوالکتروکاتالیستی دیپترکس با استفاده از الکتروود TiO₂/Ni انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که میزان تخریب دیپترکس با استفاده از فرایندهای فتوکاتالیست، الکتروکاتالیست و الکتروفوتوکاتالیست پس از ۱۲۰ دقیقه واکنش به ترتیب ۴۲/۹، ۳۰/۳ و ۸۲/۶ درصد در حضور نور UV است^{۵۶}.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق کارایی روش الکتروفوتوکاتالیست در حضور نور UV-A و فتوالکتروود Ni-ZnO تثبیت شده بر سطح فلورین تین اکساید (FTO) در حذف ۲-۴ دی از محیط‌های آبی مورد

- Structure as Superior Anode in Lithium Ion Batteries. *Chem Eur J* 2011;17(2): 661-7.
7. Olmez-Hanci T, Arslan-Alaton I, Genc B. Bisphenol A treatment by the hot persulfate process: Oxidation products and acute toxicity. *J Hazard Mater* 2013;263, Part 2: 283-90.
 8. Loomis D, Guyton K, Grosse Y, et al. Carcinogenicity of lindane, DDT, and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. *Lancet Oncol* 2015;16(8): 891.
 9. Brillas E, Calpe JC, Casado J. Mineralization of 2, 4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Res* 2000;34(8): 2253-62.
 10. Souza F, Saéz C, Lanza MR, et al. Removal of pesticide 2, 4-D by conductive-diamond photoelectrochemical oxidation. *Appl Catal B* 2016;180: 733-9.
 11. Lee SC, Hasan N, Lintang HO, et al., editors. Photocatalytic removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide on copper oxide/titanium dioxide prepared by co-precipitation method. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering; 2016: IOP Publishing.
 12. Rezaei R, Mohseni M. Impact of pH on the kinetics of photocatalytic oxidation of 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid in a fluidized bed photocatalytic reactor. *Appl Catal B* 2017;205: 302-9.
 13. Navarro P, Gabaldón JA, Gómez-López VM. Degradation of an azo dye by a fast and innovative pulsed light/H₂O₂ advanced oxidation process. *Dyes and Pigment* 2017;136: 887-92.
 14. Kołodziejczak-Radzimska A, Jesionowski T. Zinc oxide—from synthesis to application: a review. *Mater* 2014;7(4): 2833-81.
 15. Zhang X, Qin J, Xue Y, et al. Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods. *Sci Report* 2014;4: 4596.
 16. Nejati-Moghadam L, Esmaeili Bafghi-Karimabad A, Salavati-Niasari M, Safardoust H. Synthesis and characterization of SnO₂ nanostructures prepared by a facile precipitation method. *Journal of Nanostruct* 2015;5(1): 47-53.
 17. Schneider J, Matsuoka M, Takeuchi M, et al. Understanding TiO₂ photocatalysis: mechanisms and materials. *Chem Rev* 2014;114(19): 9919-86.
 18. Kim TW, Choi K-S. Nanoporous BiVO₄ photoanodes with dual-layer oxygen evolution catalysts for solar water splitting. *Science* 2014;343(6174): 990-4.
 19. Li C, Chen G, Sun J, et al. Doping effect of phosphate in Bi₂WO₆ and universal improved photocatalytic activity for removing various pollutants in water. *Appl Catal B* 2016;188: 39-47.
 20. Senthilraja A, Subash B, Krishnakumar B, et al. Novel Sr-Au-ZnO: synthesis, characterization and photocatalytic activity. *Superlattices Microstruct* 2014;75: 701-15.
 21. Pudukudy M, Hetieqa A, Yaakob Z. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of annealing dependent quasi spherical and capsule like ZnO nanostructures. *Appl Surf Sci* 2014;319: 221-9.
 22. Vayssieres L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions. *Adv Mater* 2003;15(5): 464-6.
 23. Kashi G, Hydarian N. Optimization Electrophotocatalytic Removal of Sulfanilamide From Aqueous Water by Taguchi Model. *Bio Chem Res* 2014;2015: 86-98.
 24. Pramod N, Pandey S. Influence of Sb doping on the structural, optical, electrical and acetone sensing properties of In₂O₃ thin films. *Ceram Int* 2014;40(2): 3461-8.
 25. Ashokkumar M, Muthukumaran S. Effect of Ni doping on electrical, photoluminescence and magnetic behavior of Cu doped ZnO nanoparticles. *Journal Lumin* 2015;162: 97-103.
 26. Saharan P, Chaudhary GR, Lata S, et al. Ultra fast and effective treatment of dyes from water with the synergistic effect of Ni doped ZnO nanoparticles and ultrasonication. *Ultrason Sonochem* 2015;22: 317-25.
 27. Pandiyan R, Delegan N, Dirany A, et al. Probing the electronic surface properties and bandgap narrowing of in situ N, W, and (W, N) doped magnetron-sputtered TiO₂ films intended for electro-photocatalytic applications. *J Phys Chem C* 2015;120(1): 631-8.
 28. Hosseini M, Esrafil A, Farzadkia M, et al. Degradation of ciprofloxacin antibiotic using photo-electrocatalyst process of Ni-doped ZnO deposited by RF sputtering on FTO as an anode electrode from aquatic environments: Synthesis, kinetics, and ecotoxicity study. *Microchem J* 2020;154: 104663.
 29. Asgari G, Chavoshani A, Seid-Mohammadi A, Rahmani A. Removal of Pentachlorophenol Using Microwave Assisted Persulfate from Synthetic Wastewater. *J Water Wastewater* 2013;25(3): 29-37 [In Persian].
 30. Guo Y, Zhou J, Lou X, et al. Enhanced degradation of Tetrabromobisphenol A in water by a UV/base/persulfate system: Kinetics and intermediates. *Chem Eng J* 2014;254: 538-44.
 31. Yegane Badi M, Dehghanifard E. Study of the Efficiency of Non-Homogeneous Catalytic Ozonation Process using a Catalyst of Magnetic Nanoparticles of Iron Oxide Doped with Silica and Titanium Dioxide in Removal of Metronidazole from Synthetic Wastewater. *J Environ Health Sci* 2018;5(4): 323-36 [In Persian].
 32. Movahedyan H, Mohammadi AS, Assadi A. Comparison of different advanced oxidation processes degrading p-chlorophenol in aqueous solution. *J Environ Health Sci* 2009;6(3): 153-60.

33. Shiyong Y, Ping W, Xin Y, et al. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater microwave-activated persulfate oxidation. *J Environ Sci* 2009;21(9): 1175-80.
34. Huang K-C, Couttenye RA, Hoag GE. Kinetics of heat-assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE). *Chemosphere* 2002;49(4): 413-20.
35. Norzaee S, Djahed B, Khaksefidi R, Mostafapour FK. Photocatalytic degradation of aniline in water using CuO nanoparticles. *J Water Supply Res T* 2017;66(3): 178-85.
36. Hosseini M, Esrafil A, Farzadkia M, et al. Application of Ni-doped ZnO deposited by RF magnetron sputtering technique on FTO as a photoanode in Photo-Electrocatalysis process of Ofloxacin degradation: synthesis, kinetics, and ecotoxicity study. *Int J Environ Anal Chem* 2020: 1-17.
37. 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. *Mater* 2013;6(4): 1530-42.
38. Ranjit PJD, Palanivelu K, Lee C-S. Degradation of 2, 4-dichlorophenol in aqueous solution by sono-Fenton method. *Korean J Chem Eng* 2008;25(1): 112-7.
39. Ghosh D, Solanki H, Purkait M. Removal of Fe (II) from tap water by electrocoagulation technique. *J Hazard Mater* 2008;155(1-2): 135-43.
40. Xiao K, Liang H, Chen S, et al. Enhanced photoelectrocatalytic degradation of bisphenol A and simultaneous production of hydrogen peroxide in saline wastewater treatment. *Chemosphere* 2019;222: 141-8.
41. Ahmadifard T, Heydari R, Tarrahi MJ, Khorramabadi GS. Photocatalytic Degradation of Diazinon in Aqueous Solutions Using Immobilized MgO Nanoparticles on Concrete. *Int J Chem React Eng* 2019;17(9): 1-10.
42. Liu X, Zhou Z, Jing G, Fang J. Catalytic ozonation of Acid Red B in aqueous solution over a Fe-Cu-O catalyst. *Sep Purif Technol* 2013;115: 129-35.
43. Daneshvar N, A.O.b., Djafarzadeh N. Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters. *J Hazard Mater* 2006: 116-22.
44. Mollah SP, Patil M. Treatment of orange II azo-dye by electrocoagulation (EC) technique in a continuous flow cell using sacrificial iron electrodes. *J Hazard Mater* 2004;109: 165-71.
45. M. Panizza GC. Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol Part 2. Bulk electrolysis experiments. *Electrochim* 2004;49: 3221-6.
46. Balakrishnan A, Sowmya A, Gopalram K. Immobilized TiO₂/chitosan beads for photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid. *Int J Bio Macromol* 2020.
47. Xin Y, Gao M, Wang Y, Ma D. Photoelectrocatalytic degradation of 4-nonylphenol in water with WO₃/TiO₂ nanotube array photoelectrodes. *Chem Eng J* 2014;242: 162-9.
48. Lin H, Wu J, Zhang H. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe³⁺/peroxydisulfate process. *Sep Purif Technol* 2013;117: 18-23.
49. 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. *J Inorg Organomet Polym Mater* 2020;30(3): 923-34.
50. Sharma J, Mishra, IM, Dionysiou, Dionysios D, Kumar, Vineet. Oxidative removal of Bisphenol A by UV-C/peroxymonosulfate (PMS): Kinetics, influence of co-existing chemicals and degradation pathway. *Chem Eng J* 2015;276: 193-204.
51. Anirudhan T, Anju SM. Synthesis and evaluation of TiO₂ nanotubes/silylated graphene oxide-based molecularly imprinted polymer for the selective adsorption and subsequent photocatalytic degradation of 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid. *J Environ Chem Eng* 2019;7(5): 103355.
52. Subagio DP, Srinivasan M, Lim M, Lim T-T. Photocatalytic degradation of bisphenol-A by nitrogen-doped TiO₂ hollow sphere in a vis-LED photoreactor. *Appl Catal B* 2010;95(3-4): 414-22.
53. Kohzadi O, Reshadi P, Jamshidi N. Comparing the performance of advanced photochemical oxidation technologies for the removal of phenol and bisphenol A from aqueous solutions. National Conference of wastewater and solid waste management in the oil and energy industries 2012.
54. Yi H, Yan M, Huang D, et al. Synergistic effect of artificial enzyme and 2D nano-structured Bi₂WO₆ for eco-friendly and efficient biomimetic photocatalysis. *Appl Catal B* 2019;250: 52-62.
55. Zhao X, Pan D, Chen X, et al. g-C₃N₄ photoanode for photoelectrocatalytic synergistic pollutant degradation and hydrogen evolution. *Appl Surf Sci* 2019;467: 658-65.
56. Fang T, Yang C, Liao L. Photoelectrocatalytic degradation of high COD dipterex pesticide by using TiO₂/Ni photo electrode. *J Environ Sci* 2012;24(6): 1149-56.

Application of Ni-Doped ZnO Nanoparticles for the removal of 2,4-D Pesticide from aqueous Environment by Electro-photo catalytic Process

Hassan Pourmoslemi^{1,2}, Mahdi Farzadkia^{1,2}, Roshanak Rezaei^{1,2}, Mojtaba yegane^{1,2}, Mahdi Hoseini^{1,2}, Mitra Gholami^{1,2*}

¹ Research Center for Environmental Health Technology, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

² Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran.

Email: gholamim@iums.ac.ir

Received;; Accepted:

ABSTRACT

Background and objective: Increasing use of pesticides along with an inadequate discharging of agricultural effluents has polluted water resources and severely affected the environment. 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) is one of the herbicides which is widely used all over the world. The aim of this study was to evaluate the efficiency of an electro-photo catalytic process for the removal of the 2,4-D from aqueous media. In this regard, Zn-doped Ni anode was stabilized on FTO surface by sputtering method.

Materials and methods: In the present study, the effects of different variables on the efficiency of the electro-photo catalytic process such as pH (3, 5, 7, 9, and 11), electricity current (1-2 mA/cm²), electrode surface area (16-32 cm²), initial concentration of 2,4-D (10-50 mg/L) and retention time (0-90 min) were investigated in a batch model and on a laboratory scale. Besides, mineralization and kinetics of the process under the optimal conditions were studied. The residual concentration of 2,4-D was measured by HPLC at 283 nm.

Results: The results showed that the highest removal efficiency of 2,4-D was obtained under the following conditions: pH=7, electricity current=2 mA/cm², electrode surface area=32 cm², initial concentration=10 mg/L and retention time=90 min. Under the optimal conditions, the maximum removal efficiency (i.e., 100%) and TOC of 79.5% were achieved. In addition, the kinetic studies revealed that the current process followed the first-kinetic-order model.

Conclusion: According to the obtained results, the applied electro-photo catalytic process can be considered as a suitable method for the removal of 2,4-D in aqueous solutions.

Keywords: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid, Electro-photo catalytic process, UV light.