



Imam Khomeini International University
Vol. 7, No. 4, Winter 2022



نشریه مهندسی منابع معدنی
Journal of Mineral Resources Engineering
(JMRE)

Research Paper

Preparation and Characterization of Clinoptilolite Impregnated with Titanium Dioxide Nanoparticles to Remove Agricultural Pesticides

Mehrjoo E.¹, Rahmani F.^{2*}, Akbari Sene R.²

1- B.Sc Student, Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran
2- Assistant Professor, Dept. of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, Sanandaj, Iran

Received: 20 Sep. 2021

Accepted: 02 Feb. 2022

Abstract: Removal of bentazone herbicide through photodegradation process using nanostructured TiO₂/Clinoptilolite composite was studied to investigate the potential of clinoptilolite natural support and the effect of the loaded TiO₂ content on the process efficiency. For this purpose, TiO₂/Clinoptilolite photocatalysts containing different amounts of titania (10, 20, 30, 40 wt.%) were synthesized using a simple and inexpensive wet impregnation method and characterized by XRD, FESEM, EDX, BET, PL, and UV-vis analyses. The characterization results confirmed the successful synthesis of nanocomposite samples and showed that the use of zeolitic support, reducing the recombination rate of electron-hole pairs, improves the dispersion of titania nanoparticles and reduces the accumulation of these particles. The performance results showed that by increasing the TiO₂ loading up to 30 wt.%, the removal efficiency of bentazone increases, which is due to the greater number of available active sites. By further increasing the amount of TiO₂ loading, the percentage of photocatalytic removal decreases because of the increment in the number of agglomerations on the catalyst surface and the decrement in the adsorption capacity. Also, the kinetic studies show a higher rate of bentazone degradation over the sample containing 30 wt.% of titania and the results follow the first-order kinetic reaction. In order to ensure the efficiency of the selected photocatalyst in the removal of other agricultural pesticides, its efficiency in the photocatalytic removal of paraquat herbicide was also evaluated, which showed good performance. Thus, it can be concluded that the immobilization of the optimal amount of titania on clinoptilolite, in addition to better and easier separation, leads to improved optical and structural properties, and ultimately increased photocatalytic performance.

Keywords: Photodegradation, Bentazone, Paraquat, Clinoptilolite, Kinetic studies.

How to cite this article

Mehrjoo, E., Rahmani, F., and Akbari Sene, R. (2022). "Preparation and characterization of clinoptilolite impregnated with titanium dioxide nanoparticles to remove agricultural pesticides". Journal of Mineral Resources Engineering, 7(4): 141-154.

DOI: [10.30479/JMRE.2022.16250.1546](https://doi.org/10.30479/JMRE.2022.16250.1546)

*Corresponding Author Email: F.rahmanichiyane@uok.ac.ir

COPYRIGHTS



©2022 by the authors. Published by Imam Khomeini International University.

This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

INTRODUCTION

Agriculture activities may be caused serious negative impacts on the quality of surface and underground water due to the release of pesticides. The presence of pesticides in water could be dangerous for humans and animals due to their toxicity properties and causes death. Thus, the removal of pesticides from aquatic systems is considered a crucial issue [1]. There are several methods for pesticides removal from solution. However, photocatalytic degradation is considered one of the low-cost, safe, and environment-friendly methods to degrade pesticides from the aqueous phase [2]. TiO_2 is the most commonly used semiconductor because of its strong oxidizing abilities, high photoactivity, inexpensive, non-toxic, and good chemical and thermal stability [3]. However, there are still some inherent drawbacks such as rapid charge carrier recombination, low separation probability of electron, poor adsorption, difficult recovery, separation, and agglomeration which lead to limitations in its photocatalytic efficiency. To overcome these challenges, one of the effective strategies is the immobilization of TiO_2 nanoparticles on a highly porous support such as zeolitic material. Considering the cost effectiveness, abundance, easily available, and high chemical stability, clinoptilolite seems to be efficient support applicable for photocatalytic wastewater treatment [4]. Therefore, the current research is emphasized studying the effect of clinoptilolite usage as a low-cost and available support, the amount of TiO_2 loading and further discovers the potential of clinoptilolite supported TiO_2 photocatalyst in the degradation of bentazone and paraquat pesticides.

METHODS

Preparation of photocatalysts:

At first, the clinoptilolite tuff was crushed and sieved to obtain a particulate size of approximately 44–53 μm . Then, it was washed to remove the water-soluble residues and other undesirable materials and dried at 110 °C for 24h. Afterwards, the titanium (IV) tetraisopropoxide was added to the clinoptilolite-suspended isopropanol solution and mixed until the dispersing agent was evaporated. After drying at 110°C overnight, the samples were calcined in the static air at 500°C for 6h.

FINDINGS AND ARGUMENT

Photocatalyst characterization

The XRD analysis confirmed the existence of crystalline phases of TiO_2 and clinoptilolite in all the synthesized TiO_2 /Clinoptilolite photocatalysts. Moreover, the crystallinity of TiO_2 increments while that of clinoptilolite decrements by gradually increasing TiO_2 content over clinoptilolite structure. This reduction can be attributed to a dilution effect of the zeolite matrix in the photocatalyst and might be a sign of surface coverage of zeolite by TiO_2 nanoparticles. Accordingly, it seems that the severe surface coverage of zeolite occurred in the TiO_2 rich composites (containing more than 30 wt.%) which is in good agreement with the FESEM analysis. A close examination of the FESEM results also revealed that more agglomerations appear by further increasing TiO_2 loading. The recorded EDX spectra confirmed the presence of all elements used in the synthesis of all samples and the absence of any impurities in their structure. Based on the UV-Vis analysis, the bandgap calculated for supported TiO_2 (T30-Clin) was higher (3.4 eV) than that of bare TiO_2 , commensurate with decreasing in TiO_2 cluster size and agglomeration numbers. According to PL analysis, the separation efficiency of electron-hole pairs was enhanced when TiO_2 nanoparticles were dispersed on clinoptilolite.

Photocatalyst performance

The photocatalytic activities of TiO_2 /clinoptilolite composites containing different amounts of titania toward bentazone degradation as a function of reaction time are illustrated in Figure 1. As can be seen, improved photocatalytic activity is achieved for the TiO_2 /clinoptilolite nanocomposites in comparison with that of pure TiO_2 . This can be attributed to the low recombination of electron-hole pairs, better distribution of TiO_2 particles, and lower agglomerations, in accordance with PL, UV-vis, and FESEM analyses. Among the various TiO_2 -based nanocomposites, T30-Clin shows the highest efficiency during the photocatalytic reaction. By further increasing TiO_2 loading, the removal efficiency decreases due to the agglomerations of TiO_2 particles on the zeolite matrix and the severe coverage of the clinoptilolite surface which weakened the contact between clinoptilolite and TiO_2 and also the separation efficiency of electron-hole pairs. Moreover,

the results of the kinetic models revealed that the photodegradation of bentazon is in accordance with the pseudo-first-order kinetics according to the Langmuir–Hinshelwood model (Figure 2). In addition, it was found that the optimum dosage of T30-Clin for the photodegradation of bentazon is 0.25g/L. To further investigate the performance of T30-Clin, as an optimum sample, in the decomposition of other pesticides, the photodegradation process for paraquat was also done. Due to higher adsorption capacity, T30-Clin exhibits better removal efficiency for paraquat.

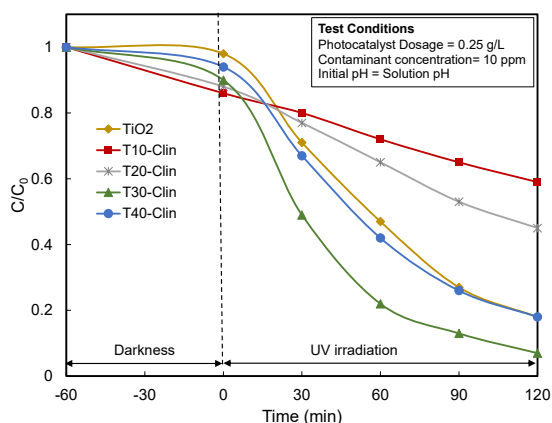


Figure 1. Performance of TiO_2 /Clinoptilolite nanocomposites in the degradation of bentazon

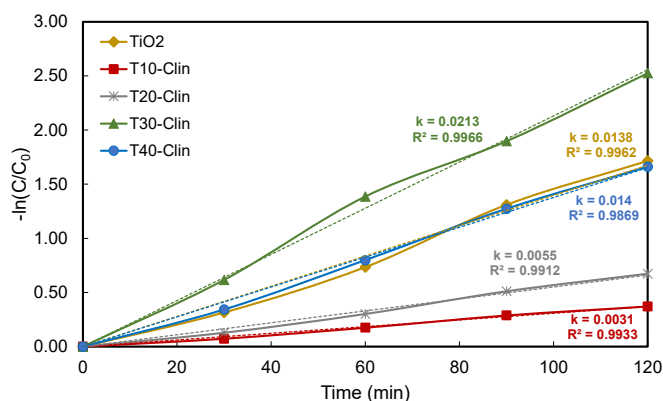


Figure 2. Kinetic consideration of TiO_2 /Clinoptilolite nanocomposites in the degradation of bentazon

CONCLUSIONS

The clinoptilolite utilization could not only reduce the recombination of electron-hole pairs but also promote the distribution and reduce agglomerations of TiO_2 particles. The level of the synergistic effect of clinoptilolite strongly depends on TiO_2 loading. These features are more prominent when 30 wt.% of TiO_2 is added. However, the promoting effects of clinoptilolite utilization are weakened with the further addition of TiO_2 . The excessive loading of TiO_2 (40 wt.%) severely covered the surface of clinoptilolite, afforded the aggregations, and weakened the contact between clinoptilolite and TiO_2 , resulting in a decrease in metallic dispersion and the separation efficiency of electron-hole pairs. T30-Clin showed the highest photocatalytic removal efficiency for bentazon which alongside better performance for paraquat degradation, making it a good choice for photocatalytic removal of pesticides. The photocatalytic degradation of bentazon followed the pseudo-first-order kinetics according to the Langmuir–Hinshelwood model.

REFERENCES

- [1] Shemeena, M., and Binitha, N. (2020). "Visible light active $\text{ZnO-g-C}_3\text{N}_4$ photocatalyst for dye pollutant degradation". *Materials Today: Proceedings*, 25: 107-10.
- [2] Wei, X., Wang, X., Pu, Y., Liu, A., Chen, C., Zou, W., Zheng, Y., Huang, J., Zhang, Y., and Yang, Y. (2021). "Facile ball-milling synthesis of $\text{CeO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ Z-scheme heterojunction for synergistic adsorption and photodegradation of methylene blue: characteristics, kinetics, models, and mechanisms". *Chemical Engineering Journal*, 420: 127719.
- [3] Berberidou, C., Kitsiou, V., Kazala, E., Lambropoulou, D. A., Kouras, A., Kosma, C. I., Albanis, T. A., and Poullos, I. (2017). "Study of the decomposition and detoxification of the herbicide bentazon by heterogeneous photocatalysis: Kinetics, intermediates and transformation pathways". *Applied Catalysis B: Environmental*, 200: 150-163.
- [4] Khodadoust, S., Sheina, A., and Armand, N. (2012). "Photocatalytic degradation of monoethanolamine in wastewater using nanosized TiO_2 loaded on clinoptilolite". *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 92: 91-95.



تهیه و خواص سنجی کلینوپتیلولیت آغشته به نانوذرات تیتانیوم دی اکسید برای حذف آلاینده سموم کشاورزی

احسان مهرجو^۱، فرهاد رحمانی^{۲*}، روجیار اکبری سنه^۲

۱- دانشجوی کارشناسی، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج

۲- استادیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج

پذیرش: ۱۴۰۰/۱۱/۱۳

دریافت: ۱۴۰۰/۰۶/۲۹

چکیده

حذف علف کش کشاورزی بنتازون از طریق فرآیند تخریب فتوکاتالیستی با استفاده از کامپوزیت نانو ساختار $TiO_2/Clinoptilolite$ با هدف مطالعه پتانسیل پایه طبیعی کلینوپتیلولیت و اثر مقدار TiO_2 بارگذاری شده بر روی بازده فرآیند، ارزیابی شد. بدین منظور، فتوکاتالیست های $TiO_2/Clinoptilolite$ حاوی مقادیر متفاوتی از دی اکسید تیتانیوم (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ wt.%) با استفاده از روش ساده و ارزان تلقیح مرطوب سنتز شدند و تحت آنالیزهای UV-vis، PL، BET، EDX، FESEM، XRD قرار گرفتند. نتایج تست های شناسایی صحت سنتز نمونه های سنتزی را تایید کرد و نشان داد که به کارگیری پایه زئولیتی علاوه بر کاهش سرعت باز ترکیب جفت های الکترون-حفره، پراکندگی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم را بهبود داده و تجمع این ذرات را کاهش می دهد. نتایج تست های راکتوری نشان داد که با افزایش مقدار بارگذاری TiO_2 تا ۳۰ wt. %، بازده حذف بنتازون افزایش می یابد که این افزایش به دلیل تعداد سایت های فعال در دسترس بیشتر است. با افزایش بیشتر مقدار بارگذاری به دلیل افزایش تعداد کلوخه ها بر روی سطح کاتالیست و کاهش میزان جذب سطحی، درصد حذف فتوکاتالیستی کاهش می یابد. مطالعات سینتیکی نیز بیانگر سرعت تخریب بیشتر بنتازون به وسیله نمونه حاوی ۳۰ wt. % دی اکسید تیتانیوم و تبعیت نتایج از واکنش مرتبه اول است. برای حصول اطمینان از کارایی فتوکاتالیست منتخب در حذف سایر سموم کشاورزی، کارایی آن در حذف فتوکاتالیستی علف کش پاراکوات نیز بررسی شد که نتایج نشان از عملکرد مطلوب فتوکاتالیست سنتزی بود. به این ترتیب می توان نتیجه گرفت که تثبیت مقدار بهینه دی اکسید تیتانیوم بر روی کلینوپتیلولیت، علاوه بر جداسازی بهتر و راحت تر به بهبود خواص نوری و ساختاری و در نهایت افزایش عملکرد فتوکاتالیستی منجر می شود.

کلمات کلیدی

تجزیه نوری، بنتازون، پاراکوات، کلینوپتیلولیت، مطالعات سینتیکی.

استناد به این مقاله

مهرجو، ا.، رحمانی، ف.، اکبری سنه، ر.؛ ۱۴۰۱؛ "تهیه و خواص سنجی کلینوپتیلولیت آغشته به نانوذرات تیتانیوم دی اکسید برای حذف آلاینده سموم کشاورزی". نشریه مهندسی منابع معدنی، دوره هفتم، شماره ۴، ص ۱۵۴-۱۴۱.

DOI: 10.30479/JMRE.2022.16250.1546



۱- مقدمه

سطح پایین و جداسازی سخت کارکرد محدودی دارد [۱۴]. یکی از روش‌های موثر برای فائق آمدن بر چالش‌های یاد شده، تثبیت ذرات TiO_2 بر روی بستری متخلخل و کم‌هزینه با سطح بالا است [۱۵]. تثبیت فاز فعال بر روی پایه سبب کاهش سرعت بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره، بهبود توزیع نانوذرات نیمه‌رسانا و جلوگیری از کلوخه شدن، در دسترس‌تر بودن فازهای فعال، تسهیل فرآیند جداسازی و در گاهی موارد، سبب بهبود عملکرد نوری می‌شود که همه این مزایا فعالیت فتوکاتالیستی را افزایش می‌دهد [۱۶]. در میان پایه‌های مختلف به کار گرفته شده، زئولیت‌ها یکی از بهترین گزینه‌ها برای بهبود فعالیت نیمه‌رساناها در فرآیندهای فتوکاتالیستی هستند. مواد زئولیتی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی چون ساختار شبکه‌ای و منظم، تخلخل بالا، اندازه معین حفرات، توانایی انتخاب‌پذیری شکلی بالا، پایداری حرارتی، شیمیایی و مکانیکی مناسب، توانایی تبادل یونی، قابلیت جذب سطحی، خواص اسیدی مناسب و قابل کنترل و نیز سطح ویژه بالا، بسیار مورد توجه هستند [۱۷]. شایان ذکر است که زئولیت‌ها خصوصیات فیزیکی نوری ویژه‌ای مانند کنترل انتقال بار و توانایی انتقال الکترون از خود نشان می‌دهند که در واکنش‌های فتوکاتالیستی بسیار حایز اهمیت است. اتصال فتوکاتالیست‌ها به ساختار میکروحفره زئولیت، یک روش مفید و موثر برای بهبود فعالیت فتوکاتالیستی و پایداری نوری کاتالیست است. زئولیت‌ها به طور کلی در دو دسته زئولیت‌های سنتز شده و طبیعی قرار می‌گیرند. فرآیند تهیه زئولیت‌های سنتزی پیچیده، پرهزینه و زمانبر بودن است که این معایب سبب محدود شدن کاربرد این مواد در صنعت به عنوان جاذب و پایه کاتالیستی است. در مقابل، زئولیت‌های طبیعی به دلیل حذف فرآیند زمانبر سنتز زئولیت، هزینه پایین، فراوانی و در دسترس بودن به ویژه در کشور ما و نیز عدم نیاز به شکل‌دهی در مقایسه با زئولیت‌های سنتزی بیشتر ترجیح داده می‌شوند. در میان زئولیت‌های طبیعی، کلینوپتیلولیت که اتفاقاً معادن آن در کشور ما نیز زیاد است، بیشتر مورد توجه محققان در کاربردهای مختلف بوده است.

یکی از ملزومات گام نهادن در مسیر تجاری‌سازی فرآیندهای کاتالیستی، قیمت تمام شده کاتالیست است که علاوه بر ماهیت پایه مورد استفاده و مقدار فاز فعال موجود، به روش بارگذاری نیز بستگی دارد. در کنار مسایل اقتصادی، به کارگیری یک روش مناسب برای تثبیت فاز فعال بر روی پایه، نقش مهمی در تولید

با افزایش نیاز انسان‌ها و گسترش صنایع کشاورزی، میزان استفاده از علف‌کش‌ها که ترکیبات شیمیایی بسیار پایداری‌اند افزایش چشم‌گیری داشته است که این ترکیبات ممکن است سبب آلودگی آب شوند [۱]. آلودگی آب در حالی مطرح می‌شود که بر اساس اعلام موسسه منابع جهانی در سال ۲۰۲۵، ۴۷٫۹ درصد از مردم جهان در مناطق کم آب یا بدون آب زندگی خواهند کرد [۲]. بنتازون و پاراکوات از جمله انواع علف‌کش‌ها هستند که برای کنترل علف‌های هرز پهن برگ استفاده می‌شوند [۳]. علف‌کش بنتازون در دسته متوسط خطرناک سازمان بهداشت جهانی قرار گرفته چرا که باتوجه به خصوصیات فیزیکی و شیمیایی این ماده به راحتی در خاک حرکت می‌کند و سبب آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی می‌شود [۴]. ورود بنتازون به آب‌های سطحی در غلظت‌های قابل توجه در چندین کشور اروپایی گزارش شده که گاه این غلظت بیشتر از حد استاندارد آن ($0.3 \mu\text{g/L}$) بوده است و سبب شده که این آلاینده جزو اولویت‌های تصفیه در میان آلاینده‌های کشاورزی در این کشورها قرار گیرد [۵]. همچنین پاراکوات یا متیل ویولوزن نیز یک علف‌کش بسیار سمی و پرکاربرد است که تقریباً در ۱۳۰ کشور دنیا استفاده می‌شود که آژانس حفاظت از محیط زیست (EPA) آن را یک آلاینده بالقوه برای منابع آبی معرفی می‌کند و حد مجاز گزارش شده برای این آلاینده 0.1 ppb است [۶]. وجود هر یک از این آلاینده‌ها در آب سبب کاهش کیفیت آب و بروز بیماری یا حتی مرگ در انسان یا حیوانات می‌شود [۷]. روش‌های متفاوتی برای تصفیه بنتازون و پاراکوات وجود دارد که از جمله آن‌ها می‌توان به فیلتراسیون [۸]، جذب سطحی [۹]، الکتروشیمیایی [۱۰] و روش فتوکاتالیستی [۱۱] اشاره کرد که البته در این پژوهش از روش فتوکاتالیستی برای تصفیه بنتازون و پاراکوات استفاده شده است، زیرا این روش یک روش سازگار با محیط زیست، ارزان و ایمن است و از نور خورشید به عنوان منبع نور استفاده و بدون ایجاد آلاینده ثانویه، آلودگی‌ها را به طور کامل تخریب می‌کند [۱۲]. دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) از جمله نیمه رساناهای پرکاربرد در فرآیندهای فتوکاتالیستی است که دلیل این امر قدرت اکسیداسیون بالا، پایداری نوری و شیمیایی، غیرسمی و ارزان بودن است [۱۳]، اما دی‌اکسید تیتانیوم به دلیل باند گپ گسترده، سرعت بالای بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره و نیز به دلیل مساحت

زیر است.

۲-۲-۱- آماده‌سازی پایه فتوکاتالیستی

سنگ معدن کلینوپتیلولیت استخراجی طی مراحل آماده‌سازی اولیه، آسیا و سرنده شد. پودر کلینوپتیلولیت به دست آمده با اندازه ذرات ۵۳-۴۴ میکرومتر پس از چندین مرتبه شستشو با آب برای حذف مواد محلول در آب و سایر مواد نامطلوب موجود در آن، در دمای 100°C به مدت ۲۴ ساعت خشک شده و به عنوان پایه مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲-۲- سنتز فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$

برای سنتز فتوکاتالیست‌های دی‌اکسید تیتانیوم بنیان با ترکیب درصدی مختلف، مقادیر مورد نیاز از پودر کلینوپتیلولیت در ایزوپروپوکسید تیتانیوم حل شده در ایزوپروپانول به مدت دو ساعت تحت اختلاط قرار گرفت. پس از تبخیر بخش عمده حلال در حین اختلاط، دوغاب حاصل در دمای 110°C به مدت ۱۲ ساعت خشک و سپس در دمای 500°C به مدت ۶ ساعت تکلیس شد.

۳- تست فتوکاتالیستی

برای بررسی قابلیت فتوکاتالیستی نمونه‌های سنتزی و نیز دستیابی به ترکیب درصد بهینه آنها در فرآیند حذف نوری بنتازون و پاراکوات از سامانه آزمایشگاهی مجهز به یک لامپ جیوه‌ای ۱۲۵ W فشار متوسط به عنوان منبع نوری، حمام آب سرد برای کنترل دمای محلول و دو عدد هواکش برای تهویه محیط داخلی سامانه و خارج کردن گرمای حاصل از تابش لامپ، استفاده شد. در این مرحله، تمامی تست‌های راکتوری در شرایط یکسان مقدار 0.5 گرم فتوکاتالیست در 200 میلی‌لیتر محلول 10 ppm بنتازون (0.25 گرم در لیتر) و pH خنثی تحت همزدن مغناطیسی انجام گرفت. پیش از تابش نور، برای رسیدن به تعادل جذب-دفع، محلول آلاینده حاوی فتوکاتالیست به مدت ۱ ساعت در تاریکی هم زده شد. پس از آن محلول تحت تابش قرار گرفته و در بازه‌های زمانی ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه نمونه‌گیری انجام شد. برای جداسازی نانوذرات فتوکاتالیستی، نمونه‌های گرفته شده، دو بار سانتریفیوژ شده و در نهایت غلظت بنتازون به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج 330 نانومتر اندازه‌گیری شد. همچنین، برای دستیابی به اطمینان از کارایی فتوکاتالیست

یک فتوکاتالیست فعال دارد. به این ترتیب، روش نشانند TiO_2 روی پایه کلینوپتیلولیت بدون اینکه حساسیت نوری TiO_2 و خصوصیات مفید ژئولیت نقصان یابد، یک فاکتور کلیدی در سنتز فتوکاتالیست با پایه ژئولیتی محسوب می‌شود. در این رابطه، روش تلقیح مرطوب به عنوان یک روش متداول، ارزان و ساده با قابلیت بالای استفاده در صنعت جهت نشانند ذرات نیمه‌رسانا بر روی پایه شناخته می‌شود.

با توجه به مزایای یاد شده برای استفاده از پایه‌های متخلخل به ویژه مواد ژئولیتی در جهت بهبود فعالیت نیمه‌رساناها در فرآیندهای فتوکاتالیستی و همچنین با در نظر گرفتن مزایای استفاده از ژئولیت‌های طبیعی و غنی بودن ایران از نظر منابع ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت، در این تحقیق برای اولین بار به کارگیری ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به عنوان پایه نیمه‌رسانای TiO_2 ، برای استفاده در واکنش تجزیه فتوکاتالیستی سموم کشاورزی بنتازون و پاراکوات، بررسی و مطالعه شد. بدین منظور، از پایه کلینوپتیلولیت و روش تلقیح مرطوب در سنتز فتوکاتالیست‌های TiO_2 بنیان با درصدی وزنی مختلف از دی‌اکسید تیتانیوم (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰) بهره گرفته شد و نمونه‌های سنتزی تحت نور فرابنفش برای تخریب آلاینده‌های بنتازون و پاراکوات به کار گرفته شدند. به علاوه، از آنالیزهای XRD، FESEM، EDX، UV-Vis، BET و PL برای شناسایی فتوکاتالیست‌های سنتز شده استفاده شد.

۲- مواد و روش سنتز

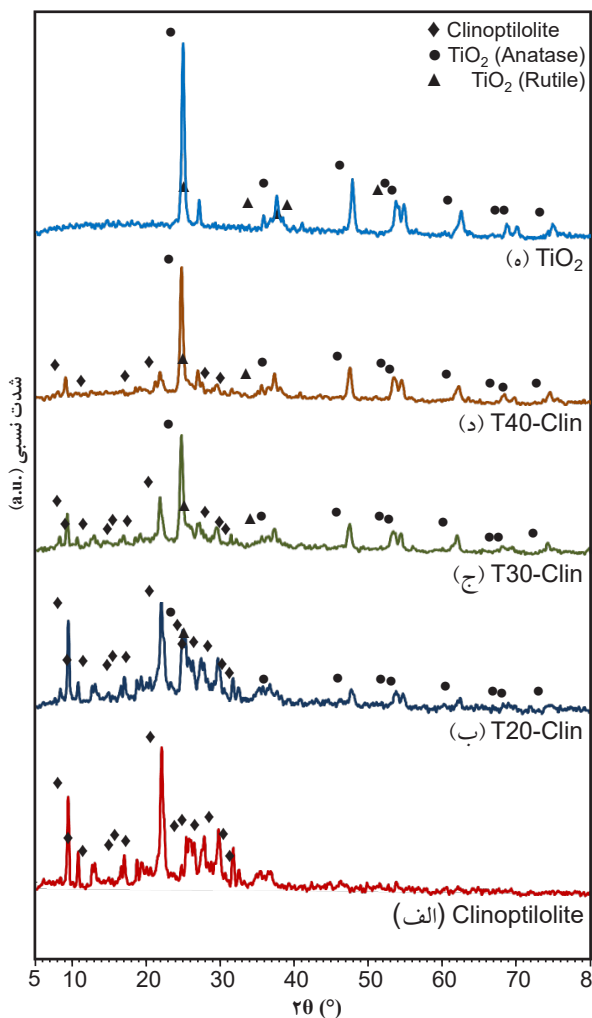
۲-۱- مواد

کلینوپتیلولیت به کار رفته به عنوان پایه در این پژوهش از معدن میانه استان آذربایجان شرقی تهیه شد. از تترا ایزوپروپوکسید تیتانیوم (شرکت سیگما آلدریچ) به عنوان پیش ماده فاز فعال فتوکاتالیست و از ایزوپروپانول (شرکت مرک) به عنوان حلال در روش سنتز تلقیح مرطوب استفاده شد. همچنین، از بنتازون (۴۸٪ شرکت داروگستر) و پاراکوات (۲۰٪ شرکت داروگستر) به عنوان منبع آلاینده‌ها و از آب دوپار تقطیر به عنوان حلال در آزمایش‌های عملکردی فتوکاتالیست استفاده شد.

۲-۲- روش سنتز

مراحل سنتز فتوکاتالیست $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ به شرح

JCPDS: 01-) ۲۰= ۲۷٫۱، ۳۵٫۵، ۴۰٫۶، 076-0325 است [۲۱،۲۰] و پیک‌های اصلی مشاهده شده در زوایای $2\theta = 25.2, 37.9, 48.3, 53.8, 55.3, 62.7^\circ$ وجود فاز آنتاز دی‌اکسید تیتانیم (JCPDS: 00-001-0562) است [۲۳،۲۲]. با دقت در الگوی XRD نمونه کلینوپتیلولیت، می‌توان دریافت که به تدریج و با افزایش مقدار TiO_2 تثبیت شده بر روی کلینوپتیلولیت، پیک‌های مربوط به فاز کریستالی TiO_2 ظاهر شده و شدت آنها به وضوح افزایش می‌یابد. در مقابل، شدت پیک‌های کلینوپتیلولیت، در نمونه‌های سنتزی کاهش می‌یابد.



شکل ۱: آنالیز XRD فتوکاتالیست‌های سنتزی TiO_2 /Clinoptilolite

با ترکیب درصد بهینه، اثر مقدار فتوکاتالیست مورد استفاده ($0.125, 0.25, 0.5$) و توانایی آن در حذف سایر سموم کشاورزی مانند پاراکوات (طول موج ماکزیمم ۲۷۵ nm) مورد ارزیابی قرار گرفت.

۴- روش‌های تعیین خصوصیات فتوکاتالیست‌ها

برای بررسی خواص ساختاری و شناسایی فازهای تشکیل شده، آنالیز XRD به کمک دستگاه D-5000Siemens Diffraction ساخت کشور آلمان در محدوده 2θ بین ۲ تا ۹۰ درجه انجام و ریخت‌شناسی نمونه‌های سنتزی به وسیله آنالیز FESEM به کمک دستگاه MIRA3- TESCAN (جمهوری چک) بررسی شد. مقادیر سطح ویژه فتوکاتالیست‌ها به کمک آنالیز جذب-واجذب گاز نیتروژن و تئوری BET و به وسیله دستگاه CHEMBET-300 ساخت کشور آمریکا به دست آمد. آنالیز EDX برای تعیین عناصر موجود و میزان پراکندگی آنها بر روی سطح فتوکاتالیست‌های سنتزی با استفاده از دستگاه CamScan MV 2300 ساخت جمهوری چک به کار گرفته شد. طیف‌های جذب UV-Vis فتوکاتالیست‌ها با استفاده از اسپکتروفتومتر Jasco مدل V-670 به دست آمد. طیف PL فتوکاتالیست‌ها به وسیله اسپکتروفتومتر فلئورسانس مدل VARIAN CARY ECLIPSE مجهز به لامپ زنون در طول موج برانگیختگی ۲۸۰ nm اندازه‌گیری شد.

۴-۱- بررسی خواص ساختاری

نمودارهای XRD پایه زئولیتی استفاده شده، دی‌اکسید تیتانیم و فتوکاتالیست‌های سنتزی TiO_2 /Clinoptilolite با مقادیر مختلف در شکل ۱ نشان داده شده است. بررسی اجمالی الگوهای XRD نمونه‌ها نشان می‌دهد که تمامی پیک‌های مربوط به دی‌اکسید تیتانیم و کلینوپتیلولیت در نمونه‌های فتوکاتالیست‌های سنتزی TiO_2 /Clinoptilolite مشاهده می‌شود. پیک‌های موجود در زوایای $2\theta = 9.8, 11.2, 22.4, 22.7, 26.1, 28.2, 30.0^\circ$ به کلینوپتیلولیت (JCPDS: 00-025-1349) در فاز مونوکلینیک هستند [۱۹،۱۸]. همان‌طور که مشاهده می‌شود هر دو فازهای آنتاز و روتایل در نمونه TiO_2 و نمونه‌های سنتزی TiO_2 /Clinoptilolite مشاهده می‌شوند. با این وجود، فاز روتایل TiO_2 در نمونه‌های TiO_2 روی زئولیت به سختی قابل تشخیص است. پیک‌های مشاهده شده در زوایای 53.5°

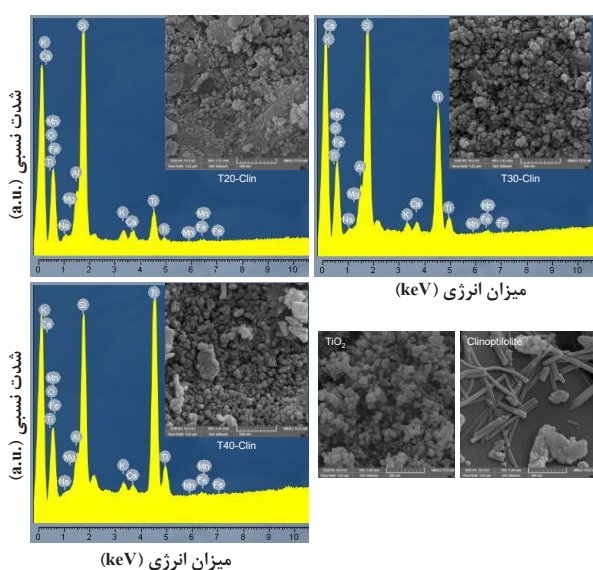
۴-۲- بررسی مورفولوژی و عناصر سطحی

صحت سنتز نمونه‌ها را اثبات می‌کند.

۴-۳- بررسی مساحت سطح ویژه

نتایج حاصل از تعیین مساحت سطح ویژه کلینوپتیلولیت، TiO_2 و فتوکاتالیست‌های سنتزی در جدول ۱ ارائه شده است. مساحت سطح ویژه کلینوپتیلولیت و TiO_2 خالص به ترتیب برابر با $15,73 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ و $56,23$ به دست آمده است. همان‌گونه که انتظار می‌رفت، سطح ویژه کلینوپتیلولیت پایین است. از طرفی همان‌طور که از جدول ۱ مشاهده می‌شود، تمامی فتوکاتالیست‌های سنتزی در مقایسه با زئولیت خام، سطح ویژه بالاتری دارند، که این امر ممکن است به دلیل قرارگیری نانوذرات TiO_2 با مساحت سطح بالا بر روی سطح یا درون حفره‌های زئولیت طبیعی باشد. نتایج به خوبی نشان می‌دهد که افزایش مقدار بارگذاری TiO_2 روی کلینوپتیلولیت از ۲۰

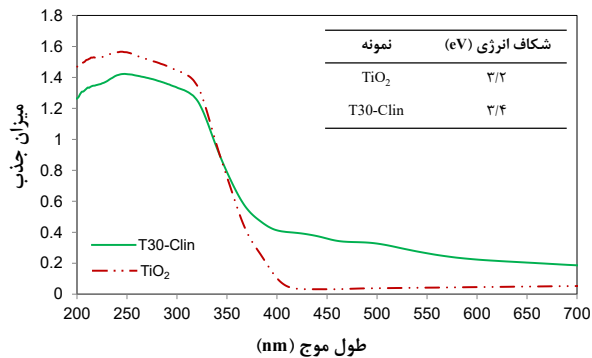
برای مطالعه مورفولوژی و بررسی عناصر سطحی فتوکاتالیست‌های سنتزی به ترتیب از آنالیزهای FESEM و EDX که نتایج آنها در شکل ۲ نشان داده شده، استفاده شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کلینوپتیلولیت خام ساختاری متراکم با ذراتی تیغه‌ای شکل دارد که در تطابق با ساختار کلینوپتیلولیت توصیف شده در مراجع است [۱۸]. با بارگذاری TiO_2 ، ذرات کروی شکل به صورت نانوذره و یا خوشه‌ای بر روی ساختار زئولیت قرار گرفته‌اند که در مقایسه با TiO_2 خالص به هم چسبیدگی و کلوخه شدن ذرات و نیز اندازه آنها کوچک‌تر است. وجود این نانوذرات، سایت‌های فعال بیشتری را فراهم می‌کند و به افزایش عملکرد فتوکاتالیستی نمونه‌های $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$ منجر می‌شود. علاوه بر این، وجود نانوذرات TiO_2 تثبیت شده بر روی میکروذرات پایه، به تسهیل فرآیند جداسازی منجر شده که در نتیجه آن، قابلیت استفاده مجدد از فتوکاتالیست‌ها افزایش می‌یابد. با دقت در تصاویر FESEM، می‌توان دریافت که در نمونه‌های حاوی مقدار کم از دی‌اکسید تیتانیوم (T20-Clin و T30-Clin) ذرات به هم چسبیده و کلوخه‌ای کمتری مشاهده می‌شود. با افزایش بیش از اندازه مقدار TiO_2 ، تعداد کلوخه‌های بیشتری تشکیل شده و بخش اعظمی از سطح ذرات زئولیت با خوشه‌های TiO_2 پوشانده شده تا جایی که میکروذرات زئولیت به سختی قابل تشخیص‌اند. تشکیل کلوخه‌ها و مسدود شدن حفره‌های پایه، از اثرات منفی وجود مقادیر بالای TiO_2 در ترکیب فتوکاتالیست است که به کاهش عملکرد فتوکاتالیستی منجر می‌شود. گراف‌های اسپکتروم آنالیز EDX نمونه‌های سنتزی، وجود تمامی عناصر مورد استفاده در سنتز و عدم وجود هرگونه ناخالصی را تایید می‌کنند، به علاوه کاملاً پیداست که با افزایش مقدار دی‌اکسید تیتانیوم، شدت پیک‌های مربوط به عنصر Ti به وضوح افزایش می‌یابد که این نتایج در کنار نتایج آنالیز XRD به نحوی



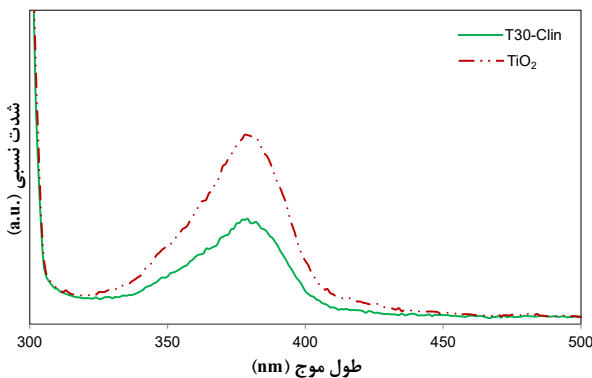
شکل ۲: آنالیزهای FESEM و EDX فتوکاتالیست‌های سنتزی $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$

جدول ۱: مساحت سطح ویژه نمونه‌های سنتزی بر اساس تئوری BET

نام نمونه	روش بارگذاری	درصد وزنی TiO_2	مساحت سطح ویژه ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
Clinoptilolite	تلقیح	۰	۱۵,۷۳
T20-Clin	تلقیح	۲۰	۲۳,۴۰
T30-Clin	تلقیح	۳۰	۲۷,۰۴
T40-Clin	تلقیح	۴۰	۳۲,۴۵
TiO_2	تلقیح	۱۰۰	۵۶,۲۳



شکل ۳: آنالیز UV-vis نمونه‌های TiO₂ خالص و فتوکاتالیست کامپوزیتی



شکل ۴: آنالیز PL نمونه‌های TiO₂ خالص و فتوکاتالیست کامپوزیتی

۵- ارزیابی عملکرد فتوکاتالیستی در تخریب سموم کشاورزی

پس از بررسی خصوصیات نوری و ساختاری نمونه‌های سنتزی، عملکرد و کارایی این فتوکاتالیست‌ها در فرآیند تجزیه نوری بنتازون به عنوان یکی از علف‌کش‌های متداول و نیز سینتیک آنها ارزیابی شد. پس از انتخاب فتوکاتالیست بهینه، اثر مقدار فتوکاتالیست مورد استفاده بررسی شد و برای حصول اطمینان از عملکرد آن، تجزیه نوری علف‌کش پاراکوات به عنوان یکی دیگر سموم کشاورزی رایج به وسیله این فتوکاتالیست مورد مطالعه قرار گرفت.

۵-۱- بررسی اثر به کارگیری پایه کلینوپتیلولیت و مقادیر بارگذاری مختلف TiO₂

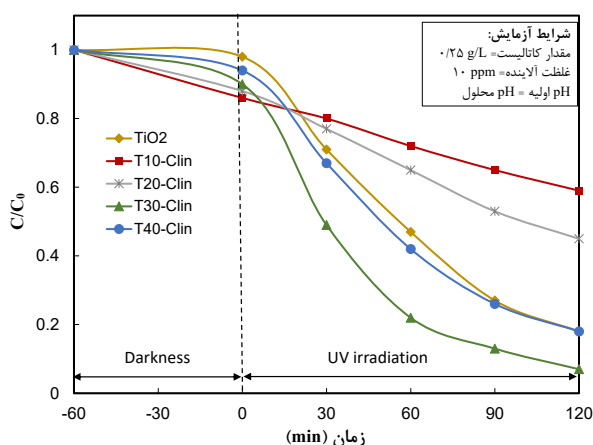
شکل ۵ نمودار تغییرات غلظت بنتازون نسبت به زمان برای TiO₂ خالص و نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. همه

تا ۴۰ درصد وزنی، به افزایش مساحت سطح از $23,40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ تا $32,45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ منجر می‌گردد، اما مقادیر بالای نانوذرات TiO₂ احتمال تشکیل کلوخه‌ها و انسداد حفرات زئولیت را تقویت می‌کند که به کاهش عملکرد فتوکاتالیستی این ترکیبات منجر می‌شود.

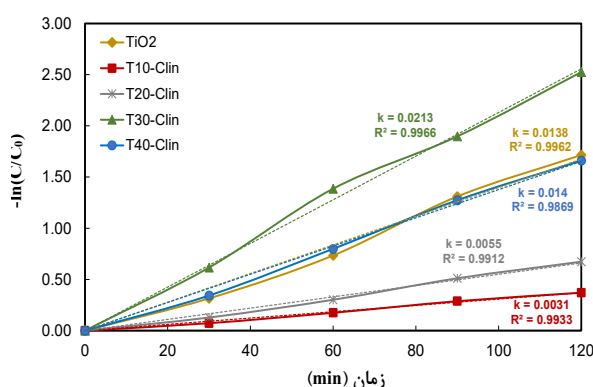
۴-۴- بررسی خواص الکترون نوری

خواص جذب نوری و بازترکیبی حامل‌های بار که از مهم‌ترین ویژگی‌های نوری فتوکاتالیست‌ها هستند، به وسیله آنالیزهای UV-Vis و PL مورد مطالعه قرار گرفتند. طیف‌های جذب UV-Vis و مقادیر شکاف انرژی نمونه‌های TiO₂ خالص و فتوکاتالیست سنتزی T30-Clin، در شکل ۳ نشان داده شده است. لبه‌های جذب در فتوکاتالیست سنتزی در مقایسه با TiO₂ خالص با طول موج جذب در حدود 410 nm با یک جابه‌جایی آبی^۱، طول موج جذب کوتاه‌تری در حدود 380 nm را از خود نشان می‌دهند. این جابه‌جایی در ناحیه جذب به سمت طول موج کوتاه‌تر برای فتوکاتالیست سنتزی نسبت به TiO₂ خالص را به اثر تدریجی^۲ می‌توان مرتبط دانست که به دلیل کاهش اندازه خوشه‌های TiO₂ و همچنین کاهش کلوخه‌ها در طول فرآیند توزیع TiO₂ روی سطح زئولیت است [۲۵، ۲۴]. میزان شکاف انرژی (E_g) نمونه‌ها بر اساس نمودار تاوک^۳ و تابع کوبلکا-مانک^۵ در مقابل انرژی فوتون، محاسبه می‌شود [۲۷، ۲۶].

شکل ۴ طیف‌های PL نمونه‌های TiO₂ خالص و فتوکاتالیست T30-Clin را که تحت شرایط یکسان در طول موج 280 nm برانگیخته شده‌اند را نشان می‌دهد. سیگنال ظاهر شده در طول موج 380 nm از فضاهای خالی اکسیژن^۶ سطحی و عیوب TiO₂، نتیجه می‌شود [۲۸]. همان‌گونه که مشاهده می‌شود سیگنال PL در فتوکاتالیست سنتزی بسیار ضعیف‌تر از سیگنال مشاهده شده در نمونه TiO₂ خالص است. شدت بیشتر سیگنال PL در نمونه TiO₂، نشان‌دهنده سرعت بالای بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره است. در حالی که با بارگذاری TiO₂ روی کلینوپتیلولیت، کاهش قابل ملاحظه‌ای در سیگنال PL مشاهده می‌شود که ممکن است به دلیل انتقال الکترون‌ها از TiO₂ برانگیخته شده به کلینوپتیلولیت و جدایش موثر حامل‌های بار باشد. به علاوه، زئولیت، شرایط تشکیل فاز آاناتاز را فراهم کرده و انتقال از فاز آاناتاز به فاز روتایل را محدود می‌سازد و به این ترتیب جای خالی اکسیژن و عیوب ذاتی TiO₂ را کاهش می‌دهد [۲۸].



شکل ۵: نمودار تغییرات غلظت بنتازون نسبت به زمان در نمونه‌های $\text{TiO}_2/\text{Clinoptilolite}$



شکل ۶: نمودار سنتیکی تغییرات غلظت نسبت به زمان

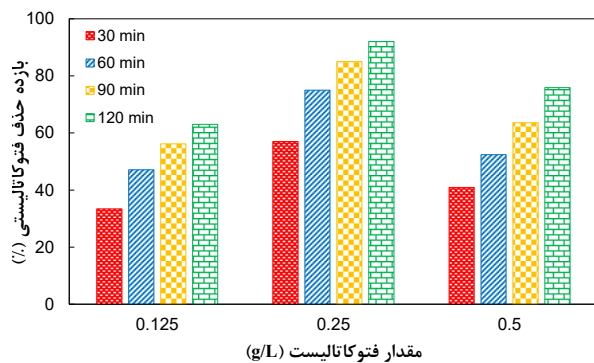
۵-۲- بررسی اثر مقدار فتوکاتالیست مورد استفاده

مقدار کاتالیست یک عامل مهم است که ممکن است به شدت بر حذف نوری آلاینده تاثیر بگذارد. بدین منظور مقادیر مختلف (0.125 ، 0.25 و 0.5 g/L) از فتوکاتالیست بهینه (T30-Clin) در حذف نوری بنتازون با غلظت 10 ppm مورد ارزیابی قرار گرفت. همان‌طور که در نمودار شکل ۷ مشاهده می‌شود، بازده تجزیه نوری بنتازون با افزایش میزان فتوکاتالیست از 0.125 g/L به 0.25 g/L در مدت زمان ۲ ساعت تابش نور از 63% به 92% که حداکثر میزان حذف نوری بنتازون است، افزایش یافت. این در حالی است که با افزایش مجدد فتوکاتالیست به 0.5 g/L بازده حذف در مدت زمان ۲ ساعت تابش، به 76% کاهش یافت. در تحلیل این نتایج می‌توان چنین عنوان کرد که در ابتدا با افزایش مقدار فتوکاتالیست

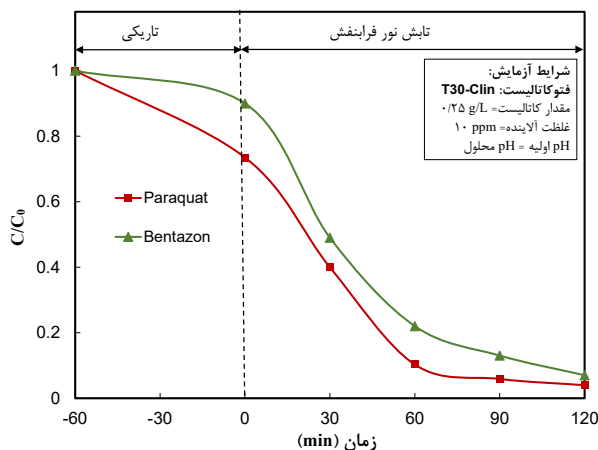
نمونه‌ها قبل از انجام تست راکتوری تحت تابش نور فرابنفش، در تاریکی قرار گرفتند. همان‌طور که مشاهده می‌شود نمونه T10-Clin بیشترین میزان جذب سطحی بنتازون را داشته است، دلیل این امر درصد وزنی بالای کلینوپتیلولیت است که با کاهش درصد وزنی آن در سایر نمونه‌ها میزان جذب سطحی نیز کاهش یافته است. در قسمت تابش نور فرابنفش مشاهده می‌شود که با گذشت زمان فعالیت فتوکاتالیستی TiO_2 خالص و نمونه‌های سنتز شده افزایش می‌یابد. همچنین با افزایش درصد وزنی TiO_2 در نمونه‌های سنتز شده میزان فعالیت فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد که دلیل آن علاوه بر افزایش تعداد سایت‌های فعال، کاهش سرعت بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره در نتیجه به دام افتادن و توزیع الکترون‌های برانگیخته در شبکه زئولیتی است که موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود. در میان نانوکامپوزیت‌های مختلف سنتز شده، نمونه T30-Clin بیشترین میزان حذف فتوکاتالیستی را از خود نشان می‌دهد. با افزایش بیشتر مقدار بارگذاری TiO_2 (T40-Clin)، فعالیت فتوکاتالیستی کاهش می‌یابد چراکه با افزایش مقدار بارگذاری تجمع ذرات TiO_2 بر روی ماتریس زئولیت و پوشش سطح کلینوپتیلولیت بیشتر اتفاق می‌افتد که آنالیزهای FESEM، EDX و BET موید این مطالب هستند. این امر به کاهش تماس بین کلینوپتیلولیت و TiO_2 منجر شده و همچنین بازده جدایش جفت‌های الکترون-حفره را کم کرده و در نهایت میزان فعالیت فتوکاتالیستی را کاهش می‌دهد.

سینتیک لانگ مویر-هینشل وود که معادله آن در ذیل ارائه شده است، رایج‌ترین عبارت سینتیک برای تفسیر سینتیک فرآیندهای کاتالیستی ناهمگن است. مدل سینتیکی لانگ مویر برای TiO_2 خالص و نمونه‌های سنتز شده برای تجزیه نوری بنتازون به صورت تابعی از $-\ln(C/C_0)$ نسبت به زمان رسم و نتایج آن در شکل ۶ ارائه شد. باتوجه به R^2 های محاسبه شده در همه‌ی نمونه‌ها می‌توان نتیجه گرفت داده‌های به دست آمده در معادله سینتیکی درجه اول صدق می‌کند. علاوه بر این باتوجه به k های به دست آمده نمونه T30-Clin بیشترین مقدار k را دارد، بدین معنا که شیب خط آن بیشترین مقدار است و بیشترین سرعت تخریب آلاینده را در بین تمام نمونه‌ها دارد.

$$-\ln \frac{C}{C_0} = kt \quad (1)$$



شکل ۷: نمودار بازده تخریب نوری آلاینده نسبت به مقدار فتوکاتالیست بهینه



شکل ۸: مقایسه کارایی فتوکاتالیست منتخب در حذف بنتازون و پاراکوات

جذب پایه زئولیتی کینوپتیلولیت بیشتر از نانوذرات TiO_2 است، رادیکال‌های سوپر اکسید ($\bullet O_2^-$) تمایل به انتقال به سطح کینوپتیلولیت را دارند. به علاوه، مولکول‌های بنتازون جذب شده بر روی سطح کینوپتیلولیت به دلیل وجود رادیکال‌های سوپر اکسید ($\bullet O_2^-$) به راحتی تخریب می‌شوند، که به بهبود قابل توجه میزان تخریب آلاینده منجر می‌شود. به طور همزمان، رادیکال‌های سوپراکسید و هیدروکسیل ($\bullet O_2^-$) و $\bullet OH$ بر روی سطح TiO_2 که قابلیت اکسیداسیون قوی دارند، مستقیماً مولکول‌های بنتازون را به محصولات اکسیداسیون تبدیل می‌کنند. اگرچه کینوپتیلولیت فعالیت فتوکاتالیستی از خود نشان نمی‌دهد، با این حال، وجود کینوپتیلولیت در نانوکامپوزیت‌ها به دلیل افزایش میزان جذب آلاینده سبب تسریع واکنش سطحی شده و در عملکرد فتوکاتالیستی بسیار

تعداد سایت‌های در دسترس برای واکنش فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد. با این حال زمانی که مقدار فتوکاتالیست بارگذاری شده از حالت بهینه بیشتر می‌شود، محلول کدر شده و سبب شده که نور تابش شده نتواند به طور موثر در کل حجم واکنش نفوذ کند و به کاهش شدت فوتون دریافتی برای واکنش حذف نوری منجر می‌شود. علاوه بر این، تجمع ذرات فتوکاتالیست باعث کاهش تعداد سایت‌های فعال شده که سبب کاهش بازده نوری می‌شوند.

۵-۳- بررسی اثر ماهیت آلاینده کشاورزی

با توجه به اینکه پساب‌های کشاورزی عموماً آلوده به سموم و آلاینده‌های مختلفی‌اند، از اینرو به نظر می‌رسد که یک فتوکاتالیست مناسب باید قابلیت حذف گروه‌های مختلفی از سموم کشاورزی را داشته باشد. در این راستا با هدف بررسی این قابلیت در فتوکاتالیست منتخب این پژوهش، کارایی فتوکاتالیست در حذف علف‌کش پاراکوات به عنوان یکی دیگر از علف‌کش‌های رایج مورد ارزیابی و مطالعه قرار گرفت و نتایج آن در شکل ۸ ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، فتوکاتالیست منتخب کارایی مطلوبی در حذف پاراکوات از خود نشان می‌دهد. مقایسه نتایج نشان می‌دهد فرآیند حذف فتوکاتالیستی پاراکوات نسبت به بنتازون سریع‌تر و با بازدهی بیشتر اتفاق می‌افتد که این امر با توجه به میزان جذب سطحی بالای پاراکوات به وسیله فتوکاتالیست کاملاً قابل توجیه است.

۶- مکانیزم پیشنهادی فرآیند تخریب فتوکاتالیستی بنتازون

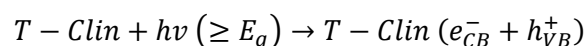
بر اساس مطالعات انجام شده و نتایج به دست آمده، مکانیزم پیشنهادی فرآیند حذف فتوکاتالیستی سموم کشاورزی با استفاده از دی‌اکسید تیتانیم تثبیت شده بر روی کینوپتیلولیت بدین صورت است که در مرحله اول، فوتون‌های ساطع شده از منبع نوری، الکترون‌ها را از نوار ظرفیت (VB) TiO_2 به نوار رسانش (CB) برانگیخته کرده و حفره‌هایی با بار مثبت در نوار ظرفیت ایجاد می‌کنند. در مرحله بعد، الکترون‌های برانگیخته شده به سطح TiO_2 منتقل شده و با مولکول‌های O_2 واکنش داده و رادیکال‌های سوپراکسید ($\bullet O_2^-$) را تولید می‌کنند. به طور همزمان، حفره‌های تولید شده در نتیجه واکنش با مولکول‌های یون هیدروکسیل جذب شده ($\bullet OH$)، رادیکال‌های هیدروکسیل ($\bullet OH$) را ایجاد می‌کنند. از آنجایی که توانایی

۸- مراجع

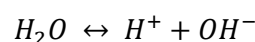
- [1] Puttaiah, S. H., Menon, S., Ravindra, Y. S., Kumari, S., Revanna, H., and David, J. (2021). "Preparation of supporting photocatalysts for water treatment using natural sunlight as an alternative driving energy". *Materials Today: Proceedings*, 45: 3936-3944.
- [2] Seck, E., Doña-Rodríguez, J. M., Fernández-Rodríguez, C., González-Díaz, O. M., Araña, J., and Pérez-Peña, J. (2012). "Photocatalytic removal of bentazon using commercial and sol-gel synthesized nanocrystalline TiO_2 : Operational parameters optimization and toxicity studies". *Chemical Engineering Journal*, 203: 52-62.
- [3] Salman, J., and Hameed, B. (2010). "Effect of preparation conditions of oil palm fronds activated carbon on adsorption of bentazon from aqueous solutions". *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3): 133-137.
- [4] Berberidou, C., Kitsiou, V., Kazala, E., Lambropoulou, D. A., Kouras, A., Kosma, C. I., Albanis, T. A., and Poullos, P. (2017). "Study of the decomposition and detoxification of the herbicide bentazon by heterogeneous photocatalysis: Kinetics, intermediates and transformation pathways". *Applied Catalysis B: Environmental*, 200: 150-163.
- [5] Bach, M., Letzel, M., Kaul, U., Forstner, S., Metzner, G., Klasmeier, J., Reichenberger, S., and Frede, H. G. (2010). "Measurement and modeling of bentazone in the river Main (Germany) originating from point and non-point sources". *Water Research*, 44(12): 3725-3733.
- [6] Marien, C. B. D., Pivert, M. L., Azaïs, A., M'Bra, I. C., Drogui, P., Dirany, A., and Robert, D. (2019). "Kinetics and mechanism of Paraquat's degradation: UV-C photolysis vs UV-C photocatalysis with TiO_2/SiC foams". *Journal of Hazardous Materials*, 370: 164-171.
- [7] Desipio, M. M., Thorpe, R., and Saha, D. (2018). "Photocatalytic decomposition of paraquat under visible light by carbon nitride and hydrogen peroxide". *Optik*, 172: 1047-1056.
- [8] Peydayesh, M., Kazemi, P., Bandegi, A., Mohammadi, T., and Bakhtiari, O. (2015). "Treatment of bentazon herbicide solutions by vacuum membrane distillation". *Journal of Water Process Engineering*, 8: e17-e22.
- [9] Spaltro, A., Simonetti, S., Torrellas, S. A., Rodriguez, J. G., Ruiz, D., Juan, A., and Allegretti, P. (2018). "Adsorption of bentazon on CAT and CARBOPAL activated carbon: Experimental and computational study". *Applied Surface Science*, 433: 487-501.
- [10] Dhauadi, A., and Adhoum, N. (2009). "Degradation of paraquat herbicide by electrochemical advanced

موثر است، بنابراین با توجه به این توضیحات، مکانیزم فرآیند را می‌توان بر اساس واکنش‌های ۲ تا ۶ توصیف کرد [۳۰، ۲۹]:

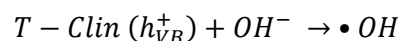
(۲)



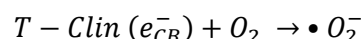
(۳)



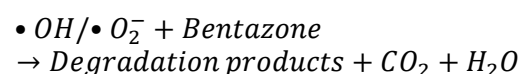
(۴)



(۵)



(۶)



۷- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، تخریب نوری علف‌کش‌های کشاورزی با استفاده از کامپوزیت‌های نانوساختار $TiO_2/Clinoptilolite$ سنتز شده به روش تلقیح مرطوب مورد بررسی قرار گرفت. بر اساس نتایج به دست آمده، می‌توان گفت که استفاده از ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت به عنوان یک پایه ارزان قیمت و در دسترس با ظرفیت جذب بالا در کنار مقدار بهینه بارگذاری (۳۰ درصد وزنی) سبب بهبود قابل ملاحظه کارایی فتوکاتالیستی TiO_2 در تصفیه پساب‌های آلوده به سموم کشاورزی مختلف شده است. به طوری که مقدار 0.25 g/L از فتوکاتالیست بهینه T30-Clin در مدت زمان ۲ ساعت تابش نور توانسته است محلول حاوی 10 ppm آلاینده‌های بنتازون و پاراکوات را به ترتیب به میزان ۹۲٪ و ۹۶٪ حذف کند. سینتیک فرآیند تخریب نوری سموم کشاورزی با استفاده از فتوکاتالیست‌های مورد مطالعه در این پژوهش منطبق بر سینتیک واکنش لانگمویر-هینشل وود و بیانگر سرعت تخریب بیشتر بنتازون با استفاده از نانوکامپوزیت T30-Clin است. به کارگیری بستر نانوساختار کلینوپتیلولیت، نه تنها به کاهش بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره و افزایش ظرفیت جذب منجر می‌شود بلکه توزیع نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم را بهبود داده و از تجمع این ذرات و تشکیل کلوخه‌ها روی سطح فتوکاتالیست می‌کاهد. با این حال بارگذاری بیش از اندازه دی‌اکسید تیتانیوم بر روی بستر ژئولیتی، اثرات مثبت حضور پایه را به دلیل انسداد حفرات و تشکیل کلوخه‌ها کاهش می‌دهد.

- CuO-nano-clinoptilolite*". Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20(4): 1421-1431.
- [20] Yan, Z., Yu, X., Zhang, Y., Jia, H., Sun, Z., and Du, P. (2014). "Enhanced visible light-driven hydrogen production from water by a noble-metal-free system containing organic dye-sensitized titanium dioxide loaded with nickel hydroxide as the cocatalyst". Applied Catalysis B: Environmental, 160: 173-178.
- [21] Sreethawong, T., Junbua, C., and Chavadej, S. (2009). "Photocatalytic H_2 production from water splitting under visible light irradiation using Eosin Y-sensitized mesoporous-assembled Pt/TiO₂ nanocrystal photocatalyst". Journal of Power Sources, 190(2): 513-524.
- [22] Wang, C., Shi, H., and Li, Y. (2012). "Synthesis and characterization of natural zeolite supported Cr-doped TiO₂ photocatalysts". Applied Surface Science, 258(10): 4328-4333.
- [23] Park, M., Kwak, B. S., Jo, S. W., and Kang, M. (2015). "Effective CH₄ production from CO₂ photoreduction using TiO₂/x mol% Cu-TiO₂ double-layered films". Energy Conversion and Management, 103: 431-438.
- [24] Anpo, M., Yamashita, H., Ichihashi, Y., Fujii, Y., and Honda, M. (1997). "Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O on titanium oxides anchored within micropores of zeolites: Effects of the structure of the active sites and the addition of Pt". Journal of Physical Chemistry B: Materials, Surfaces, Interfaces, and Biophysical, 101(14): 2632-2636.
- [25] Yahiro, H., Miyamoto, T., Watanabe, N., and Yamaura, H. (2007). "Photocatalytic partial oxidation of α -methylstyrene over TiO₂ supported on zeolites". Catalysis Today, 120(2): 158-162.
- [26] Yoong, L., Chong, F. K., and Dutta, B. K. (2009). "Development of copper-doped TiO₂ photocatalyst for hydrogen production under visible light". Energy, 34(10): 1652-1661.
- [27] Jiang, C., Lee, K. Y., Parlett, C. M. A., Bayazit, M. K., Lau, C. C., Ruan, Q., Moniz, S. J. A., Lee, A. F., and Tang, J. (2016). "Size-controlled TiO₂ nanoparticles on porous hosts for enhanced photocatalytic hydrogen production". Applied Catalysis A: General, 521: 133-139.
- [28] Wang, C. and Li, Y. (2014). "Preparation and characterisation of S doped TiO₂/natural zeolite with photocatalytic and adsorption activities". Materials Technology, 29(4): 204-209.
- [29] Akbari Sene, R., Sharifnia, S. and Moradi, G. R. (2018). "On the impact evaluation of various chemical treatments of support on the photocatalytic properties oxidation methods". Journal of Electroanalytical Chemistry, 637(1-2): 33-42.
- [11] Sorolla II, M. G., Dalida, M. L., Khemthong, P., and Grisdanurak, N. (2012). "Photocatalytic degradation of paraquat using nano-sized Cu-TiO₂/SBA-15 under UV and visible light". Journal of Environmental Sciences, 24(6): 1125-1132.
- [12] Wei, X., Wang, X., Pu, Y., Liu, A., Chen, C., Zou, W., Zheng, Y., Huang, J., Zhang, Y., Yang, Y., Naushad, M., Gao, B., and Dong, L. (2021). "Facile ball-milling synthesis of CeO₂/g-C₃N₄ Z-scheme heterojunction for synergistic adsorption and photodegradation of methylene blue: characteristics, kinetics, models, and mechanisms". Chemical Engineering Journal, 420(2): 127719.
- [13] Akbari Sene, R., Moradi, G. R., Sharifnia, S., and Rahmani, F. (2020). "Hydrogen evolution via water splitting using TiO₂ nanoparticles immobilized on aluminosilicate mineral: synergistic effect of porous mineral and TiO₂ content". 208: 273-286.
- [۱۴] اکبری سنه، ر.، شریف نیا، ش.، مرادی، غ.؛ ۱۳۹۳؛ "افزایش تولید فتوکاتالیستی هیدروژن از طریق بکارگیری تابش التراسوند در طول فرآیند سنتز فتوکاتالیست تیتانیا روی پایه کلینوپتیلولیت". پژوهش نفت، دوره ۲۷، شماره ۹۳، ص ۵۲-۳۹.
- [15] Mohamed, R. M., Ismail, A. A., Othman, I., and Ibrahim, I. A. (2005). "Preparation of TiO₂-ZSM-5 zeolite for photodegradation of EDTA". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 238(1-2): 151-157.
- [16] Pastrana-Martínez, L. M., Morales-Torres, S., Kontos, A. G., Moustakas, N. G., Faria, J. L., Doña-Rodríguez, J. M., Falaras, P., and Silva, A. M. T. (2013). "TiO₂ surface modified TiO₂ and graphene oxide-TiO₂ photocatalysts for degradation of water pollutants under near-UV/Vis and visible light". Chemical Engineering Journal, 224: 17-23.
- [17] Akbari Sene, R., Moradi, G. R., and Sharifnia, S. (2017). "Sono-dispersion of TiO₂ nanoparticles over clinoptilolite used in photocatalytic hydrogen production: Effect of ultrasound irradiation during conventional synthesis methods". Ultrasonics Sonochemistry, 37: 490-501.
- [18] Rahmani, F., Haghghi, M., and Mahboob, S. (2016). "CO₂-enhanced dehydrogenation of ethane over sonochemically synthesized Cr/cclinoptilolite-ZrO₂ nanocatalyst: Effects of ultrasound irradiation and ZrO₂ loading on catalytic activity and stability". Ultrasonics Sonochemistry, 33: 150-163.
- [19] Nezamzadeh-Ejhi, A., and Zabihi-Mobarakeh, H. (2014). "Heterogeneous photodecolorization of mixture of methylene blue and bromophenol blue using

and hydrogen evolution of sonochemically synthesized TiO₂/Clinoptilolite". International Journal of Hydrogen Energy, 43(2): 695-707.

[30] Hieu, V.Q., Phung, T. K., Nguyen, T-Q., Khan, A., Doan, V. D., Tran, V. A., and le, V. T. (2021). "Photocatalytic degradation of methyl orange dye by Ti₃C₂-TiO₂ heterojunction under solar light". Chemosphere, 276: 130154.

¹ Environmental Protection Agency

² Blue shift

³ Quantization effect

⁴ Tauc plot

⁵ Kubelka-Munk function

⁶ Oxygen vacancies