

کاربرد فوتوکاتالیستها در حذف آلاینده های کشاورزی

رویا محمدزاده کاخکی^۱

^۱ مجتمع آموزش عالی گناباد

Email: Romohammadzadeh@gonabad.ac.ir

چکیده

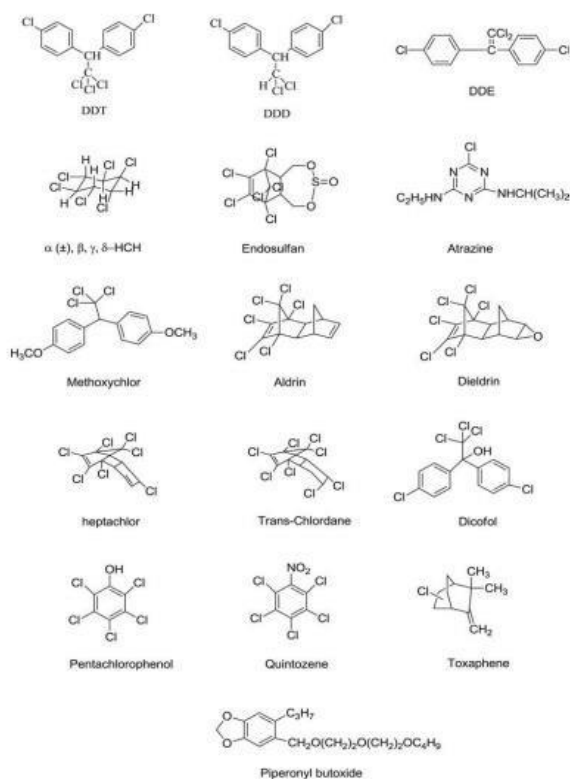
استفاده از آفت کش های کشاورزی در سالهای اخیر توسعه زیادی پیدا کرده است و این موجب نفوذ این آلاینده ها به آبهای محیط زیستی گردیده است. استفاده از مواد کارا برای حذف این آلاینده ها از اهمیت زیادی برخوردار است. در بین روشهای موجود استفاده از فوتوکاتالیستها کارایی بسیار بالایی دارد. این مواد می توانند در حضور نور خورشید آلاینده ها را تخریب کرده و از بین ببرند. جذب نور خورشید منجر به تحریکات مولکولی در فوتوکاتالیست می شود و به گروههای عاملی موجود در آفت کشها حمله میکند و آنها را از بین می برد. مطالعات زیادی در زمینه حذف آفت کش ها انجام شده است و لازم است بررسی میزان و دامنه تاثیر سموم بر محیط زیست ادامه یابد. در این مقاله ما به مشکلات آفت کش ها و انواع آن و استفاده از انواع فوتوکاتالیستها کارا در حذف این آلاینده ها می پردازیم.

واژگان کلیدی: فوتوکاتالیست، آفت کش، تخریب، نور مرئی

مقدمه

شده است (۱۰). شکل 1 ساختار آفت کش های اصلی کلردار (OC) فعلی را نشان می دهد.

در حال حاضر محصولات جانبی سموم دفع آفات به دلیل غلظت و سمیت بالاتر نسبت به آفت کشهای اصلی، بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. DDD و DDE محصولات جانبی سمی تر از DDT هستند. دیلدین یک محصول جانبی سمی آلدین است. بنابراین، مقررات اروپا (EEC /414/91) (تصریح کرده است که قبل از عرضه آفت کش های جدید به بازار باید تحقیقات زیست محیطی بر روی متابولیت کامل و همچنین میزان محصولات تخریب انجام شود.



شکل 1 ساختارهای شیمیایی آفت کش های معمولی کلر آلی (۱۱)

۱- مصرف و تولید سموم دفع آفات

بزرگترین مصرف کننده سموم دفع آفات در جهان، اروپا و پس از آن آسیا است. علاوه بر این، چین، آمریکا، برزیل، فرانسه و ژاپن بزرگترین تولیدکنندگان آفت کش در جهان هستند (۱۲). در سال 2007، 75/44 درصد از کل فروش

بر اساس تعریف آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (USEPA)، آفت کش به هر ماده یا مخلوطی اطلاق میشود که بتواند از آفات جلوگیری کند یا منجر به تخریب، دفع یا کاهش آن ها گردد. آفت کش ها می توانند مواد شیمیایی، موجودات زنده مانند ویروس ها یا باکتری ها، قارچ کش ها، ضد عفونی کننده ها یا هر وسیله ای برای مبارزه با آفات باشند. انسان از آفت کش ها برای از بین بردن مواد مضر مانند آفات به منظور محافظت از محصولات کشاورزی استفاده می کند (۱). برای آفات هدف، بیشتر آفت کشهای مورد استفاده حشره کش ها و علف کش ها هستند، اما سایر آفت کشها شامل قارچ کشها، کنه کشها، نرم تن کشها و غیره نیز مورد استفاده قرار می گیرند (۲). آفت کش ها را می توان با توجه به خواص شیمیایی به عنوان کلرهای ارگانیک (OCS) کاربامات ها، ارگانوفسفره ها و اوره های جایگزین طبقه بندی کرد. در میان آنها، OC ها مضر هستند و متعلق به آلاینده های آلی پایدار (POPs) هستند که می توانند آسیب قابل توجهی به محیط زیست وارد کنند. آفت کش های ارگانوکلرین عمدتاً حشره کش هستند و از دهه 1940 تا 1980 به طور گسترده ای در کشاورزی و کنترل پشه ها استفاده شده اند. ترکیبات نماینده OCS عبارتند از دیلدین، کلرودی فنیل تری کلرواتان (DDT)، کلردان، دیلدین، متوکسی کلر، لیندان و هگزا کلرید بنزن. اینها منجر به اختلالات غدد درون ریز (EDCs) می شوند و هر سال حدود 1 میلیون مورد مسمومیت رخ می دهد (۴و۵).

آفت کش ها به دلیل ماندگاری و تجمع زیستی زیاد، در فرآیند ساخت و فرمول سازی، خطرات بیشتری برای سلامتی ایجاد می کنند. بنابراین زمین های کشاورزی و محیط های ساحلی (۶)، پستانداران دریایی (۷)، غذاهای دریایی، پرندگان و انسان ها (۸) تحت تأثیر قرار می گیرند. علاوه بر این، آفت کشها میتوانند از طریق هوا یا آب جابجا شوند (۹). به عنوان مثال، انتقال هگزاکلروسیکلو هگزان و اندوسولفان از زمین های کشاورزی منجر به خطرات جدی برای موجودات آبی

با آفت کش ها و 220000 مورد مرگ در کشورهای در حال توسعه وجود داشته است (۱۶) و 2.2 میلیون نفر با تهدید قرار گرفتن در معرض آفت کش ها مواجه هستند (۱۷). آفت کش ها می توانند از طریق بلع، استنشاق یا تماس با لایه بالایی پوست وارد بدن انسان شوند. اگرچه بدن انسان مکانیسمی برای دفع سموم دارد، اما در برخی موارد، همچنان از طریق سیستم گردش خون جذب شده و در بدن باقی می ماند. مطالعات نشان داده اند که آفت کش ها ارتباط نزدیکی با ایجاد سرطان دارند. قرار گرفتن طولانی مدت در معرض آفت کش ها خطر بیشتری برای تومورهای بدخیم مختلف مانند لوسمی، نوروبلاستوما، سارکوم، سرطان تخمدان، سرطان ریه، سرطان معده، سرطان روده بزرگ، سرطان مثانه و سرطان رکتوم دارد.

۲-۲- تأثیر بر تنوع زیستی

آلودگی آفت کش ها در آبهای زیستی می تواند به موجودات آبی آسیب برساند و بر گیاهان آبی تأثیرگذار باشد. اکسیژن محلول در سیستم آب را کاهش می دهد و باعث تغییر در فیزیولوژی و رفتار گروه های ماهی می شود. حدود 80 درصد از اکسیژن محلول توسط گیاهان آبی تامین می شود که برای بقای موجودات آبی ضروری است. کشته شدن جانوران آبی توسط علف کش ها منجر به کاهش سطح اکسیژن محلول و در نهایت منجر به خفگی و کاهش بهره وری زندگی ماهیان می شود. با توجه به آلودگی ناشی از روان آب سطحی از زمین های کشاورزی، میزان آفت کش ها در آب های سطحی بسیار بیشتر از آب های زیرزمینی است. سموم دفع آفات از طریق نشت آب های سطحی آلوده، تخلیه نامناسب و سرریز تصادفی وارد زمین می شوند و نه تنها باعث مرگ گیاهان ناچیز می شوند، بلکه اثرات کشنده ای بر گیاهان خشکی می گذارند. علاوه بر این، با وجود علف کش ها با دوز کم، سولفونیل اوره ها، سولفونامیدها یا ایمیدازولینون ها نیز اثرات مضر بر بهره وری محصولات غیرهدف، گیاهان طبیعی و حیات وحش خواهند داشت (۱۹).

۲-۳ آلودگی خاک

آفت کش ها توسط ایالات متحده انجام شد. آترازین یک آفت کش پرمصرف به ویژه در کشورهای توسعه یافته است. و مصرف آن در سال 2005 به 39.57 میلیون پوند رسید (۱۲). تولید آفت کش در هند در سال 1952 آغاز شد. این کشور پس از چین دومین تولید کننده آفت کش در آسیا است و در رتبه دوازدهم جهان قرار دارد (۱۳). علاوه بر این، تولید آفت کش های صنعتی به طور پیوسته از 5000 تن در سال 1958 به 102240 تن در سال 1998 در هند افزایش یافته است. از سال 1996 تا 1997، تقاضا برای آفت کش ها حدود 500 میلیون دلار آمریکا تخمین زده می شود که حدود 2 درصد از بازار جهانی را تشکیل می دهد.

۲- اثرات مخرب آفت کش ها

اثرات مضر ناشی از استفاده از آفت کش ها بسیار گسترده است و اثرات تهدید کننده ای بر حیات گونه های غیرهدف از جمله حیوانات، تنوع زیستی گیاهی، اکوسیستم های آبی و خشکی دارد. بر اساس داده ها، حدود 80 تا 90 درصد از آفت کش ها پس از کاربرد در محیط هستند (۱۴) و باعث ایجاد خطر برای ارگانیسمهای غیرهدف می شود. آفت کش های باقی مانده در محیط برای جانوران مختلف مانند عقابها، شاهین و ... مضر بوده اند (۱۵). علاوه بر این، هوا، آب و خاک نیز تا مرز خطرناکی توسط این مواد شیمیایی آلوده می شوند. با توجه به حلالیت آفت کش ها، دو راه مختلف برای ورود به اکوسیستم وجود دارد. آفتکش های محلول در آب، در آب حل می شوند و به جریانهای آب، رودخانه ها و دریاچه ها منتقل میشوند و به گونه های غیرهدف آسیب میرسانند. آفت کش های محلول در چربی نیز وارد بافت های بدن حیوانات می شوند.

۲-۱ تأثیر بر انسان

استفاده طولانی مدت یا تصادفی از آفت کش ها مشکلات جدی برای سلامتی ایجاد کرده است. در چند دهه گذشته، با افزایش استفاده از آفت کش ها، قرار گرفتن در معرض مواد شیمیایی به طور قابل توجهی افزایش یافته است. طبق گزارش سازمان جهانی بهداشت، تقریباً 3000000 مورد مسمومیت

(۲۳). به منظور تجزیه موثر DDT در محیط، تصفیه زیستی (۲۴)، حفاری خاک، سوزاندن یا تخریب حرارتی (۲۵)، فناوری فوتوکاتالیستی، شستشوی خاک (۲۶) و واکنش های کاتالیز شده با فلز (۲۷) مورد مطالعه قرار گرفتند. با این حال، این روشها تحت تأثیر توانایی تخریب آهسته و تشکیل محصولات جانبی سمی قرار میگیرند و در نتیجه کارایی محدود میشود. برای حل این مشکلات، نانوذراتی که بسیار کارآمد، مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست هستند در سراسر جهان مورد استفاده قرار گرفته اند که میتوانند DDT را در مدت زمان کوتاهی حدود 100 درصد تجزیه کنند (۲۸). اکسیداسیون فتون در شرایط اسیدی ثابت کرده است که یک فناوری موثر و اقتصادی برای تخریب DDT است (۲۹). گوتم و سورش (۳۰) از سیستم Mg/Pd برای انجام واکنش کلر زدایی DDT در فاز آبی حاوی سورفکتانت استفاده کردند که در آن غلظت 100 پی پی ام از DDT با موفقیت در مدت زمان ۱ ساعت تجزیه شدند. علاوه بر این، نانوذرات نیکل/آهن می توانند به طور موثر DDT را در محلولهای آبی تحت شرایط ملایم اسید اقلیا تجزیه کنند.

۳-۲ اندوسولفان

این آفت کش را می توان روی سبزیجات، میوه ها، غلات و پنبه مختلف استفاده کرد (۳۱). دارای دو استریو ایزومر، a (نیمه عمر 60 روز) و b (نیمه عمر 800 روز) است که در نسبت 3:7 تشکیل شده است (۳۲). این دو ایزومر هنگام قرار گرفتن در معرض نور، تحت فوتولیز قرار می گیرند و اندوسولفان دیول تولید می کنند (نیمه عمر 7 سال). در خاک، سولفات اندوسولفان پس از فرآیند تجزیه زیستی تشکیل می شود که سمیت مشابهی با ترکیب اصلی داشته و در محیط ماندگارتر است (۳۳). بنابراین، اندوسولفان به طور گسترده در آب های سطحی و زیرزمینی در سراسر جهان یافت می شود (۳۴). اگرچه انواع a و b اندوسولفان بسیار پایدار هستند، نانو فوتوکاتالیست TiO_2 دوپ شده با نقره می تواند به طور موثر اندوسولفان را تجزیه کرده و متابولیت سمی اندوسولفان سولفات را به طور کامل معدنی کند (۳۵).

۳-۳ کلردان

آفت کشها و محصولات تبدیل آفتکشها از طریق روان آب و شستشو از خاک خارج می شوند و در نتیجه باعث ایجاد مشکلاتی برای سلامتی آب آشامیدنی مردم می شوند. میزان ماندگاری آفت کش ها و محصولات تبدیلی در خاک به ویژگی های خاک و آفت کش بستگی دارد. تأثیرگذارترین مورد مربوط به خاکهای محتوای ماده آلی (OM) است، چراکه جذب آفت کش ها و محصول تبدیلی با محتوای آلی افزایش می یابد. علاوه بر این، pH خاک نیز یک عامل ضروری است و با کاهش pH خاک، جذب آفت کشها افزایش می یابد (۲۰).

۳- نوع و تجزیه آفت کش ها

کلرهای ارگانیک (OCs) یک دسته سموم خطرناک هستند و استفاده از آنها در برخی کشورها ممنوع یا محدود شده است. منابع اصلی OC ها شامل صنایع غذایی، کشاورزی و زباله های فاضلاب است. هنگامی که غلظت های بالای OCs در فاضلاب به بدنه های آبی تخلیه می شود، منجر به مشکلات زیست محیطی می شود. به دلیل سمیت بالا، ماندگاری و تجمع زیستی، OCs باید از پساب حذف شوند. حشره کش های آلی کلردار، ترکیبات آلی با ساختار پایه هیدروکلرها هستند و اتم های کلر به اتم های کربن متصل هستند که دارای اثرات حشره کشی می باشند. بیشتر آفت کش های ارگانو کلر دارای ویژگی هایی مانند هزینه کم تولید و باقی ماندن طولانی مدت در محیطزیست، حیوانات و گیاهان هستند. چنین ترکیباتی دارای اثرات حشره کشی عالی بوده و در شمار رایج ترین آلاینده های محیطی در جهان قرار دارند. در اینجا به معرفی تعدادی از آفت کشهای معمول کلردار آلی می پردازیم:

۳-۱ دی کلرودی فنیل تری کلرو اتان (DDT)

به طور گسترده ای به عنوان یک حشره کش در دهه های 1940 و 1970 مورد استفاده قرار گرفت و در کشاورزی و بهداشت عمومی برای بررسی مالاریا و سایر بیماری های پشه مانند تب زرد و آنسفالیت استفاده شده است. آفت کش ها دارای خواص ماندگاری و بزرگ نمایی زیستی در زنجیره غذایی هستند (۲۱). DDT مدتها در خاک باقی می ماند (۲۲) و خطرات قابل توجهی برای انسان و محیط زیست دارد

است (۴۴). نوعی قارچ می‌تواند هپتاکلر را ۷۱٪ تا ۹۰٪ تجزیه کند (۳۸).

۴- نقش فوتوکاتالیست‌ها در تخریب آفت‌کش‌ها

با توجه به توسعه سریع صنعت، تعداد آلاینده‌ها نیز به طور قابل توجهی افزایش یافته است. آلاینده‌هایی مانند آفت‌کش‌ها خطرات جدی را برای محیط زیست ایجاد کرده‌اند (۴۵). برای مقابله با این آلاینده‌های نوظهور، فن‌آوری‌های جدید تصفیه با فوریت یا مورد نیاز است. فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOP) به عنوان یک روش عملی برای کاهش آلاینده‌ها تأیید شده است. این روش شامل H_2O_2/UV ، O_3/UV ، $O_3/H_2O_2/UV$ ، اکسیداسیون فنتون و فوتوکاتالیز می‌شود. در این میان، فوتوکاتالیز ناهمگن ثابت کرده است که می‌تواند آلاینده‌ها را به طور کامل در فاز گاز یا مایع از بین ببرد (۴۶).

فناوری فوتوکاتالیز ناهمگن پتانسیل زیادی در حذف آلاینده‌ها دارد. بیش از ۱۰ سال است که کشورها به دنبال بهبود کارایی فناوری فوتوکاتالیتیکی در حذف مواد آلاینده هستند. با این حال، هنوز مشکلات زیادی برای کاربرد این مواد در مقیاس بزرگ وجود دارد. در حال حاضر، بهبود راندمان فوتوکاتالیستی توجه زیادی را به خود جلب کرده است، چراکه این روش برای کاربردهای محیطی مقرون به صرفه تر و قوی تر عمل می‌کند. فوتوکاتالیز نور مرئی یک روش موثر برای حذف آلاینده‌ها بوده و پتانسیل بالایی دارد. بنابراین، محققان به دنبال افزایش بهره‌وری، آماده‌سازی کاتالیزورها در بستر ثابت، بازیابی کاتالیزور و استفاده در مقیاس بزرگ از سیستم‌های فوتوکاتالیستی هستند (۴۷).

رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده توسط فرآیند واکنش فوتوکاتالیستی دارای ظرفیت اکسایشی بالایی هستند و تخریب آلاینده‌ها محصولات جانبی مضر تولید نمی‌کند. تیتان در مقیاس نانو با توانایی اکسیداسیون قوی به طور گسترده‌ای به عنوان یک فوتوکاتالیست استفاده شده است که می‌تواند آلاینده‌ها یا ترکیبات آلی را تحت نور ماوراء بنفش تجزیه کند (۴۸، ۴۹). تحت تابش نور فرابنفش، الکترون موجود در باند ظرفیت دی اکسید تیتانیوم به نوار

در سال ۱۹۴۸، کلردان برای اولین بار برای استفاده در ایالات متحده ثبت شد. همچنین در اوایل دهه ۱۹۸۰ به طور گسترده برای کنترل موربانه‌های خانگی در ژاپن استفاده شد (۳۶). کلردان و کاربرد کشاورزی ترکیبات فوتوکاتالیست نور مرئی دارای ضرایب پخش بالایی هستند که در بیوسفر، انسان و محیط زیست در همه جا وجود دارد و باعث نگرانی در مورد اثرات نامطلوب آنها شده است (۳۷). به دلیل ماندگاری و سمیت بالای کلردان، در فهرست آلاینده‌های آلی پایدار (POP) قرار می‌گیرد. کلردان ترکیبی از بیش از ۵۰ ماده شیمیایی است. ترانس کلردان ۲.۱۳٪ و سیس کلردان ۳.۱۱٪ دارای بالاترین میزان در مخلوط هستند. کلردان را می‌توان با روش‌های میکروبی تجزیه کرد (۳۸).

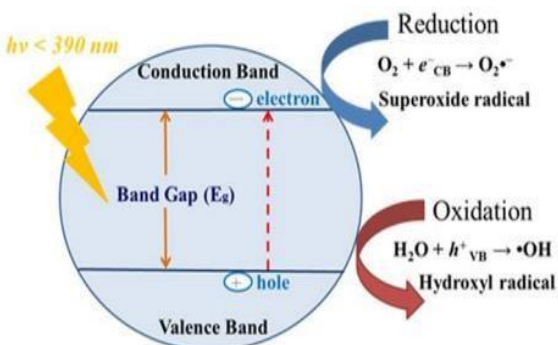
۳-۴ اندرین

اندرین به طور گسترده‌ای در کشاورزی در برابر حشرات برنج استفاده می‌شود و باعث ایجاد خطرات زیست محیطی شده است که در نتیجه استفاده محدود در چندین کشور است. این ماده در خاک با نیمه عمر حدود ۶ سال پایدار است (۳۹). مطالعات نشان داده‌اند که اندرین می‌تواند با روش میکروبی تجزیه شود (۴۰). باتلر و همکاران از روی اسیدی شده برای کلر زدایی اندرین استفاده کرده است (۴۱).

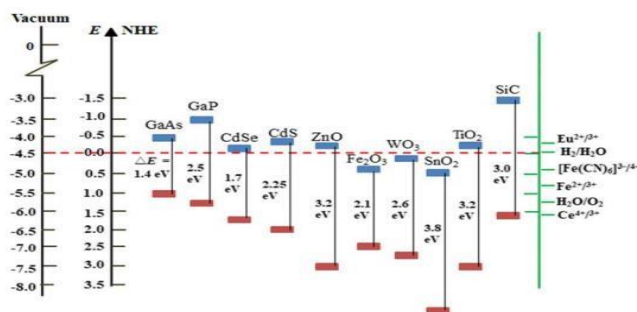
۳-۵ هپتاکلر

هپتاکلر به طور گسترده در کشورهای در حال توسعه مورد استفاده قرار می‌گیرد و عمدتاً موربانه‌ها و حشرات خاک را در دهه‌های ۱۹۶۰ و ۱۹۷۰ هدف قرار می‌دهد. این آفت‌کش با نیمه عمر ۲۵۰ روز و ماده‌ای سرطان‌زا است (۴۲). تا حدود ۱۴ و ۱۶ سال پس از استفاده از آفت‌کش‌ها، مقادیر کمی از هپتاکلر و محصول جانبی پایدارتر اپوکسید هپتاکلر در خاک شناسایی شده است. به همین دلیل تولید و استفاده از آن از دهه ۱۹۷۰ محدود شده است (۴۳). با این حال، برخی از کشورهای در حال توسعه به دلیل هزینه تولید پایین و طیف وسیع استفاده از آن، همچنان به استفاده از این آفت‌کش ادامه می‌دهند. تخریب هپتاکلر توسط میکروارگانیسم‌ها یا قارچ‌های باکتریایی به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته

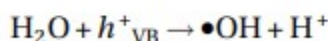
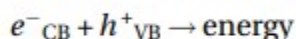
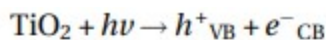
فرودی، جفت الکترون-حفره می تواند به تولید ادامه دهد. علاوه بر این، حامل های بار در سطح دی اکسید تیتانیوم می توانند یک واکنش ردوکس را با جذب سطحی انجام دهند. حفره مثبت می تواند هیدروکسید یا آب روی سطح کاتالیزور دی اکسید تیتانیوم را اکسید کند تا رادیکال های هیدروکسیل تولید شود. واکنش ها در زیر نشان داده شده است



شکل 2. طرح واره تولید جفت الکترون-حفره و واکنش رابط پس از برانگیختن دی اکسید تیتانیوم توسط نور.



شکل 3. شکاف انرژی مواد نیمه هادی مختلف.

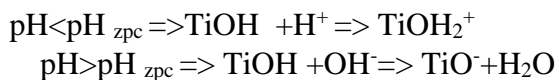


رادیکالهای هیدروکسیل اکسیدانهای بسیار قوی هستند که میتوانند به سرعت مواد آلی را اکسید کرده و نمکهای معدنی، آب و دی اکسید کربن تولید کنند. علاوه بر این، الکترونها به سرعت با مولکولهای اکسیژن جذب شده روی دیاکسید تیتانیوم واکنش میدهند تا رادیکالهای آنیون سوپراکسید را تشکیل دهند. در همان زمان، آنها می توانند بیشتر با H^+ واکنش دهند تا رادیکال های پراکسید هیدروژن ($\bullet\text{OOH}$)

رسانایی برانگیخته شده و یک جفت الکترون-حفره را تشکیل می دهد. حفره ها با آب یا هیدروکسید واکنش می دهند تا رادیکال های هیدروکسیل تولید کنند (50، 51). با این حال، محدودیت اصلی سیستم فوتوکاتالیستی این است که جفت الکترون-حفره به راحتی دوباره ترکیب می شود، که بر بازده رادیکال های هیدروکسیل تأثیر می گذارد و کاربرد را دشوار می کند (52). تحقیقات نشان میدهد که استفاده از کامپوزیتهای دوپه شده در مقیاس نانو می تواند جداسازی جفت های الکترون-حفره را تسهیل کند، تا نوترکیبی کاهش یافته و فعالیت فوتوکاتالیستی افزایش یابد (53). علاوه بر این، ترکیب فوتوکاتالیز و فناوری جداسازی غشایی نیز میتواند اثرات هم افزایی ایجاد کند که پتانسیل بالایی برای تولید آب تمیز دارد (54). با این حال، سیستم فوتوکاتالیستی که در مقیاس بزرگ مورد استفاده قرار میگیرد هنوز مشکلات زیادی مانند طراحی پیکربندی، بازده کوانتومی، تأثیر پارامترهای عملیاتی، غیرفعالسازی کاتالیزور دارد که باید با استفاده ترکیبی از فوتوکاتالیزور و سایر فناوریهای بر آنها غلبه کرد. مکانیسم فرایند فوتوکاتالیز، واکنش یک کاتالیزور نیمه هادی با طول موج مناسب است. برای فوتوکاتالیست ها، الکترون ها در باند ظرفیت تحت شرایط دمایی معمولی اتاق قرار دارند. هنگامی که نور با طول موج مناسب به اندازه شکاف انرژی به ماده بتابد، الکترون ها از نوار ظرفیت (VB) به نوار رسانایی (CB) برانگیخته می شوند و در نتیجه جفت الکترون-حفره (e^-/h^+) تولید می کنند (شکل 2) (55-57). شکاف انرژی همچنین می تواند برای ارزیابی توانایی اکسیداسیون-کاهش ماده استفاده شود (58). شکل 3 سطح شکاف انرژی را برای تعدادی از مواد نشان می دهد (59-61).

در سیستم فوتوکاتالیستی نیمه هادی ها، زمانی که انرژی فوتون فرودی مناسب باشد، الکترون های VB به تراز CB برانگیخته می شوند و حفره های مثبتی در VB باقی می گذارند (55). برای کریستال های آناتاز نیمه هادی های دی اکسید تیتانیوم، به دلیل شکاف انرژی 3.2 eV، منبع نور UV با طول موج کمتر از 390 نانومتر برای تحریک موثر مورد نیاز است. با توجه به ورودی پیوسته انرژی فوتون

pH_{zpc} آن بین 5.4 و 7 است (۶۵). در شرایط اسیدی و قلیایی، می‌تواند پروتونه و دپروتونه شود. (۶۶).



در شرایط اسیدی ($pH < pH_{zpc}$) سطح نانو TiO_2 بار مثبت دارد و جذب آلاینده‌های با بار منفی افزایش یافته و به راحتی به سطح فعال جذب میشود، بنابراین واکنش فوتوکاتالیستی بعدی افزایش مییابد (۶۵، ۶۷). در محیط قلیایی ($pH > pH_{zpc}$) سطح نانو دی اکسید تیتانیوم دارای بار منفی است و جذب آلاینده‌های با بار مثبت موثر است.

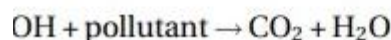
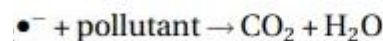
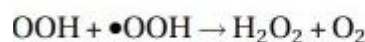
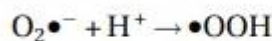
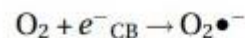
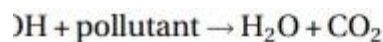
رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده توسط واکنش بین یون‌های هیدروکسید و حفره‌ها نیز در pH قلیایی بیشتر خواهند بود و راندمان فوتوکاتالیست افزایش می‌یابد (۶۸). لیو و همکاران (۶۹) گزارش کردند که راندمان تخریب متا میدوفوس در شرایط قلیایی دو برابر شرایط اسیدی است. با این حال، یک مطالعه هنوز نشان می‌دهد که در مقایسه با pH خنثی یا قلیایی، کاهش فوتوکاتالیستی برخی از آلاینده‌های آلی تحت شرایط pH اسیدی موثر است (۷۰). فرناندز و همکاران (۷۱) دریافتند که $azo-dye\ orange\ II$ تخریب بیشتری در شرایط $pH\ 3$ دارد. بنابراین، pH تأثیر قابل توجهی بر واکنش فوتوکاتالیستی دارد و باید با تحقیقات تجربی مناسب‌ترین مقدار pH انتخاب شود.

2.4 شدت نور

انتخاب شدت نور مناسب می‌تواند به طور موثری کارایی واکنش فوتوکاتالیستی را بهبود بخشد. نرخ تخریب به صورت خطی تحت یک منبع نور با شدت کم (0 تا 20 میلی وات بر سانتیمتر مربع) افزایش می‌یابد، که نشان می‌دهد افزایش شدت نور می‌تواند کارایی فرایند فوتوکاتالیستی نانو را افزایش دهد (۵۴). در یک منبع نور با شدت متوسط (مثلاً 25 میلی وات بر سانتیمتر مربع)، سرعت واکنش فوتوکاتالیز به ریشه دوم شدت نور بستگی دارد. البته در منابع نوری با شدت بالا، سرعت واکنش هیچ تغییر قابل توجهی با شدت نور ندارد. گزارش‌ها نشان می‌دهند که اگر شدت نور ۱/۵ برابر افزایش یابد، راندمان تخریب فنل به 100٪ خواهد رسید. (۷۲).

3.4 سرعت جریان خوراک

را تشکیل دهند. به طور کلی گونه‌های اکسیژن فعال فوق به تخریب و اکسید آلاینده‌ها کمک می‌کنند.



1.4 اثر pH

پارامتر بسیار مهم در تخریب فوتوکاتالیستی، pH است که یکی از عوامل تعیین کننده برای ویژگی‌های بار سطحی کاتالیزور و مکانیسم تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل است. واکنش بین حفره‌های تولید شده با نور و یون‌های هیدروکسید، رادیکال‌های هیدروکسید را روی سطح نانو کاتالیست تولید میکند. در مقادیر pH خنثی یا بالا، رادیکال‌های هیدروکسید مهمترین گونه در نظر گرفته میشوند (۶۳-۶۲)، و در pH پایینتر حفره‌های دارای بار مثبت به عنوان ماده اصلی ایجاد واکنش‌های اکسیداسیون می‌باشند. هنگامی که PH نزدیک به pH_{zpc} است، ذرات فوتوکاتالیست تمایل به تجمع دارند (۶۴) و در نتیجه سطح و مکان‌های فعال کاهش می‌یابد و در نتیجه سرعت تخریب نوری کاهش می‌یابد. مقدار pH محیط بر یونیزاسیون یا تشکیل ترکیبات آلی تأثیر می‌گذارد و همچنین بر اندرکنش الکترواستاتیک بین فوتوکاتالیست و مولکول‌های آلاینده تأثیر می‌گذارد. مثلاً ممکن است در اثر سرعت بالاتر جذب از فوتوکاتالیز، انسداد سطح رخ دهد، و راندمان تخریب به طور قابل توجهی کاهش یابد.

مقدار pH روی برهمکنش بین مولکول‌های حلال و کاتالیزورها و رادیکال‌های آزاد یا واسطه‌های تشکیل شده در طی واکنش فوتوکاتالیستی تأثیر می‌گذارد. pH نقش مهمی در جذب سطحی ایفا می‌کند و در نتیجه راندمان حذف را تحت تأثیر قرار می‌دهد. TiO_2 در زمینه‌های کشاورزی کاربرد دارد و

5.۴ تعداد لایه های بارگذاری کاتالیست

پوشش چند لایه کاتالیزور می تواند به علت تعدد کاتالیزورهای موجود سرعت واکنش فوتوکاتالیستی را افزایش دهد. بارگذاری بیش از حد ممکن است البته کارایی فرآیند را کاهش دهد. علاوه بر این، لایه داخلی ماده کاتالیزور توسط سطح بیرونی مسدود می شود و در نتیجه احتمال نوترکیبی جفت الکترون-حفره افزایش می یابد و بازده فوتوکاتالیستی کاهش می یابد. مطالعات نشان داده اند که وقتی تعداد پوشش به پنج لایه افزایش می یابد، راندمان تخریب نوری روند بهبود قابل توجهی دارد. هنگامی که تعداد پوشش از پنج لایه بیشتر شود، به آرامی افزایش می یابد. برای دستیابی به تخریب موثر فوتوکاتالیستی، تعداد پوشش ها باید بهینه سازی شود.

6.۴ دمای تثبیت لایه کاتالیست

خواص فیزیکی و شیمیایی فیلم به طور قابل توجهی تحت تاثیر دمای فرآیند تثبیت فوتوکاتالیست قرار می گیرد. کاهش دمای کلسینه، بر پایداری مکانیکی فیلم پوشش داده شده تاثیر منفی می گذارد. دما نیز نقش کلیدی در چسبندگی فیلم دارد. دمای کلسینه شده تاثیر قابل توجهی بر نوع کریستال TiO_2 دارد. به عنوان مثال، دمای کلسینه 450 درجه سانتیگراد کریستال از نوع آناتاز است، در حالی که نوع روتیل بالای 500 درجه سانتیگراد است. تحت دماهای مختلف، کارایی فوتوکاتالیز متیل اورانژ به وضوح در 500 درجه سانتیگراد بهبود یافته بود اما برای دمای 600 درجه سانتیگراد کاهش یافت (۷۷). بنابراین، یافتن دمای کلسیناسیون مناسب هنوز یک نیاز اساسی برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی و افزایش چسبندگی یک بستر است.

7.۴ انواع یون ها

تخریب فوتوکاتالیستی تحت تاثیر گونه های یونی موجود در آب قرار می گیرد. ماده یونی می تواند بر تعداد الکترون های فوتولید شده تاثیر بگذارد، از باز ترکیب جفت الکترون-حفره جلوگیری کند و رادیکال های هیدروکسیل را از بین ببرد. آنیونهای معدنی مانند کلر، NO_2 ، PO_4 ، SO_4 ، NO_3 و HCO_3 در آب فعالیت فوتوکاتالیستی را کاهش میدهند (۷۸). برهمکنش رادیکالهای حفره و هیدروکسید با یونهای معدنی،

نرخ جریان خوراک بر راندمان تصفیه سیستم عامل تاثیر می گذارد (۷۳). کاهش زمان نگهداری ممکن است منجر به کاهش راندمان واکنش شود. مطالعات مواد نانوساختار برای فوتوکاتالیست نور مرئی نشان داده اند که رنگ زدایی رنگ با افزایش سرعت جریان کاهش می یابد (۷۴). علاوه بر این، با افزایش شدت نور، راندمان حذف افزایش می یابد. هنگامی که نرخ جریان برای تخریب سایر آلاینده ها افزایش می یابد، این امر بر فعالیت فوتوکاتالیستی و جذب روی سطح TiO_2 تاثیر میگذارد و در نتیجه کاهش قابل توجهی در راندمان تخریب از 93٪ به 58٪ خواهد داشت. اگرچه افزایش نرخ جریان باعث افزایش تلاطم و در نتیجه غلبه بر محدودیتهای انتقال جرم میشود، نرخ جریان بیش از مقدار بهینه بر فعالیت فوتوکاتالیستی تاثیر منفی میگذارد. بنابراین لازم است به طور همزمان همبستگی بین سرعت جریان و راندمان فوتوکاتالیستی در نظر گرفته شود تا حداکثر بازده فوتوکاتالیستی به دست آید (۷۴).

4.۴ غلظت آلاینده ها

به طور کلی محدوده خاصی برای دامنه غلظتی آلاینده ها وجود دارد. افزایش غلظت آلاینده ها در یک محلول آبی می تواند کارایی فوتوکاتالیستی را بهبود بخشد و از سنتیک مرتبه اول تبعیت کند. هنگامی که غلظت از مناسب ترین محدوده فراتر رود، تاثیر نامطلوبی بر بازده فوتوکاتالیستی دارد (۷۵). در مقدار فوتوکالیست، شدت نور و زمان تابش ثابت، مکانهای فعال سطح کاتالیزور ثابت است. هنگامی که غلظت بالایی از آلاینده ها وجود داشته باشد، تخریب فوتوکاتالیستی کاهش می یابد. یکی از دلایل احتمالی تولید ناکافی گونه های اکسیدی است. در عین حال، غلظت بالا نیز باعث پراکندگی نور ماوراء بنفش و کاهش نفوذپذیری نور محلول می شود. تحت شرایط غلظت بالای آلاینده ها، مولکولهای آلاینده ای که جذب شده اند نیز ممکن است تمام مکانهای فعال کاتالیزور را اشغال کنند و باعث سنتیک مرتبه صفر شوند. علاوه بر این، هنگامی که فوتون ها ممکن است به صورت موثری سطح کاتالیزور نرسند و سپس انرژی فوتون را تضعیف شود (۷۶).

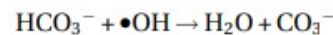
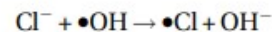
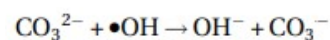
مه‌ار رشد آنها را دارند. در همین حال، بسیاری از مطالعات از منابع نور ماوراء بنفش برای ضد عفونی آب استفاده کرده اند (۸۶-۸۵). فاضلاب صنعت نساجی برای انسان و موجودات آبی خطرناک است. مطالعات بسیاری با تصفیه فوتوکاتالیستی برای فاضلاب و راندمان تخریب چاه نیز به دست آمده است (۸۹-۸۷). علاوه بر این، یک طراحی اختلاط ویژه از راکتور انجام شده و نانو دی اکسید تیتانیوم روی دانه های شیشه ای پوشانده شد و دانه های شیشه ای اصلاح شده با بور در راکتور طراحی شدند. ساختار ویژه می تواند قرار گرفتن در معرض اشعه UV را بهبود بخشد و به عملکرد مداوم مخزن واکنش دست یابد. مطالعات نشان داده است که این مخزن واکنش نانو فوتوکاتالیستی می تواند بیش از 98 درصد رنگ ها را تجزیه کند.

با توجه به مضرات احتمالی مواجهه انسان با بقایای آفت کش ها، برخی از کشورها نظارت دقیقی را اعمال کرده اند. هنگامی که از سموم دفع آفات استفاده می شود، بخشی از دوز به خاک می رسد و وارد منطقه محیطی می شود و در نتیجه هوا، آب های زیرزمینی و آب های سطحی آلوده می شوند. آفت کش های مختلفی در خاک ذخیره می شوند و شستشوی آب باعث آلودگی آب های زیرزمینی می شود. برخی از مطالعات نشان داده اند که فناوری فوتوکاتالیستی یک روش موثر برای تخریب آفت کش های آلی و معدنی است. به عنوان مثال، اندوسولفون، کینولفوس، ایمیداکلوپرید و کلروپیریفوس به طور کامل توسط سیستمهای فوتوکاتالیستی نانو تخریب شده اند (90-92).

این یک فناوری سبز است که می تواند در کشاورزی اعمال شود و محصولات را از بیماری ها محافظت کند. ترکیب فوتوکاتالیز و فناوری جداسازی غشایی، کاتالیزور کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم و گرافن، و دوپینگ با نانو تیتان پتانسیل کاربرد زیادی را نشان داده اند و می توانند استفاده گسترده از فوتوکاتالیز را گسترش دهند.

۶- نتیجه گیری و چشم انداز

رادیکالهای آزاد معدنی تولید می کنند. این رادیکالهای آزاد معدنی بر روی سطح نانو کاتالیست جذب میشوند و فعالیت فوتوکاتالیستی را کاهش میدهند.



یونهای کلر ممکن است با حذف حفره ها و رادیکالهای هیدروکسید بر تخریب فوتوکاتالیستی تأثیر منفی بگذارند و متعاقباً رادیکالهای کلر با واکنش پذیری تولید کنند (۷۹). پژوهش ها نشان می دهد که حضور یون های کلرید شرایط نامطلوبی در تخریب فوتوکاتالیستی تحت pH اسیدی ایجاد خواهد کرد (۸۱-۸۰).

۵- توسعه فوتوکاتالیست تحت تابش نور مرئی

با رشد سریع جمعیت و توسعه صنعتی، منابع آبی قابل دسترس برای زندگی انسان به شدت تحت تأثیر قرار می گیرد. آب حاوی اجزای غیر آلی سمی پاتوژن ها، اجزای فلزی کمیاب و اجزای مضرمانند آفت کش ها و علف کش ها است که زندگی انسان را به طور جدی به خطر می اندازد. اگرچه فلزات یا یونهای کمیاب در غلظتهای پایینی هستند، اما همچنان میتوانند باعث مشکلات سلامتی برای انسان شوند. بر اساس تحقیقات، فناوری فوتوکاتالیستی میتواند فلزات را به حالتی یونی غیرسمی تبدیل کرده و همزمان آنها را بازیابی کند (۸۲). در واقع، فوتوکاتالیز دارای سه مکانیسم تصفیه متفاوت است که میتواند یونهای فلزی یا فلزات خنثی را در آب احیا کند:

- کاهش مستقیم الکترونها در باند ظرفیت،
- کاهش غیرمستقیم دهنده های الکترون؛
- فرآیند اکسیداسیون سوراخ ها یا رادیکال های هیدروکسیل فوتوکاتالیست ناهمگن پتانسیل تصفیه آب حاوی فلزات یا متالوئیدها را دارد. ثابت شده است که فوتوکاتالیز به طور موثر باکتری ها و ویروس های مختلف را در آب از بین می برد (۸۴-۸۳). سهم اصلی اکسیداسیون از رادیکال های هیدروکسید و سوپراکسید است که توانایی تخریب سلول های میکروبی و

منابع

- [1] EPA. What is a pesticide? <http://www.epa.gov/opp00001/> 2009.
- [2] London, Meyers. General patterns of agricultural chemical usage in the southern regions of South Africa. *S Afr J Sci* 1995;91:508.
- [3] Choi M, Lee IS, Jung RH. Rapid determination of organochlorine pesticides in fish using selective pressurized liquid extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chem* 2016; 205:1-8.
- [4] Igbedioh SO. Effects of agricultural pesticides on humans, animals and higher plants in developing countries. *Arch Environ Health* 1991; 46:218-26.
- [5] WHO. Public health impact of pesticides used in agriculture. Geneva: World Health Organization; 1990. p. 88.
- [6] Arienzo M, Masuccio AA, Ferrara L. Evaluation of sediment contamination by heavy metals, organochlorinated pesticides, and polyaromatic hydrocarbons in the Berre Coastal Lagoon (Southeast France). *Arch Environ Contam Toxicol* 2013; 65:396-406.
- [7] Robinson EM, Jia M, Trumble SJ, Usenko S. Selective pressurized liquid extraction technique for halogenated organic pollutants in marine mammal blubber: a lipid-rich matrix. *J Chromatogr* 2015; 1385:111-5.
- [8] Moon HB, Lee DH, Lee YS, Choi M, Choi HG, Kannan K. Polybrominated diphenyl ethers, polychlorinated biphenyls, and organochlorine pesticides in adipose tissues of Korean women. *Arch Environ Contam Toxicol* 2012;62:176-84.
- [9] Cortes DR, Hites RA. Detection of statistically significant trends in atmospheric concentrations of semivolatile compounds. *Environ Sci Technol* 2000;34:2826-9.
- [10] Leadprathom N, Parkpian P, Satayavivad J, Delaune RD, Jugsujinda A. Transport and deposition of

چالش فوتوکاتالیز در مقیاس نانو، استفاده از انتقال نور ماوراء بنفش به محدوده نور مرئی است. همانطور که گفته شده، روشهای زیادی شناسایی شده اند که میتوانند واکنشهای فوتوکاتالیستی را با نور مرئی برآورده کنند.

اگرچه فوتوکاتالیز به طور قابل توجهی بهبود یافته است، ادغام راکتور فوتوکاتالیستی با سایر راکتورها می تواند برای بهینه سازی عملکرد نانو فوتوکاتالیست در مقیاس بزرگ در آینده مورد استفاده قرار گیرد. در همین حال، استفاده از مواد اصلاح شده برای به حداکثر رساندن توابع، افزایش بازده کوانتومی نور، کنترل پارامترهای عملیاتی، طراحی های نوآورانه، ترکیب سایر سیستمها و توسعه کاتالیزورهای کامپوزیتی میتواند عملکرد فوتوکاتالیستی را بیشتر بهبود بخشد.

در میان فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته، فناوری فوتوکاتالیز دی اکسید تیتانیوم ناهمگن می تواند با مشکلات آلودگی آفت کش ها مقابله کند. برای آلاینده ها در غلظت های کم، راندمان بالا و اثرات طولانی مدت فوتوکاتالیست ها بسیار مهم است. در عین حال، واکنش اکسیداسیون باید برای جلوگیری از تولید محصولات جانبی سمی و در نهایت تخریب کامل آلاینده ها کنترل شود. تجزیه بیولوژیکی سموم آفت کش در آب یک روش رایج است، در حالی که فوتوکاتالیز یک روش تصفیه غیر بیولوژیکی و موثرتر است.

بیشتر تحقیقات در این زمینه بر روی سموم دفع آفات توسط میکروارگانیسم ها متمرکز است که عملیات آن به زمان طولانی نیاز دارد و هزینه بالایی نیز دارد، به این معنی که نمی توان از آن در مقیاس بزرگ استفاده کرد. مواد فوتوکاتالیست در مقیاس نانو، پتانسیل تخریب سموم را دارند. آنها می توانند به طور موثر آلاینده ها را برای تشکیل محصولات جانبی غیر سمی تخریب کنند و راندمان تخریب به طور قابل توجهی افزایش می یابد. برای تخریب آفت کشهای آلی کلردار و محصولات تبدیلی، کاربرد مواد در مقیاس نانو هنوز به مطالعه بیشتری نیاز دارد و فناوریهای مقرون به صرفه و سازگار با محیط زیست باید در آینده تأیید شوند.

- herbicides. *Environ Sci Technol* 1993;27:2250–2.
- [20] Andreu V, Pico Y. Determination of pesticides and their degradation products in soil: critical review and comparison of methods. *Trends Anal Chem* 2004;23:772–89.
- [21] Yang XL, Wang SS, Bian YR, Chen F, Yu GF, Gu CG, Jiang X. Dicofol application resulted in high DDTs residue in cotton fields from northern Jiangsu province. *China J Hazard Mater* 2008;150:92–8.
- [22] Daly GL, Lei YD, Teixeira C, Muir DCG, Castillo LE, Jantunen LMM, Wania F. Organochlorine pesticides in the soils and atmosphere of Costa Rica. *Environ Sci Technol* 2007;41:1124–30.
- [23] Longnecker PM, Rogan WJ, Lucier G. The human health effects of DDT (dichlorodiphenyltrichloroethane) and PCBs (polychlorinated biphenyls) and an overview of organochlorines in public health. *Annu Rev Public Health* 1997;18:211–44.
- [24] Li FB, Li XM, Zhou SG, Zhuang L, Cao F, Huang DY, Xu W, Liu TX, Feng CH. Enhanced reductive dechlorination of DDT in an anaerobic system of dissimilatory iron-reducing bacteria and iron oxide. *Environ Pollut* 2010;158:1733–40.
- [25] Rodante F, Marrosu G, Catalani G. Thermal-analysis and kinetic-study of decomposition processes of some pesticides. *J Therm Anal Calorim* 1992;38:2669–82.
- [26] Smith E, Smith J, Naidu R, Juhasz AL. Desorption of DDT from a contaminated soil using cosolvent and surfactant washing in batch experiments. *Water Air Soil Pollut* 2004;151:71–86.
- [27] Zinovyev SS, Shinkova NA, Perosa A, Tundo P. Liquid phase hydrodechlorination of dieldrin and DDT over Pd/C and Raney-Ni. *Appl Catal Environ* 2005;55:39–48.
- [28] Tian H, Li J, Mu Z, Li L, Hao Z. Effect of pH on DDT degradation in aqueous solution using bimetallic organochlorine pesticides from farmland to estuary under tropical regime and their potential risk to aquatic biota. *J Environ Sci Health B* 2009;44:249–61.
- [11] Rani M, Shanker U, Jassal V. Recent strategies for removal and degradation of persistent & toxic organochlorine pesticides using nanoparticles: a review. *J Environ Manag* 2017;190:208–22.
- [12] Zhang WJ, Jiang FB, Ou JF. Global pesticide consumption and pollution: with China as a focus. *Pro Int Acad Ecol Environ Sci* 2011;1:125–44.
- [13] Mathur SC. Future of Indian pesticides industry in next millennium. *Pestic Inf* 1999;24:9–23.
- [14] Majewski MS, Capel PD. Pesticides in the atmosphere: distribution, trends, and governing factors. CRC Press; 1996.
- [15] Helfrich CD, Li YF, Sharp ND, Sales AE. Organizational readiness to change assessment (ORCA): development of an instrument based on the promoting action on research in health services (PARIHS) framework. *Implement Sci* 2009;4:38.
- [16] Haakstad LA, Bø K. Exercise in pregnant women and birth weight: a randomized controlled trial. *BMC Pregnancy Childbirth* 2011;11:66.
- [17] Hicks JK, Swen JJ, Thorn CF, Sangkuhl K, Kharasch ED, Ellingrod VL, et al. Clinical pharmacogenetics implementation consortium guideline for CYP2D6 and CYP2C19 genotypes and dosing of tricyclic antidepressants. *J Clin Pharm Ther* 2013;93:402–8.
- [18] Bonner WM, Laskey RA. A film detection method for tritium-labelled proteins and nucleic acids in polyacrylamide gels. *Eur J Biochem* 1974;46:83–8.
- [19] Fletcher JS, Pflieger TG, Ratsch HC. Potential environmental risks associated with the new sulfonylurea

- [38] Xiao P, Mori T, Kondo R. Biotransformation of the organochlorine pesticide trans-chlordane by wood-rot fungi. *N Biotechnol* 2011;29:107–15.
- [39] Freeman HP, Taylor WW, Edwards WM. Heptachlor and dieldrin disappearance from a field soils measured by annual residue determinations. *J Agric Food Chem* 1975;23:1101–5.
- [40] Patil KC, Matsumura F, Boush GM. Degradation of endrin, aldrin, and DDT by soil microorganisms. *Appl Microbiol* 1970;19:879–81.
- [41] Butler LC, Staiff DC, Sovocool GW, Wilson NK, Magnuson JA. Reductive degradation of dieldrin and endrin in the field using acidified zinc. *J Environ Sci Health B* 1981;16:395–408.
- [42] Augustijn-Beckers PWM, Hornsby AG, Wauchope RD. SCS/ARS/CES Pesticide properties database for environmental decision making. II. Additional compounds. *Rev Environ Contam Toxicol* 1994;137:1–82.
- [43] Huber W. Ecotoxicological relevance of atrazine in aquatic systems. *Environ Toxicol Chem* 1993;12:1865–81.
- [44] Miles JRW, Tu CM, Harris CR. Metabolism of heptachlor and its degradation products by soil microorganisms. *J Econ Entomol* 1969;62:1334–48.
- [45] Thacker PD. Pharmaceutical data elude researchers. *Environ Sci Technol* 2005;39:193A–4A.
- [46] Roya Mohammadzadeh Kakhki,. *Polym. Bull.* (in press) (2022). <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04551-1>
- [47] Roya Mohammadzadeh Kakhki, Mojtaba Mohammadpoor, Reza Faridi, The development of an artificial neural network – genetic algorithm model (ANN-GA) for the adsorption and photocatalysis of methylene blue on a novel sulfur–nitrogen co-doped Fe₂O₃ nanostructure surface Mehdi Bahadori, *RSC Adv.*, 2020,10, 5951-5960
- Ni/Fe nanoparticles. *Sep Purif Technol* 2009;66:84–9.
- [29] Boussahel R, Harik D, Mammam M, Lamara-Mohamed S. Degradation of obsolete DDT by Fenton oxidation with zero-valent iron. *Desalination* 2007;206:369–72.
- [30] Gautam SK, Suresh S. Studies on dechlorination of DDT (1,1,1-trichloro-2,2-bis(4-chlorophenyl) ethane) using magnesium/palladium bimetallic system. *J Hazard Mater* 2007;139:146–53.
- [31] Jayashree R, Vasudevan N, Chandrasekaran S. Surfactants enhanced recovery of endosulfan from contaminated soils. *Int J Environ Sci Technol* 2006;3:251–9.
- [32] Jayaprabha KN, Suresh KK. Endosulfan contamination in water: a review on to an efficient method for its removal. *J Chem Chem Sci* 2016;6:182–91.
- [33] Bhalerao TS, Puranik PR. Biodegradation of organochlorine pesticide, endosulfan, by a fungal soil isolate, *Aspergillus niger*. *Int Biodeterior Biodegrad* 2007;59:315–21.
- [34] Quinete N, Castro J, Fernandez A, Zamora-Ley IM, Rand GM, Gardinali PR. Occurrence and distribution of endosulfan in water, sediment, and fish tissue: an ecological assessment of protected lands in South Florida. *J Agric Food Chem* 2013;61:11881–92.
- [35] Thomas J, Kumar KP, Chitra KR. Synthesis of Ag doped nano TiO₂ as efficient solar photocatalyst for the degradation of endosulfan. *Adv Sci Lett* 2011;4:108–14.
- [36] Taguchi S, Yakushiji T. Influence of termite treatment in the home on the chlordane concentration in human milk. *Arch Environ Contam Toxicol* 1988;17:65–71.
- [37] Hirai Y, Tomokuni K. Human pollution by chlordane and life of subjects. *Bull Environ Contam Toxicol* 1995;54:135–41.

- GRIN Verlag; 2011.
- [57] Zhang L, Mohamed HH, Dillert R, Bahnemann D. Kinetics and mechanisms of charge transfer processes in photocatalytic systems: a review. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* 2012;13:263–76.
- [58] Andreozzi R, Caprio V, Insola A, Marotta R. Advanced oxidation processes (AOPs) for water purification and recovery. *Catal Today* 1999;53(1):51–9.
- [59] Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev* 1995;95(1):69–96.
- [60] Karunakaran C, Anilkumar P. Photooxidation of iodide ion on immobilized semiconductor powders. *Sol Energy Mater Sol Cells* 2008;92(4):490–4.
- [61] Mills A, Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J Photochem Photobiol A Chem* 1997;108(1):1–35.
- [62] Jallouli N, Elghniji K, Trabelsi H, Ksibi M. Photocatalytic degradation of paracetamol on TiO₂ nanoparticles and TiO₂/cellulosic fiber under UV and sunlight irradiation. *Arab J Chem* 2014. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.03.014>.
- [63] Shifu C, Gengyu C. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO₂/SiO₂/beads by sunlight. *Sol Energy* 2005;79:1–9.
- [64] Malato S, Fernández-Ibañez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends. *Catal Today* 2009;147:1–59.
- [65] Ahmed S, Rasul MG, Brown R, Hashib MA. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review. *J Environ Manage* 2011;92:311–30.
- [66] Umar M, Aziz HA. Photocatalytic degradation of organic pollutants in water. *INTECH Open Access*
- [48] Muhamad SG. Kinetic studies of catalytic photodegradation of chlorpyrifos insecticide in various natural waters. *Arab J Chem* 2010;3:127–33.
- [49] Mokhtar Mohamed M, Osman G, Khairou KS. Fabrication of Ag nanoparticles modified TiO₂-CNT heterostructures for enhanced visible light photocatalytic degradation of organic pollutants and bacteria. *J Environ Chem Eng* 2015;3:1847–59.
- [50] Fatimah I, Wijaya K, Narsito. Microwave assisted preparation of TiO₂/Al-pillared saponite for photocatalytic phenol photo-oxidation in aqueous solution. *Arab J Chem* 2015;8:228–32.
- [51] Gar Alalm M, Tawfik A, Ookawara S. Enhancement of photocatalytic activity of TiO₂ by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. *J Environ Chem Eng* 2016;4:1929–37.
- [52] Shen L, Liang R, Wu L. Strategies for engineering metal-organic frameworks as efficient photocatalysts. *Chin J Catal* 2015;36:2071–88.
- [53] Mohammadzadeh Kakhki, R., Khorrampoor, A., Rabbani, M. et al. Visible light photocatalytic degradation of textile waste water by Co doped NiFe₂O₄ nanocomposite. *J Mater Sci: Mater Electron* 28, 4095–4101 (2017)
- [54] Mozia S. Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review. *Sep Purif Technol* 2010;73:71–91.
- [55] Pelaez M, Nolan NT, Pillai SC, Seery MK, Falaras P, Kontos AG, Dunlop PSM, Hamilton JWJ, Jeremy WJ, Byrne JA, O'Shea K, Entezari MH, Dionysiou DD. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl Catal Environ* 2012;125(21):331–49.
- [56] Sajjad S. Synthesis, characterization and applications of nanomaterials in the field of photocatalysis.

- [76] Konstantinou IK, Albanis TA. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations. *Appl Catal Environ* 2004;49:1–14.
- [77] Feng D, Xu S, Liu G. Application of immobilized TiO photocatalysis to improve the inactivation of *Heterosigma akashiwo* in ballast water by intense pulsed light. *Chemosphere* 2014;125:102–7
- [78] Hassan M, Zhao Y, Xie B. Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: current status and development. *Chem Eng J* 2016;285:264–75.
- [79] Sirtori C, Agüera A, Gernjak W, Malato S. Effect of water-matrix composition on trimethoprim solar photodegradation kinetics and pathways. *Water Res* 2010;44:2735–44.
- [80] Yap P-S, Lim T-T. Effect of aqueous matrix species on synergistic removal of bisphenol—a under solar irradiation using nitrogen-doped TiO₂/AC composite. *Appl Catal Environ* 2011;101:709–17.
- [81] Yap P-S, Lim T-T. Solar regeneration of powdered activated carbon impregnated with visible-light responsive photocatalyst: factors affecting performances and predictive model. *Water Res* 2012;46:3054–64.
- [82] Hernández-Ramírez A, Medina-Ramírez I. Photocatalytic semiconductors: synthesis, characterization, and environmental applications. Springer; 2014.
- [83] McCullagh C, Robertson JC, Bahnemann D, Robertson PJ. The application of TiO₂ photocatalysis for disinfection of water contaminated with pathogenic micro-organisms: a review. *Res Chem Intermed* 2007;33:359–75.
- [84] Robertson PKJ, Robertson JMC, Bahnemann DW. Removal of microorganisms and their chemical metabolites from water using semiconductor photocatalysis. *J Hazard Mater* 2012;211–212:161–71.
- Publisher; 2013.
- [67] Chong MN, Jin B, Chow CW, Saint C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review. *Water Res* 2010;44:2997–3027.
- [68] Akpan UG, Hameed BH. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review. *J Hazard Mater* 2009;170:520–9.
- [69] Liu W, Chen S, Zhao W, Zhang S. Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of methamidophos in aqueous phase. *J Hazard Mater* 2009;164:154–60.
- [70] Shao C, Zhou G, Li Z, Wu Y, Xu D, Sun B. Fabrication of large-diameter tube-like mesoporous TiO₂ via homogeneous precipitation and photocatalytic decomposition of papermaking wastewater. *Chem Eng J* 2013;230:227–35.
- [71] Fernández J, Kiwi J, Baeza J, Freer J, Lizama C, Mansilla HD. Orange II photocatalysis on immobilised TiO₂. *Appl Catal Environ* 2004;48:205–11.
- [72] Lee KM, Lai CW, Ngai KS, Juan JC. Recent developments of zinc oxide based photocatalyst in water treatment technology: a review. *Water Res* 2016;88:428–48.
- [73] Lin H, Valsaraj KT. Development of an optical fiber monolith reactor for photocatalytic wastewater treatment. *J Appl Electrochem* 2005;35:699–708.
- [74] Behnajady MA, Modirshahla N, Daneshvar N, Rabbani M. Photocatalytic degradation of an azo dye in a tubular continuous-flow photoreactor with immobilized TiO₂ on glass plates. *Chem Eng J* 2007;127:167–76.
- [75] Merabet S, Bouzaza A, Wolbert D. Photocatalytic degradation of indole in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process—influence of some operating parameters. *J Hazard Mater* 2009;166:1244–9.

- [85] Nelson KY, McMartin DW, Yost CK, Runtz KJ, Ono T. Point-of-use water disinfection using UV lightemitting diodes to reduce bacterial contamination. *Environ Sci Pollut Res* 2013;20:5441–8.
- [86] Wang X, Hu X, Wang H, Hu C. Synergistic effect of the sequential use of UV irradiation and chlorine to disinfect reclaimed water. *Water Res* 2012;46:1225–32.
- [87] Agustina TE, Ang HM, Vareek VK. A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *J Photochem Photobiol C Photochem Rev* 2005;6:264–73.
- [88] Alinsafi A, Evenou F, Abdulkarim EM, Pons MN, Zahraa O, Benhammou A, Yaacoubi A, Nejmeddine A. Treatment of textile industry wastewater by supported photocatalysis. *Dyes Pigments* 2007;74:439–45.
- [89] Han F, Kambala VSR, Srinivasan M, Rajarathnam D, Naidu R. Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: a review. *Appl Catal Gen* 2009;359:25–40.
- [90] Cruz M, Gomez C, Duran-Valle CJ, Pastrana-Martínez LM, Faria JL, Silva AMT, Faraldos M, Bahamonde A. Bare TiO₂ and graphene oxide TiO₂ photocatalysts on the degradation of selected pesticides and influence of the water matrix. *Appl Surf Sci* 2015. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.268>.
- [91] Carbajo J, Garcí'a-Muñoz P, Tolosana-Moranchel A, Faraldos M, Bahamonde A. Effect of water composition on the photocatalytic removal of pesticides with different TiO₂ catalysts. *Environ Sci Pollut Res Int* 2014;21:12233–40.
- [92] De Lasa HI, Lasa H, Serrano B, Salaices M. *Photocatalytic reaction engineering*. Springer; 2005.