

Photocatalytic Removal of Metribuzin Using Titanium Dioxide/Silver Nanocomposite

Shahin Heydari Orojlou, Saadat Rastegarzadeh *, Behrooz Zargar

Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Shahid Chamran University of
Ahvaz, Ahvaz, Iran

Abstract

Research subject: In the present study, titanium dioxide/silver nanocomposites (TiO_2/Ag) were synthesized by sol-gel method and their performance for photocatalytic removal of metribuzin was compared with commercial TiO_2 catalysts P25 Degussa.

Research approach: The synthesized nanocomposites were evaluated using X-ray diffraction spectroscopy (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), and energy dispersive X-ray analysis (EDX). The effect of operating parameters including reaction time (0-240 minutes), pH (9-4), catalyst dose (0.005-0.015 g), temperature (10-60 °C), visible light and UV light radiation, concentration Initial metribuzin (10-25 mg/L), the catalyst effect in the dark, and the amount of silver in TiO_2/Ag nanocomposites (0.10-7% by weight) were investigated on the photocatalytic removal of metribuzin from artificial and real aqueous solutions.

Main results: Laboratory investigations showed that TiO_2/Ag nanocomposite containing 10% by weight of silver, reaction time of 120 minutes, pH equal to 6, catalyst mass of 0.013 g, and initial concentration of 10 mg/L metribuzin are the best properties to maximize the removal of metribuzin in the presence of UV light. The obtained results showed that the synthesized TiO_2/Ag nanocomposite has a higher potential in the degradation of herbicides compared to the commercial TiO_2 nanocatalyst. In addition, the proposed method was used to remove metribuzin injected into the water of the Karun and Zohreh rivers and the wastewater of the sugarcane factory under optimal conditions, and successful results were obtained. Also, the results of using and regenerating the titanium dioxide/silver catalyst three times to remove metribuzin show the high efficiency of this photocatalyst in removing metribuzin from water samples. Comparing the methods available in the literature for the removal of metribuzin with the present method showed that the proposed method is better or comparable to the reported methods.

key words

metribuzin
photocatalytic removal
titanium dioxide/silver
nanocomposite
investigation of operating
parameters
discontinuous system

*To whom correspondence should be addressed:
rastegarz@scu.ac.ir

حذف فتوکاتالیستی متری بوزین با استفاده از نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/نقره

شهین حیدری ارجلو، سعادت رستگارزاده*، بهروز زرگر

گروه شیمی، دانشکده علوم دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

چکیده

موضوع تحقیق: در مطالعه حاضر، نانوکامپوزیت‌های دی‌اکسید تیتانیوم/نقره (TiO_2/Ag) به روش سل-ژل سنتز و عملکرد آنها برای حذف فوتوکاتالیستی متری بوزین با کاتالیزورهای TiO_2 تجاری Degussa P25 مقایسه شده است. **روش تحقیق:** نانوکامپوزیت‌های سنتز شده با استفاده از طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، و تجزیه و تحلیل پرتو ایکس پراکنده انرژی (EDX) آنالیز شده‌اند. تأثیر پارامترهای عملیاتی شامل زمان واکنش (۲۴۰-۰ دقیقه)، pH (۴-۹)، دوز کاتالیزور (۰/۰۱۵ - ۰/۰۰۵ گرم)، دما (۶۰-۱۰ درجه سانتی‌گراد)، نور مرئی و تابش نور UV، غلظت اولیه متری بوزین (۲۵-۱۰ میلی‌گرم بر لیتر)، اثر کاتالیزور در تاریکی، و میزان نقره موجود در نانوکامپوزیت‌های TiO_2/Ag (۷-۰/۱۰ درصد وزنی) بر روی حذف فتوکاتالیستی متری بوزین از محلول‌های آبی مصنوعی و واقعی مورد بررسی قرار گرفته است.

نتایج اصلی: بررسی‌های آزمایشگاهی نشان داد که نانوکامپوزیت TiO_2/Ag حاوی ۱۰ درصد وزنی نقره، زمان واکنش ۱۲۰ دقیقه، pH برابر ۶، جرم کاتالیست ۰/۰۱۳ گرم، و غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر متری بوزین بهترین ویژگی‌ها برای حداکثر کردن حذف متری بوزین در حضور نور UV است. نتایج به دست آمده نشان داد که عملکرد این نانوکامپوزیت در تخریب علف‌کش‌ها بهتر از نانوکاتالیست TiO_2 تجاری است. علاوه بر این، روش پیشنهادی برای حذف متری بوزین تزریق شده به آب رودخانه‌های کارون و زهره و پساب کارخانه نیشکر در شرایط بهینه به کار گرفته شد و نتایج موفقیت آمیزی بدست آمد. همچنین نتایج حاصل از سه بار استفاده و احیای نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/نقره، کارآمدی زیاد این فتوکاتالیست در حذف متری بوزین از نمونه‌های آبی را نشان داد. مقایسه روش‌های موجود در مقالات برای حذف متری بوزین با تحقیق حاضر نشان داد که روش پیشنهادی بهتر از این روش‌ها بوده و یا تفاوت چندانی با آنها ندارد.

کلمات کلیدی

متری بوزین

حذف فتوکاتالیستی

نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/
نقره

بررسی پارامترهای عملیاتی

سیستم ناپیوسته

*مسئول مکاتبات:

rastegarz@scu.ac.ir

۱ مقدمه

آفت‌کش‌ها یکی از ترکیبات شیمیایی هستند که در طول دهه‌های اخیر بر تعداد و مقدار مصرف آنها در محیط افزوده شده است [۱]. علف‌کش‌ها دارای حلالیت بالایی بوده و وارد شدن آنها به آب‌های روان کشاورزی- رودخانه‌ها و دریاچه‌ها می‌تواند تهدید بزرگی برای اکوسیستم آبی و همچنین سلامتی انسان و موجودات زنده باشد بنابراین حذف آنها از آب همواره مورد توجه محققان زیادی بوده است [۵-۲]. بر اساس مقررات اتحادیه اروپا حداکثر غلظت ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر برای یک ماده موثر خاص و مجموع ۵۰ میکروگرم بر لیتر برای تمام آفت‌کش‌های موجود در آب باید رعایت شود [۶].

متری بوزین از طبقه علف‌کش‌ها است که در گروه ۱-۲-۳-تری آزینون قرار دارد. فرمول مولکولی آن $C_8H_{11}N_4O_5$ بوده و وزن مولکولی آن ۲۱۴/۲۹ گرم برمول می‌باشد. میزان حلالیت آن در آب در دمای ۲۰ درجه سانتیگراد ۱/۰۵ گرم در لیتر و زمان نیمه عمر آن در آب در حدود ۴۷ تا ۵۰ روز می‌باشد. آلودگی آب به متری بوزین در دوزهای بالا ممکن است باعث آسیب به کبد شود، بنابراین توسعه یک روش موثر برای جداسازی/حذف متری بوزین از محلول‌های آبی ضروری است [۱۰-۷]. از جمله این روش‌ها می‌توان به تخریب الکتروشیمیایی [۱۱]، تخریب فتوکاتالیستی [۱۲]، جذب سطحی [۱۵-۱۳]، اکسیداسیون [۱۶]، جداسازی غشایی [۱۸-۱۷]، و تخریب میکروبی [۲۰-۱۹] اشاره کرد.

در سال ۱۹۹۸ راشکه (Raschke) و همکارانش، تخریب متری بوزین از محلول‌های آبی را بررسی کرده و نتیجه گرفتند که میزان حذف متری بوزین به pH وابسته است، به طوری که در محلول‌های اسیدی تحت اشعه UV، بیشینه مقدار تخریب متری بوزین قابل حصول است [۲۱]. در سال ۲۰۱۲ خان (Khan) و همکاران از دی‌اکسید تیتانیوم برای تخریب فتوکاتالیستی علف‌کش‌های کلوریدازون و متری بوزین در سوسپانسیون‌های آبی استفاده کردند [۲۲]. این محققین سینتیک تخریب آلاینده‌ها را در شرایط مختلف مانند گونه‌های TiO_2 (مخلوط آنتاز/ آنتاز-روتیل)، غلظت کاتالیست و علف‌کش، pH اولیه و در حضور پذیرنده‌های الکترون (هیدروژن پراکسید، آمونیوم پرسولفات، پتاسیم پرسولفات) مطالعه کرده‌اند [۲۲].

در سال ۲۰۱۵ ولا (Vela) و همکاران از نانوپودرهای دی‌اکسید تیتانیوم تجاری با ترکیبات مختلف فاز آنتاز/ روتیل در حضور اشعه UV برای حذف فتوکاتالیستی علف‌کش‌های متمیترون و متری بوزین از پساب آبی استفاده کردند [۲۳]. تاثیر پارامترهای عملیاتی (غلظت کاتالیست، تاثیر پذیری الکترونی، pH، شدت نور، غلظت

اولیه آلاینده‌ها، و مواد مزاحم دیگر) بر روی نرخ تخریب هر دو علف‌کش بررسی شده است. زمان لازم برای تخریب ۵۰٪ هر دو علف‌کش، کمتر از ۸ دقیقه گزارش شده است. بنابراین، حذف کامل هر دو علف‌کش پس از ۳۰ دقیقه تاباندن اشعه UV محتمل است [۲۳]. در سال ۲۰۱۴ آنتوپولولو (Antonopoulou)، تخریب متری بوزین را توسط کاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم در حضور نور خورشید مورد بررسی قرار داد [۳]. محققین ادعا کردند ۱۰۰ میلی‌گرم بر لیتر دی‌اکسید تیتانیوم و شدت اشعه UV، ۷۵۰ وات بر مترمربع می‌تواند ۸۰ درصد متری بوزین را در طی ۴۰ دقیقه حذف کند [۳]. در سال ۲۰۱۵ ناصر (Nasar)، سینتیک تخریب متری بوزین توسط MnO_2 کلوئیدی محلول در آب را در محیط اسیدی در غیاب و در حضور سورفکتانت مورد مطالعه قرار داد [۲۴]. نتایج نشان می‌دهد که سورفکتانت آنیونی، سدیم دودسیل سولفات تاثیری بر تخریب متری بوزین ندارد، در حالی که سورفکتانت غیریونی، Triton X-۱۰۰ (TX-۱۰۰)، سرعت واکنش را افزایش می‌دهد. علاوه بر این، سورفکتانت کاتیونی، ستیل تریمتیل آمونیوم برومید موجب تجمع کاتالیست و کاهش سرعت تخریب متری بوزین می‌شود. بنابراین سورفکتانت TX-۱۰۰ می‌تواند در تخریب متری بوزین موثر باشد [۲۴]. در سال ۲۰۱۸ سان (Sun) و همکاران، اثر کامپوزیت نانوفریت دی‌اکسید تیتانیوم بر حذف کاتالیستی متری بوزین از پساب آبی در حضور نور خورشید را بررسی کردند [۲۵]. نتایج بیانگر ۹ برابر شدن سرعت تخریب متری بوزین توسط کامپوزیت در مقایسه با دی‌اکسید تیتانیوم خالص است [۲۵]. در سال ۲۰۱۹ یانگ (Yang) و همکاران کامپوزیت PbO_2/WO_3 را برای حذف الکتروشیمیایی متری بوزین از پساب آبی به کار گرفتند [۲۶]. محققین ادعا کرده‌اند که با این کامپوزیت می‌توان تا ۹۹/۵ درصد متری بوزین را از پساب آبی جدا کرد. در سال ۲۰۲۰ علمی (Elmi) و همکاران بر روی توانایی حذف متری بوزین از پساب توسط نانوکامپوزیت مغناطیسی $Fe_3O_4/CNT@PDA$ متمرکز شدند [۲۷]. نویسندگان مدل‌های تعادلی و سینتیک را برای این سیستم جذب سطحی استخراج کرده و ارائه داده‌اند. در سال ۲۰۲۱ کادام (Kadam) و همکاران از روش اکسیداسیون پیشرفته (advanced oxidation processes) مبتنی بر هیدرودینامیک کایتاسیون (Hydrodynamic Cavitation) و ترکیب آن با پروکسید هیدروژن (Hydrogen Peroxide) برای حذف متری بوزین استفاده کردند [۲۸]. اخیراً در سال ۲۰۲۲ میزان متری بوزین از پساب آبی با استفاده کربن فعال به‌دست آمده از زیتون از نقطه‌نظر آزمایشگاهی [۲۹] و مدل‌سازی [۳۰] مورد بررسی قرار گرفته است. از دی‌اکسید تیتانیوم و کامپوزیت‌های پایه دی

۲-۳-۱- سنتز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به روش سل-ژل و کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم

تحقیق حاضر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم را به روش سل-ژل سنتز می کند. بدین منظور لازم است ۱/۵ میلی لیتر تترا کلرید تیتانیوم بصورت قطره ای تحت هم زدن در ۱۵ میلی لیتر اتانول به مدت ۱۶ ساعت حل شود. سپس ۰/۵ میلی لیتر اسید نیتریک به محلول افزوده شده و هم زدن به مدت ۱۶ ساعت دیگر ادامه می یابد. ژل دی اکسید تیتانیوم حاصله لازم است در دمای ۸۰ درجه خشک شود. در نهایت، پودر دی اکسید تیتانیوم در دمای ۵۵۰ درجه به مدت ۵ ساعت کلسینه می شود. برای سنتز کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم/نقره، مقادیر مختلف نیترات نقره (۱، ۴ و ۱۰ درصد وزنی) به سوسپانسیون دی اکسید تیتانیوم/اتانول اضافه شده و هم زدن به مدت ۱۲ ساعت دیگر می یابد. در ادامه از کامپوزیت تهیه شده برای حذف متری بوزین استفاده می شود. ذکر این نکته حائز اهمیت است که مراحل فوق با متانول نیز انجام شده است و نتایج کاملاً مشابه مشاهده شد.

۳ نتایج و بحث

۳-۱- تعیین مشخصات نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم/نقره

۳-۱-۱- آنالیز XRD

در این تحقیق برای تعیین شکل بلورینه یا آمورف نانوذرات سنتز شده و تعیین ساختار آنها از آنالیز XRD استفاده می شود. تست XRD در محدوده $2\theta = 0-80$ درجه با سرعت حرکت ۴ درجه بر ثانیه انجام شد. تصاویر XRD از دی اکسید تیتانیوم و دی اکسید تیتانیوم/نقره حاوی ۱/۰ درصد وزنی-حجمی نقره در شکل (۱) ارائه شده است. پیک های موجود در زوایای 2θ ، $33/3$ ، $35/1$ ، $38/1$ ، $38/4$ ، $56/3$ ، 63 و $70/5$ به فاز آناتاز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم مربوط است [۳۱]. پیک های موجود در زوایای 2θ ، $38/1$ ، $44/3$ ، $64/4$ و $77/4$ نشان دهنده حالت استاندارد ثبت شده برای ساختار مکعبی شکل نانوذرات نقره است (JCPDS no 04-0783) [۳۲]. هر چند به دلیل غلظت پایین نقره، پیک های مربوط به نانوذرات نقره در طیف XRD نانوذرات دی اکسید تیتانیوم/نقره مشاهده نشد اما وجود این ذرات در کامپوزیت توسط دستگاه تجزیه آنالیز عنصری تایید شد. اندازه کریستالی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم و دی اکسید تیتانیوم/نقره توسط فرمول شرر $(D = (K\lambda) / (B \cdot \cos(\theta_B)))$ به ترتیب ۲۲ و ۲۱ نانومتر محاسبه شده است. در این رابطه، D اندازه دانه کریستالی، K ثابتی است که به شکل بلور بستگی دارد و معمولاً برابر ۰/۸۹ می باشد، λ طول موج پرتو X، θ_B پهنای پیک بیشینه در نصف ارتفاع آن و θ_B زاویه

اکسید تیتانیوم جهت حذف سایر علفکش ها و حشره کش ها استفاده شده است. در تحقیق حاضر، نانوکامپوزیت دی اکسید تیتانیوم/نقره سنتز و کاربرد آن در تخریب فتوکاتالیستی متری بوزین بررسی می شود. مشخصات نانوکامپوزیت سنتز شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)، آنالیز طیف سنجی پراش پرتو ایکس (XRD)، و پرتو ایکس پراکنده انرژی (EDX) مورد آنالیز قرار می گیرد. همچنین تاثیر پارامترهای عملیاتی از جمله زمان، غلظت کاتالیست، pH، نور مرئی و نور فرابنفش، غلظت اولیه متری بوزین، و دما بر تخریب فتوکاتالیستی متری بوزین از آب بررسی می شود.

۲ دستگاه ها، مواد، آزمایشات

۲-۱- مواد

کلیه مواد مورد در این تحقیق با درجه خلوص تجزیه ای و محصول شرکت مرک آلمان است. محلول متری بوزین از محلول استاندارد آن با غلظت ۱۰۰۰ میلی گرم بر لیتر با خلوص ۹۹/۰۰ درصد (شرکت مرک) به دست می آید. تترا کلرید تیتانیوم و نیترات نقره ساخت شرکت مرک برای سنتز دی اکسید تیتانیوم و دی اکسید تیتانیوم/نقره استفاده گردید. در کلیه مراحل برای تهیه محلول های مورد نیاز از آب یون زدایی شده استفاده شده است.

۲-۲ دستگاه ها

برای اندازه گیری متری بوزین از دستگاه گاز کروماتوگراف طیف گستر فراز مدل TG 2550 با دتکتور FID و ستون موئینه BP21 استفاده می شود. تست XRD توسط دستگاه Philips و با تفرق $CuK\alpha$ انجام شد. تست FESEM توسط دستگاه میکروسکوپ الکترونیکی روبشی نشر میدانی مدل VEGA 3SB ساخت کمپانی TESCAN انجام شد. لامپ یو وی هشت وات شرکت Sylvania (ژاپن) برای تهیج فتوکاتالیست، از حمام کنترل کننده دما بنام LAUDA ECOLINE مدل RE 306 برای تنظیم دما و از pH متر ساخت شرکت Metrohm مدل ۷۸۱ برای تنظیم میزان اسیدی محلول استفاده می شود. صافی سر سرنگی با اندازه ۰/۲۰ میکرون ساخت امریکا برای جداسازی فازها مورد استفاده قرار می گیرد. برای یکنواخت کردن سوسپانسیون از حمام اولتراسونیک ساخت شرکت BRANSON مدل Yamata 5200 (ژاپن)، برای توزین مواد از ترازوی Sartorius با دقت $\pm 0/0001$ گرم و برای هم زدن سوسپانسیون از استیرر IKAMAG استفاده می شود.

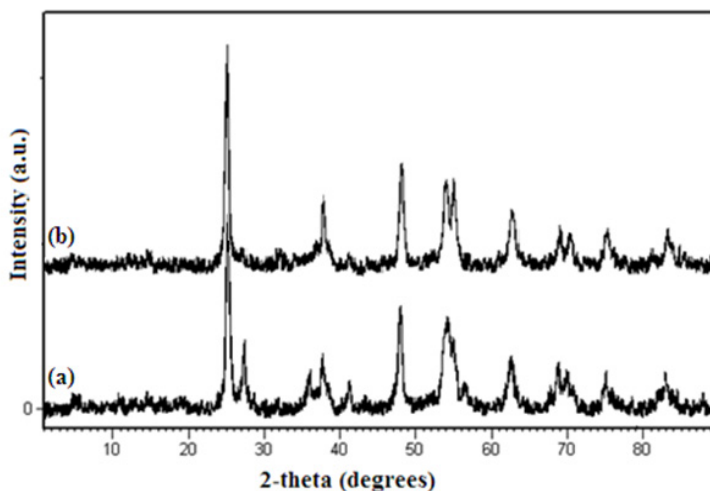
۲-۳ آزمایشات

برای قوی‌ترین پیک بر حسب درجه است.

۳-۱-۲ آنالیز EDX

آنالیز EDX از کاتالیست‌های دی‌اکسید تیتانیوم و دی‌اکسید تیتانیوم/نقره در شکل (۲) ارائه شده است. این شکل‌ها نشان دهنده حضور نانوذرات نقره با مقادیر مختلف در نانوکامپوزیت‌های دی‌اکسید تیتانیوم/نقره سنتز شده به روش سل-ژل است. شایان ذکر است که Au موجود در نمونه‌ها به دلیل پوشش دهی سطح نانوذرات با طلا قبل از انجام آنالیزهای EDX و SEM است.

سیرکولاتور جهت تامین و گردش آب گرم در سیستم گرمایشی استفاده می‌شود. پس از تنظیم دما لازم است که لامپ ماورا بنفش با توان ۸ وات در درون ظرف در فاصله ۲ سانتی‌متری از طرف دو جداره و ثابتی تنظیم و روشن شود. بعد از زمان یک ساعت، محلول ابتدا توسط صافی سر سرنگی فیلتر شده و بخشی از آن برای تعیین غلظت پس از حذف مورد آنالیز قرار می‌گیرد. از دستگاه گاز کروماتوگرافی برای آنالیز نمونه‌ها استفاده می‌شود. آنالیز دستگاه گاز کروماتوگرافی در دمای تزریق 280°C و دمای دتکتور 300°C انجام می‌گیرد. ابتدا به مدت یک دقیقه دمای ستون بر روی 80°C تنظیم و



شکل (۱): طیف XRD مربوط به (a) نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و (b) دی‌اکسید تیتانیوم/نقره
Figure (1): XRD spectrum of (a) titanium dioxide nanoparticles and (b) titanium dioxide/silver

سپس با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ دمای آن به 200°C افزایش می‌یابد. در مرحله دمایی بعدی دمای ستون با سرعت $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ به 260°C افزایش داده می‌شود. تزریق به صورت Splitless صورت می‌گیرد و از گاز نیتروژن با درصد خلوص ۹۹/۹۹۹ و شدت جریان ۱ میلی‌لیتر در دقیقه به عنوان گاز غیرفعال حامل در فاز متحرک استفاده می‌شود. اگر ماده مورد آنالیز خیلی کم باشد، در روش Splitless مقدار کمی وارد ستون می‌گردد و در نتیجه ممکن است پیک کوچک و غیرقابل قبولی ارائه دهد. برای این منظور در روش Splitless سعی می‌شود که فقط حلال Splitless شده و ماده موثر باقی بماند و Splitless نگردد. نمونه کروماتوگرام متری بوزین حاصل با غلظت ۱۵ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر در شکل (۴ ب) گزارش شده است. پیک متری بوزین در زمان ۹ دقیقه شناسایی شد و از آن برای تعیین غلظت متری بوزین در مراحل بعدی استفاده گردید.

در انتها لازم است درصد حذف متری بوزین (R%) با استفاده از فتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم/نقره مطابق با معادله (۱) محاسبه شود.

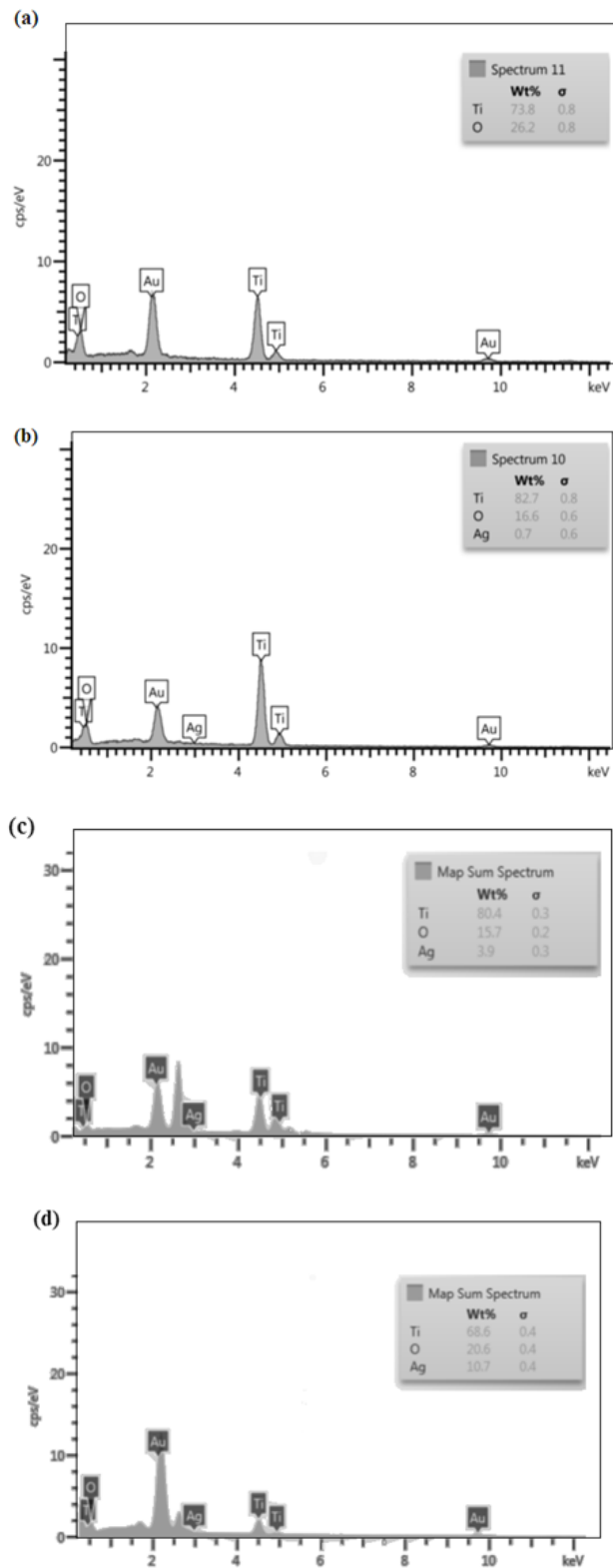
$$R(\%) = \left[\frac{(C_i - C_e)}{C_i} \right] \times 100 \quad (1)$$

۳-۱-۳ آنالیز FESEM

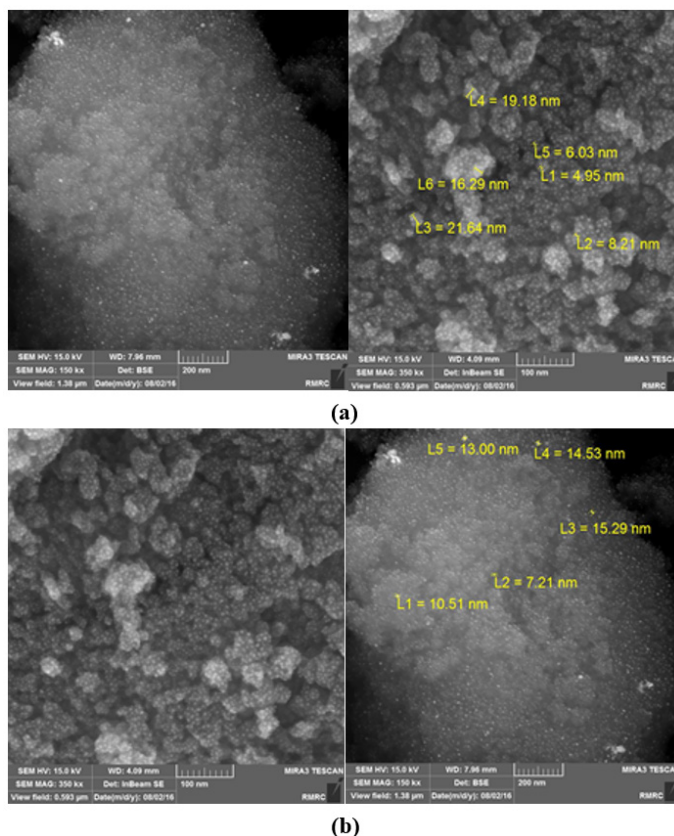
تصاویر FESEM از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و دی‌اکسید تیتانیوم/نقره حاوی ۴/۰ درصد وزنی در شکل (۳) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به صورت یکنواخت سنتز شده‌اند و اندازه نانوذرات در محدوده ۵ تا ۲۵ نانومتر می‌باشد. در صورتی که اندازه ذرات دی‌اکسید تیتانیوم/نقره در محدوده ۵ تا ۲۰ نانومتر متغیر است.

۳-۲ آزمایشات حذف متری بوزین

برای انجام آزمایشات حذف متری بوزین توسط کاتالیست‌های دی‌اکسید تیتانیوم و دی‌اکسید تیتانیوم/نقره، ۰/۰۱ گرم از فتوکاتالیست سنتز شده به درون ظرف واکنش دو جداره از جنس استیل به قطر ۲ سانتی‌متر و ارتفاع ۴۰ سانتی‌متر اضافه می‌شود (شکل ۴ الف). ۱۰ میلی‌لیتر محلول ۱۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر متری بوزین درون ظرف واکنش ریخته و در تاریکی توسط حمام اولتراسونیک به مدت ده دقیقه همگن می‌شود. ظرف واکنش بر روی استیرر قرار گرفته و به پمپ آب سیرکولاتور متصل می‌شود (پمپ آب



شکل (۲): تصاویر EDX از (a) نانوذرات دی اکسید تیتانیوم، (b) دی اکسید تیتانیوم/نقره حاوی ۱ درصد وزنی نقره، (c) دی اکسید تیتانیوم/نقره حاوی ۴ درصد وزنی نقره و (d) دی اکسید تیتانیوم/نقره حاوی ۱۰ درصد وزنی نقره
 Figure (2): EDX images of (a) titanium dioxide nanoparticles, (b) titanium dioxide/silver containing 1 wt% silver, (c) titanium dioxide/silver containing 4 wt% silver and (d) titanium dioxide/silver containing 10 wt% of silver



شکل (۳): تصاویر FESEM از (a) نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و (b) نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم/نقره در مقیاس‌های متفاوت
Figure (3): FESEM images of (a) titanium dioxide nanoparticles and (b) titanium dioxide/silver nanoparticles at different scales

بعد از ۲ ساعت، سایت‌های فعال داخلی و خارجی اشباع شده و حذف فتوکاتالیستی متری بوزین متوقف می‌شود. بنابراین زمان ۲ ساعت، به عنوان زمان تعادلی حذف متری بوزین توسط کاتالیست‌های سنتز شده در نظر گرفته می‌شود. کاهش بیشتر پیک مربوط به متری بوزین توسط کامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/نقره در مقایسه با دی‌اکسید تیتانیوم در زمان‌های یکسان نشان می‌دهد که کامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/نقره نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم، جاذب بهتری برای حذف/تخریب متری بوزین می‌باشد.

۳-۳-۲ تاثیر pH محلول

اسیدیته محلول ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر متری بوزین توسط محلول ۰/۱ مولار اسیدسولفوریک و ۰/۱ مولار سود توسط دستگاه pH متر تنظیم می‌شود. تاثیر pH محلول در محدوده ۴ الی ۹ بر تخریب فتوکاتالیستی متری بوزین توسط کاتالیست‌های دی‌اکسید تیتانیوم و دی‌اکسید تیتانیوم/نقره در دمای ۲۵ درجه، زمان تعادلی ۲ ساعت در شکل (۶) ارائه شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، بیشینه حذف فتوکاتالیستی متری بوزین توسط هر دو کاتالیست در $\text{pH} = 6$ اتفاق می‌افتد. متری بوزین دارای ثابت تفکیک اسیدی برابر با $\text{pK}_a = 1$ می‌باشد. در pH بالاتر از ۱، علف‌کش متری بوزین دارای بار منفی می‌باشد. از طرف دیگر بار

در این رابطه، غلظت اولیه و نهایی متری بوزین به ترتیب با C_0 و C_t نشان داده شده است.

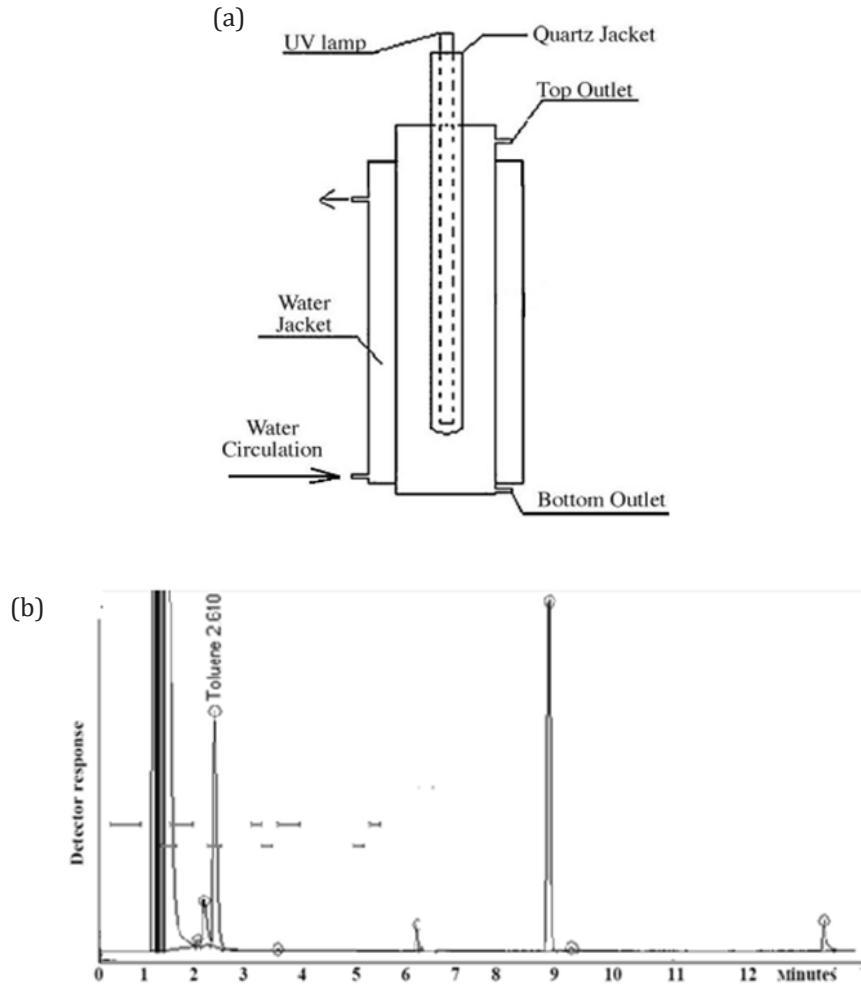
۳-۳-۳ تاثیر پارامترهای مهم بر حذف فتوکاتالیستی

متری بوزین

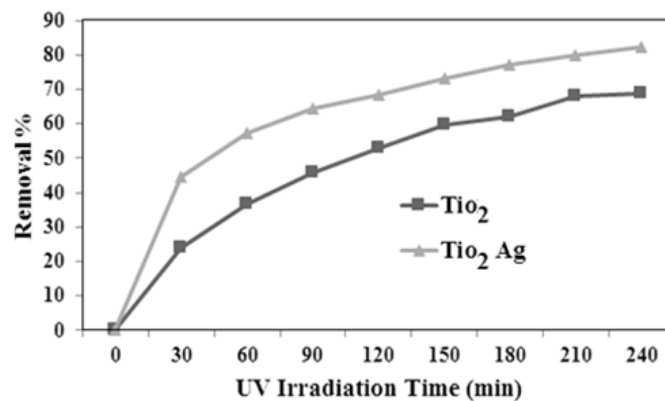
برای پیدا کردن شرایط بهینه و بدست آوردن بیشترین درصد حذف متری بوزین با استفاده از فتوکاتالیست نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانوکامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/نقره اثر عوامل مختلف به روش تغییر یک متغیر در زمان مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است که بهینه‌سازی عوامل موثر در غلظت ثابت 10 mgL^{-1} متری بوزین انجام شده است.

۳-۳-۱ زمان حذف

زمان حذف علف‌کش‌ها یکی از پارامترهای مهم در طراحی فرایندهای فتوکاتالیستی است. تاثیر زمان واکنش بر حذف متری بوزین با استفاده از کاتالیست‌های دی‌اکسید تیتانیوم و دی‌اکسید تیتانیوم/نقره برای غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر متری بوزین و دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد در شکل (۵) ارائه شده است. همان طور که مشاهده می‌شود بعد از ۳۰ دقیقه، سایت‌های فعال خارجی و سطحی کاتالیست‌ها اشباع شده و بعد از آن، میزان تخریب به دلیل حذف متری بوزین توسط سایت‌های فعال داخلی کاتالیست‌ها کاهش می‌یابد.



شکل (۴): (a) طرح وارهای از ظرف دوجداره استفاده شده برای حذف متریبوزین و (b) کروماتوگرام متریبوزین با غلظت ۱۵ میلی گرم بر میلی لیتر
Figure (4): (a) Schematic of the double-walled vessel used to remove metribuzin and (b) chromatogram of metribuzin with a concentration of 15 mg/ml



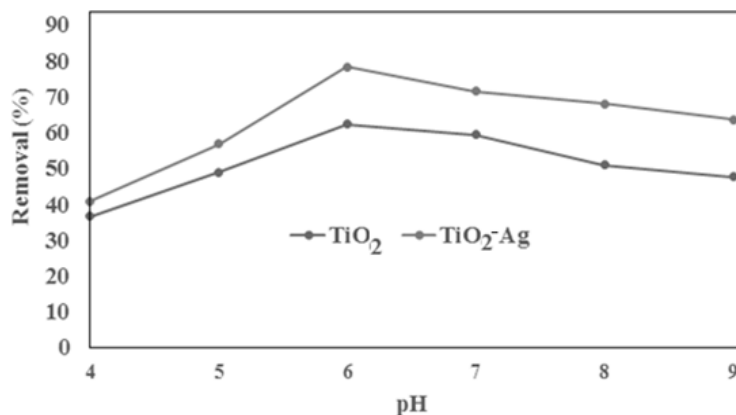
شکل (۵): تاثیر زمان واکنش بر حذف فتوکاتالیستی متریبوزین توسط کاتالیست‌های سنتز شده برای غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر متریبوزین و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد
Figure (5): The effect of reaction time on the photocatalytic removal of Metribuzin by the synthesized catalysts for the initial concentration of 10 mg/L of Metribuzin and the temperature of 25°C.

سولفوریک و سود انجام می‌گیرد.

۳-۳-۳ بررسی بررسی اثر دما بر روی حذف متریبوزین

دما یکی از پارمترهای موثر بر سینتیک و ترمودینامیک واکنش‌های شیمیایی است. بنابراین اثر دما در محدوده ۶۰-۱۰ درجه سانتی‌گراد بر حذف متریبوزین با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر در $\text{pH}=6$ و زمان ۲ ساعت با استفاده از فتوکاتالیست‌های دی‌اکسید تیتانیوم و دی‌اکسید تیتانیوم/نقره با مقدار ۰/۰۱ گرم

صفر کامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/نقره (pH_{PZC}) در حدود ۶ می‌باشد [۳۳]. سایت‌های مثبت کامپوزیت، به عنوان عامل اصلی اکسیداسیون در مقادیر پایین pH در نظر گرفته می‌شوند، در حالی که رادیکال‌های هیدروکسیل به عنوان گونه‌های غالب در سطوح pH خنثی و یا بالا در نظر گرفته می‌شوند [۳۴-۳۵]. در مقادیر پایین pH تر از pH_{PZC} ، یون‌های بیشتر H^+ موجود در محلول بار سطح جاذب را خنثی می‌کنند که منجر به کاهش مکان‌های فعال موجود جاذب برای حذف متریبوزین می‌شود. در pH بالاتر از ۶، حضور بیشتر یون‌های

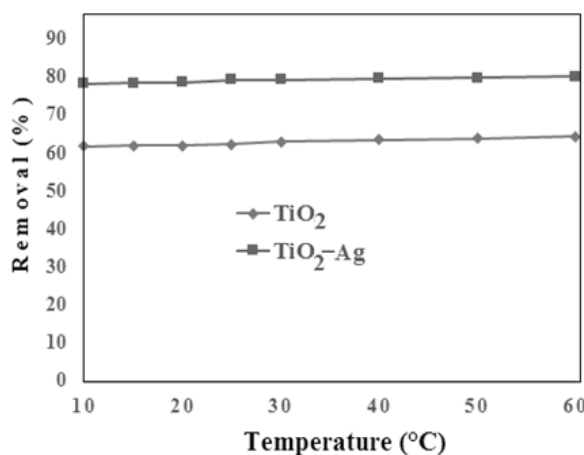


شکل (۶): تاثیر pH بر میزان تخریب فتوکاتالیستی متریبوزین توسط کاتالیست‌های سنتز شده

Figure (6): The effect of pH on the photocatalytic degradation of metribuzin by the synthesized catalysts

بررسی و نتایج آن در شکل (۷) آمده‌است. نتایج نشان می‌دهد که میزان حذف متریبوزین توسط هر دو کاتالیست تغییر قابل توجهی با افزایش دما ندارد. در این حالت می‌توان نتیجه گرفت که واکنش تخریب متریبوزین از طریق فعال‌سازی فتوکاتالیست بوسیله نور و تشکیل الکترون-حفره صورت می‌گیرد و دما اثر چندانی بر روی حذف ندارد. بنابراین برای سهولت کار دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بعنوان دمای بهینه انتخاب می‌گردد.

هیدروکسیل موجود در محلول از نفوذ متریبوزین به منافذ جاذب جلوگیری کرده و منجر به کاهش حذف متریبوزین می‌شوند [۳۵]. برای بررسی اثر نوع بافر، بافرهایی از اسید سیتریک و اسید فسفریک تهیه شد. بدین دلیل که خود این ترکیبات اسیدی وارد واکنش فتوکاتالیستی می‌شوند نتایج حذف کمتری به ترتیب مقدار ۵۴/۲۶٪ و ۶۹/۸۸٪ بدست آمد. بنابراین، $\text{pH}=6$ به عنوان شرایط بهینه برای آزمایشات در نظر گرفته شد و تنظیم آن بدون استفاده از بافر و با استفاده از اسید



شکل (۷): بررسی اثر دما بر روی حذف متریبوزین

Figure (7): Investigating the effect of temperature on metribuzin removal

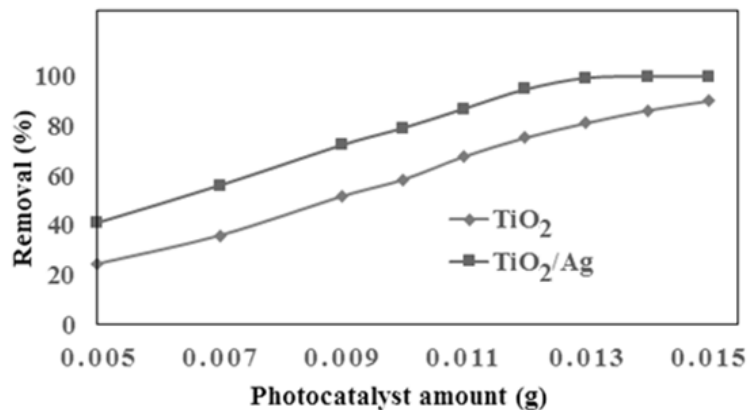
کاتالیست، میزان حذف متریبوزین تغییر چندانی نداشته باشد و تقریباً ثابت بماند. افزایش بیشتر مقدار فتوکاتالیست محلول را کدر کرده و باعث پخش نور می‌شود. بنابراین، مقدار فتوکاتالیست ۰/۰۱۳ گرم به عنوان مقدار بهینه برای حذف متریبوزین در نظر گرفته می‌شود.

۳-۳-۵ تاثیر غلظت اولیه متریبوزین بر حذف فتوکاتالیستی متریبوزین توسط کاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم/نقره

تاثیر غلظت اولیه متریبوزین (۱۰، ۱۵، ۲۰، و ۲۵ میلی‌گرم بر لیتر) بر میزان حذف آن در $\text{pH} = 6$ و زمان ۲ ساعت، مقدار فتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم

۳-۳-۴ اثر مقدار کاتالیست بر روی حذف متریبوزین

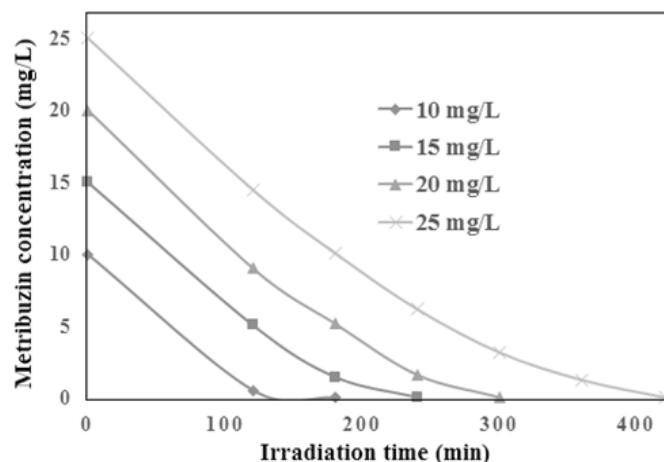
تاثیر مقدار کاتالیست (۰/۰۰۵ الی ۰/۰۱۵ گرم) بر حذف فتوکاتالیستی متریبوزین با غلظت اولیه ۱۰ میلی‌گرم بر لیتر، $\text{pH} = 6$ ، زمان ۲ ساعت، و دمای ۲۵ درجه بررسی و نتایج آن در شکل (۸) ارائه شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، میزان حذف متریبوزین توسط ۰/۰۱۳ گرم کاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم/نقره به مقدار بیشینه ۹۹/۴ درصد رسیده است. با افزایش مقدار کاتالیست، تا ۰/۰۱۳ گرم تعداد سایت‌های فعال برای جذب متریبوزین و همچنین برهمکنش بین ذرات کاتالیست و غلظت بیشتر شده که این امر



شکل (۸): تاثیر مقدار کاتالیست بر روی حذف متریبوزین
Figure (8): The effect of the amount of catalyst on the removal of metribuzin

منجر به افزایش حذف متریبوزین می‌شود. بعد از آن، افزایش بیشتر در مقدار فتوکاتالیست، تاثیر چندانی بر میزان حذف متریبوزین ندارد که این مورد می‌تواند به چسبیدن ذرات جاذب بهم و کلوخه شدن آنها و در نتیجه کاهش سطح تماس آنها با محلول تعبیر گردد. برآیند این عوامل باعث می‌شود که با افزایش جرم

نقره ۰/۰۱۳ گرم و دمای ۲۵ درجه در شکل (۹) ارائه شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، زمان مورد نیاز برای حذف کامل متریبوزین توسط کاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم/نقره با افزایش غلظت اولیه متریبوزین افزایش می‌یابد. علاوه بر آن، افزایش در غلظت اولیه متریبوزین منجر به کاهش نسبی در



شکل (۹): تاثیر غلظت اولیه متریبوزین بر میزان تخریب فتوکاتالیستی متریبوزین توسط کاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم/نقره
Figure (9): The effect of the initial concentration of metribuzin on the rate of photocatalytic degradation of metribuzin by titanium dioxide/silver catalyst

۰/۱۳ گرم و دمای ۲۵ درجه بررسی شده است. نتایج نشان داد که افزایش غلظت نانوذرات نقره از ۱ تا ۱۰/۰ درصد، منجر به افزایش درصد تخریب متریبوزین از ۸۹/۹ به ۹۹/۴ درصد می شود. این رفتار می تواند به ویژگی های رزونانس پلاسمونی سطح موضعی نانوذرات نقره مربوط باشد که منجر به جذب نور می شود. علاوه بر این، کاهش میزان نرخ جفت الکترون-حفره و افزایش طول عمر بارهای نانوذرات دی اکسید تیتانیوم با افزودن مقدار Ag باعث افزایش ظرفیت نانوذرات دی اکسید تیتانیوم برای واکنش با مولکول های متریبوزین می شود.

۳-۳-۷ بررسی قابلیت استفاده مجدد فتوکاتالیست

فتوکاتالیست ها نه تنها باید خصوصیات مناسب

نرخ حذف متریبوزین شده است. در غلظت های بالاتر متریبوزین، به دلیل محدود بودن تعداد سایت های فعال برای واکنش با متریبوزین، زمان بیشتری برای تخریب کامل متریبوزین نیاز است.

۳-۳-۶ اثر سایر پارامترها بر تخریب و جذب متریبوزین

در این بخش تاثیر نور مرئی و فرابنفش بدون کاتالیست بر میزان تخریب متریبوزین با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر و $\text{pH} = 6$ بررسی می شود. بعد از گذشت دو ساعت، میزان تخریب ۳۱/۲۵ درصد توسط نور فرابنفش و ۱۰/۰۲ درصد توسط نور مرئی حاصل شد. میزان تخریب بالاتر متریبوزین (۹۹/۴ درصد) در حضور کاتالیست دی اکسید تیتانیوم/نقره در حضور نور

جدول (۱): اثر پارامترهای مختلف بر حذف متریبوزین

Table (1): The effect of different parameters on metribuzin removal

Removal parameters	VIS	UV	Dark
Removal percentage	10.02	31.25	15.6

تخریب گری داشته باشند بلکه لازم است که از نقطه نظر بازیابی نیز دارای خواص مطلوبی باشند. این بدان معنی است که باروشی ساده و صرف انرژی، زمان و هزینه کم بتوان مواد جذب شده (متریبوزین و ذرات حاصل از تخریب) بر روی آن را دفع نمود و فتوکاتالیست را برای استفاده مجدد آماده کرد. شایان ذکر است که در حین تخریب متریبوزین، مقداری از آن ممکن است جذب کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم/نقره شود و فعالیت کامپوزیت را کاهش دهد. بدین منظور برای بررسی توانایی استفاده مجدد از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم/نقره، ابتدا با استفاده از سانتریفیوژ ذرات جامد از محلول جدا شده و سپس با مقدار کافی اتانول و آب یون زدایی شده با روش شیمیایی شسته می شوند. این ذرات مجدداً برای حذف متریبوزین در $\text{pH} = 6$ و غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار کاتالیست ۰/۱۳ گرم و دمای ۲۵ درجه در سیکل بعدی مورد استفاده قرار

فرابنفش در مقایسه با میزان تخریب آن در عدم حضور کاتالیست (۳۱/۲۵ درصد) نشان دهنده سایت های فعال کاتالیست برای واکنش با مولکول های متریبوزین و حذف موثرتر آنها است. در حالی که در تاریکی ۱۵/۶ درصد از متریبوزین (غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر)، در $\text{pH} = 6$ ، مقدار کاتالیست ۰/۱۳ گرم و دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، متریبوزین در مدت زمان ۲ ساعت حذف می شود. این مسئله نشان دهنده میزان جذب متریبوزین توسط نانو کامپوزیت دی اکسید تیتانیوم/نقره می باشد. به منظور تخریب فتوکاتالیستی ابتدا نیاز به جذب آنالیت به سطح فتوکاتالیست می باشد. نتایج حاصل از بررسی کلیه پارامترهای فوق بر حذف متریبوزین در جدول (۱) خلاصه شده است.

در این بخش میزان تخریب متریبوزین (غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر و $\text{pH} = 6$) با توسط کاتالیست سنتز شده با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تجاری با متوسط

جدول (۲): کارایی فتوکاتالیست در استفاده مجدد

Table (2): Efficiency of photocatalyst in reuse

Number of uses	First	Second	Third
Removal percentage (%)	99.4	99.2	99.2

می گیرند. نتایج حاصل از حذف متریبوزین در سه سیکل متوالی در جدول (۲) آورده شده است. از آنجاییکه میزان حذف متریبوزین توسط نانو فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم/نقره در طی این سه سیکل متوالی تغییر قابل ملاحظه ای ندارد، می توان پایداری آن در مقابل نور ماورابنفش و قابلیت بالای این فتوکاتالیست در کاربردهای عملی را نتیجه گرفت.

اندازه ذره ۲۰ نانومتر (P25 Degussa) در شرایط بهینه در حضور نور فرابنفش مقایسه می شود. مقدار تخریب ۳۹/۳۶ درصد در مدت زمان ۲ ساعت نشان می دهد که نرخ تخریب متریبوزین با استفاده از کاتالیست سنتز شده، در حضور نور UV، تسریع می شود.

تاثیر مقدار نقره موجود در کاتالیست دی اکسید تیتانیوم/نقره بر میزان تخریب متریبوزین در $\text{pH} = 6$ ، غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر، مقدار کاتالیست

جدول (۳): مقایسه حذف متریبوزین به روش پیشنهادی با روش‌های مختلف
Table (3): Comparison of metribuzin removal by the proposed method with different methods

Metribuzin degradation conditions	Initial concentration of metribuzin (mg/L)	Photocatalyst concentration (g/L)	pH	Time (min)	Removal percentage (%)	Reference
TiO ₂ suspension, UV 750 W/m ²	10	0.1	-	40	80	[3]
TiO ₂	-	-	2	120	99>	[21]
Degussa, H ₂ O ₂ 10 mM	64.3	3	3.2	28	99	[22]
TiO ₂ (70% anatase/30% rutile), Na ₂ S ₂ O ₈	-	-	6-7	30	100	[23]
Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ nanocomposite; 16 wt.% Fe ₃ O ₄	10	0.01	-	400	100	[25]
TiO ₂ /Ag; 10 wt.% Ag	10	1	6	120	99.4	This work

آب پس از جمع آوری، از کاغذ صافی واتمن عبور داده شد تا آلودگی‌ها و ذرات معلق موجود در آنها حذف شود. سپس محلول‌های زیر صافی به منظور بررسی حذف متریبوزین توسط کاتالیست سنتز شده مورد آزمایش قرار گرفت. اندازه‌گیری اولیه در این نمونه‌ها نشان داد که متریبوزین در آنها قابل شناسایی نیست. به منظور ارزیابی اثر بافت نمونه‌های آب و اطمینان از نتایج حاصل، محلول‌های ۱۰ میلی‌گرم بر میلی‌لیتر متریبوزین در این نمونه‌های آب تهیه شد و میزان حذف در شرایط بهینه (pH = ۶، مقدار کاتالیست ۰/۰۱۳ گرم، دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد، و مدت زمان ۲ ساعت) در جدول (۴) گزارش شده است. نتایج نشان دهنده ظرفیت بالای کاتالیست سنتز شده در حذف متریبوزین از آب رودخانه‌های کارون (۹۹/۱ درصد) و زهره (۹۹/۲ درصد) و پساب کارخانه نیشکر (۹۹ درصد) بوده و تطابق مناسبی با حذف متریبوزین از پساب محلول‌های آبی در آزمایشگاه (۹۹/۴ درصد) دارد. نتایج حاصل از حذف متریبوزین از نمونه‌های حقیقی نشان داد که مواد آلی دیگر محلول در آب، تاثیر چندانی بر عملکرد جاذب در حذف متریبوزین از نمونه‌های حقیقی ندارد.

۴ نتیجه‌گیری

در این تحقیق فتوکاتالیست‌های دی‌اکسید تیتانیوم و دی‌اکسید تیتانیوم/نقره به روش سل-ژل با موفقیت

جدول (۴): حذف متریبوزین از نمونه‌های حقیقی

Table (4): Removal of metribuzin from real samples

Real sample	Karun River	Zohreh River	Sugarcane factory effluent
Removal Percentage	99.1	99.2	99.0

۳-۴ شرایط بهینه برای حذف فتوکاتالیستی متریبوزین

با توجه به نتایج بررسی تاثیر پارامترهای مختلف بر حذف فتوکاتالیستی متریبوزین با استفاده از نانوکامپوزیت Ag/TiO₂، شرایط بهینه زیر جهت حداکثر کردن حذف ارائه می‌گردد:

- ۱۰ درصد وزنی Ag در نانوکامپوزیت
- زمان واکنش تخریب: ۱۲۰ دقیقه
- pH محلول در مقدار ۶ بهینه گردید
- دمای ۲۵ درجه سانتی‌گراد بعنوان دمای بهینه انتخاب شد.
- میزان کاتالیست: ۰/۰۱۳ گرم
- غلظت اولیه متروبوپوزین در حضور اشعه UV با توان ۱۰ وات: ۱۰ mg L⁻¹

۳-۵ مقایسه نتایج با مراجع

محققین روش‌های مختلفی را برای حذف متریبوزین از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار داده‌اند. شرایط عملیاتی بهینه این روش‌ها و درصد حذف متریبوزین توسط آنها در جدول (۳) خلاصه شده است.

۳-۶ حذف متریبوزین از نمونه حقیقی

به منظور بررسی عملکرد کامپوزیت دی‌اکسید تیتانیوم/نقره در حذف متریبوزین از نمونه‌های واقعی، سه نمونه آب رودخانه کارون، رودخانه زهره، و پساب کارخانه نیشکر در اهواز مورد بررسی قرار گرفت. نمونه‌های

نقره یک کاتالیست موثر برای تخریب متری بوزین در مقایسه با نانوذرات دی اکسید تیتانیوم می باشد. علاوه بر این، روش پیشنهادی برای حذف متری بوزین تزریق شده به آب رودخانه های کارون و زهره و پساب کارخانه نیشکر در شرایط بهینه به کار برده شد و نتایج موفقیت آمیزی بدست آمد. همچنین نتایج حاصل از سه بار استفاده و احیای کاتالیست دی اکسید تیتانیوم/نقره برای حذف متری بوزین نشان دهنده کارآمدی زیاد این فتوکاتالیست در حذف متری بوزین از نمونه های آبی می باشد. مقایسه روش های موجود در مقالات برای حذف متری بوزین با روش حاضر نشان داد که روش پیشنهادی بهتر از آنها بوده یا با آنها قابل مقایسه است.

سنتز شده و برای تخریب متری بوزین در حضور نور UV استفاده شد. آنالیز EDX، سنتز فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم/نقره را با نسبت های ۱ به ۴ و ۱۰ درصد وزنی نقره نشان داد. آنالیز FESEM تشکیل همگن دی اکسید تیتانیوم و دی اکسید تیتانیوم/نقره را تایید کرد. در شرایط بهینه (pH = ۶، مقدار کاتالیست ۰/۰۱۳ گرم، دمای ۲۵ درجه سانتی گراد، مدت زمان ۲ ساعت)، ۹۹/۴ درصد از متری بوزین با غلظت اولیه 10 mg L^{-1} توسط نانوکامپوزیت (۱۰ wt% Ag) Ag/TiO_2 حذف گردید. بررسی اثر غلظت اولیه متری بوزین با مقادیر متفاوت ۱۰، ۱۵، ۲۰، و ۲۵ میلی گرم بر لیتر نشان داد که به ترتیب زمان های ۲، ۴، ۵، و ۷ ساعت برای حذف متری بوزین مورد نیاز می باشد. نتایج بدست آمده نشان داد که نانو فتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم/

مراجع

- [1] Wauchope, R. D., Estes, T. L., Allen, R., Baker, J. L., Hornsby, A. G., Jones, R. L., & Gustafson, D. I. Predicted Impact of Transgenic, Herbicide-Tolerant Corn on Drinking Water Quality in Vulnerable Watersheds of the Mid-Western USA. *Pest Management Science: formerly Pesticide Science*, 58(2), 146-160, 2002.
- [2] Kitous, O., Hamadou, H., Lounici, H., Drouiche, N., & Mameri, N. Metribuzin Removal with Electro-Activated Granular Carbon. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 55, 20-23, 2012.
- [3] Antonopoulou, M., & Konstantinou, I. Photocatalytic Treatment of Metribuzin Herbicide over TiO_2 Aqueous Suspensions: Removal Efficiency, Identification of Transformation Products, Reaction Pathways and Ecotoxicity Evaluation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 294, 110-120, 2014.
- [4] Arias-Estévez, M., López-Periago, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J. C., & García-Río, L. The Mobility and Degradation of Pesticides in Soils and the Pollution of Groundwater Resources. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 123(4), 247-260, 2008.
- [5] Stamatis, N., Hela, D., Triantafyllidis, V., & Konstantinou, I. Spatiotemporal Variation and Risk Assessment of Pesticides in Water of the Lower Catchment Basin of Acheloos River, Western Greece. *The Scientific World Journal*, 2013.
- [6] Pohanish, R. P. *Sittig's Handbook of Pesticides and Agricultural Chemicals*. William Andrew, 2014.
- [7] Fernandez-Cornejo, J., Hallahan, C., Nehring, R. F., Wechsler, S., & Grube, A. *Conservation Tillage, Herbicide Use, and Genetically Engineered Crops in the United States: The case of Soybeans*, 2013.
- [8] Roberts, T. R., Hutson, D. H., Lee, P. W., Nicholls, P. H., Plimmer, J. R., Roberts, M. C., & Croucher, L. (Eds.). *Metabolic Pathways of Agrochemicals: Part 1: Herbicides and Plant Growth Regulators*. Royal Society of Chemistry, 2007.
- [9] Undabeytia, T., Recio, E., Maqueda, C., Morillo, E., Gómez-Pantoja, E., & Sánchez-Verdejo, T. Reduced Metribuzin Pollution with Phosphatidylcholine-Clay Formulations. *Pest Management Science*, 67(3), 271-278, 2011.
- [10] Henriksen, T., Svensmark, B., & Juhler, R. K. Analysis of Metribuzin and Transformation Products in Soil by Pressurized Liquid Extraction and Liquid Chromatographic-Tandem Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 957(1), 79-87, 2002.
- [11] Tutunaru, B., Samide, A., Moanță, A., Ionescu, C., & Tigae, C. Electrochemical Study of Metribuzin Pesticide Degradation on Bismuth Electrode in Aqueous Solution. *Int. J. Electrochem. Sci*, 10, 223-234, 2015.
- [12] Berberidou, C., Kitsiou, V., Karahanidou, S., Lambropoulou, D. A., Kouras, A., Kosma, C. I., ... & Poulis, I. Photocatalytic Degradation of the Herbicide Clopyralid: Kinetics, Degradation Pathways and Ecotoxicity Evaluation. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 91(9), 2510-2518, 2016.
- [13] Nasehi, P., Mahmoudi, B., Abbaspour, S. F., & Moghaddam, M. S. Cadmium Adsorption Using Novel $MnFe_2O_4-TiO_2-UIO-66$ Magnetic Nanoparticles and Condition Optimization Using a Response Surface Methodology. *RSC advances*, 9(35), 20087-20099, 2019.
- [14] Nasehi, P., Abbaspour, S. F., & Asadi, R. Cr (VI) Adsorption Using Synthesis Novel $UIO-66-MnFe_2O_4-TiO_2$ Magnetic Nanoparticles by Experimental Design. *Journal of Applied Research of Chemical-Polymer Engineering*, 4(4), 33-48, 2021.
- [15] Nasehi, P., Abbaspour, S. F., Rafiee, M., & Moghaddam, M. S. Synthesis of Novel Acid-Promoted $UIO-66-NH_2-MnFe_2O_4-TiO_2-TiNT$ Nanocomposite for High Synchronous Adsorption of Cadmium and Methyl Orange and Conditions Optimization by Response Surface Methodology. *Separation Science and Technology*, 56(5), 884-902, 2021.
- [16] Sarathy, S., & Mohseni, M. Effects of UV/H₂O₂ Advanced Oxidation on Chemical Characteristics and Chlorine Reactivity of Surface Water Natural Organic Matter. *Water Research*, 44(14), 4087-4096, 2010.
- [17] Carneiro, R. T., Taketa, T. B., Neto, R. J. G., Oliveira, J. L., Campos, E. V., de Moraes, M. A., ... & Fraceto, L. F. Removal of Glyphosate Herbicide from Water Using Biopolymer Membranes. *Journal of Environmental Management*, 151, 353-360, 2015.

- [18] Mehta, R., Brahmabhatt, H., Saha, N. K., & Bhattacharya, A. Removal of Substituted Phenyl Urea Pesticides by Reverse Osmosis Membranes: Laboratory Scale Study for Field Water Application. *Desalination*, 358, 69-75, 2015.
- [19] Zhang, H., Zhang, Y., Hou, Z., Wu, X., Gao, H., Sun, F., & Pan, H. Biodegradation of Triazine Herbicide Metribuzin by the Strain *Bacillus* sp. N1. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 49(2), 79-86, 2014.
- [20] Chen, G. (Ed.). *Advances in Agricultural Machinery and Technologies*. CRC Press 2018.
- [21] Raschke, U., Werner, G., Wilde, H., & Stottmeister, U. Photodecomposition of 4-amino-1, 2, 4-triazin-3, 5-diones and-thiones in Oxygenated Aqueous Solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 115(3), 191-197, 1998.
- [22] Khan, A., Mir, N. A., Faisal, M., & Muneer, M. Titanium Dioxide-Mediated Photocatalysed Degradation of Two Herbicide Derivatives Chloridazon and Metribuzin in Aqueous Suspensions. *International journal of chemical engineering*, 2012.
- [23] Vela, N., Fenoll, J., Garrido, I., Navarro, G., Gambín, M., & Navarro, S. Photocatalytic Mitigation of Triazinone Herbicide Residues Using Titanium Dioxide in Slurry Photoreactor. *Catalysis Today*, 252, 70-77.
- [24] Nasar, A. (2014). Kinetics of Metribuzin Degradation by Colloidal Manganese Dioxide in Absence and Presence of Surfactants. *Chemical Papers*, 68(1), 65-73, 2015.
- [25] Sun, B., Zhou, W., Li, H., Ren, L., Qiao, P., Xiao, F., ... & Fu, H. Magnetic Fe_3O_4 /Mesoporous Black TiO_2 Hollow Sphere Heterojunctions with Wide-Spectrum Response and Magnetic Separation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 221, 235-242, 2018.
- [26] Yang, Y., Cui, L., Li, M., & Yao, Y. Electrochemical Removal of Metribuzin in Aqueous Solution by a Novel PbO_2/WO_3 Composite Anode: Characterization, Influencing Parameters and Degradation Pathways. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 102, 170-181, 2019.
- [27] Elmi, F., Mohammadi Damghani, F., & Shokrollahzadeh Taleshi, M. Kinetic and Isotherm Studies of Adsorption of the Metribuzin Herbicide on an $Fe_3O_4/CNT@PDA$ Hybrid Magnetic Nanocomposite in Wastewater. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(20), 9604-9610, 2020.
- [28] Kadam, S. R., Jadhav, N. L., Pandit, A. B., & Pejaver, M. K. Degradation Kinetics and Mechanism of Hazardous Metribuzin Herbicide Using Advanced Oxidation Processes (HC & HC+ H_2O_2). *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 166, 108486, 2021.
- [29] Angin, D., & Ilci, A. Investigation of the Adsorption Capacity of Olive-Waste Cake Activated Carbon for Removal of Metribuzin from Aqueous Solutions. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 19(5), 3607-3624, 2022.
- [30] Imteaz, M. A., Bayatvarkeshi, M., & Ahsan, A. Modelling Metribuzin Removal Efficiency Through Adsorption Using Activated Carbon of Olive-waste Cake. *Water, Air, & Soil Pollution*, 233(4), 1-11, 2022.
- [31] Leong, K. H., Monash, P., Ibrahim, S., & Saravanan, P. Solar Photocatalytic Activity of Anatase TiO_2 Nanocrystals Synthesized by Non-Hydrolytic Sol-Gel Method. *Solar Energy*, 101, 321-332, 2014.
- [32] Alammar, T., & Mudring, A. V. Facile Preparation of Ag/Zno Nanoparticles Via Photoreduction. *Journal of materials science*, 44(12), 3218-3222, 2009.
- [33] Honório, M. O., de Liz Junior, E. V., de FPM Moreira, R., de Sena, R. F., & José, H. J. Removal of Metribuzin by Ozonation: Effect of Initial Concentration and pH, 2013.
- [34] Mahmoodi, N. M., Arami, M., Limaee, N. Y., & Gharanjig, K. Photocatalytic Degradation of Agricultural N-Heterocyclic Organic Pollutants Using Immobilized Nanoparticles of Titania. *Journal of Hazardous Materials*, 145(1-2), 65-71, 2007.
- [35] do Nascimento, R. F., Chaves, F. I., Martins, C., Guedes, J. A. C., da Silva, V. P. A., & Alexandre, P. G. Relevant Aspects in the Determination of Pesticides in Foods, 2016