



# سنتز نانوچندسازه تیتانیا-مس جدید و نقش آن در حذف قارچ کش کاربندازیم از آب

سروگل خوش خرام<sup>۱</sup> | مهدیه صادق پور،\*<sup>۱</sup> | وحیده تاجر کجینه باف<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه شیمی، واحد تاکستان، دانشگاه آزاد اسلامی، تاکستان، ایران

<sup>۲</sup> گروه مهندسی مواد، واحد تاکستان، دانشگاه آزاد اسلامی، تاکستان، ایران

**چکیده:** جمعیت جهان در حال افزایش و منابع آب آشامیدنی رو به کاهش است. آلودگی منابع آب به وسیله سموم آفت کش یکی از معضلات زیست محیطی محسوب می‌شود و حذف سموم از منابع آبی به منظور حفاظت از محیط زیست مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. یکی از روش‌های حذف سموم از منابع آبی، استفاده از کاتالیست‌ها و فوتوکاتالیست‌ها است. یکی از مواد بسیار پرکاربرد در این زمینه، تیتانیم دی‌اکسید است که به دلیل داشتن ویژگی فوتوکاتالیستی، بسیار مورد توجه پژوهشگران قرار گرفته است. بررسی‌ها نشان می‌دهد که از این ماده برای حذف فنول استفاده شده است. اما پژوهش‌های اندکی برای حذف قارچ کش کاربندازیم انجام شده است. در این پژوهش، تلاش شده تا با دستیابی به کاتالیستی برپایه تیتانیم دی‌اکسید با ساختار نانو، شرایط حذف و تخریب قارچ کش کاربندازیم به‌عنوان آلاینده مورد بررسی قرار گیرد. برای این منظور، نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید به روش سل-ژل سنتز و مقداری مس به‌عنوان آلاینده به آن افزوده شد. برای شناسایی و مطالعه فوتوکاتالیست‌های سنتز شده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف سنجی فروسخ تبدیل فوریه (IR)، تخلخل‌سنجی (BET)، طیف سنجی فرابنفش-مرئی (UV-VIS) و انرژی پراکندگی پرتو ایکس (EDX) استفاده شد. نتایج بدست آمده نشان داد که اندازه‌ی نانوذرات سنتز شده حدود ۴۰-۵۰ نانومتر و مورفولوژی ذرات کروی است. کاتالیست سنتز شده در دمای ۴۰۰ °C دارای فاز آاناتاز است. از فاز آاناتاز این ماده برای تخریب کاربندازیم تحت شرایط فوتوشیمیایی استفاده و پارامتر pH نیز بهینه شد. در واقع با افزایش ناخالصی مس به مقدار ۰/۵ g، گاف نوری نوری کاهش یافته و جذب به سمت طول موج‌های بلندتر جابجا شده است. بنابراین، چندسازه تیتانیا-مس با فاز آاناتاز و قابلیت تخریب قارچ کش کاربندازیم با بازده ۸۸٪، می‌تواند به‌عنوان یک فوتوکاتالیست نانو ساختار مؤثر در حذف آلاینده‌های آبی بکار رود.

**واژگان کلیدی:** فوتوکاتالیست، تصفیه آب، تیتانیا-مس، تیتانیم دی‌اکسید، سل-ژل، قارچ کش کاربندازیم

mahdie.sadeghpour@gmail.com

کیفیت آب زیرزمینی موضوعی قابل تأمل است [۲ و ۳]. فاصله‌ی بین منابع آبی با مناطق سمپاشی شده و مقدار نزولات جوی نیز از جمله عواملی هستند که مقدار آلودگی آب با آفت‌کش‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند. بارش شدید سبب ورود بسیاری از آفت‌کش‌ها به آب‌ها بخصوص آب‌های زیرزمینی می‌شود [۴]. تجمع بعضی از آفت‌کش‌ها سبب می‌شود که بو و مزه آب تغییر کند و همچنین، زندگی آبزیان به خطر بیفتد [۵]. همچنین، بررسی‌ها نشان می‌دهد که حشره‌کش‌ها با ورود به آب، می‌توانند

## ۱- مقدمه

جمعیت جهان در حال افزایش و منابع آب آشامیدنی رو به کاهش است. بنابراین، ممکن است جهان در آینده با مشکل کمبود آب مواجه شود [۱]. یکی از مشکلات زیست محیطی، وجود سموم دفع آفات در منابع آبی است. آبیاری زمین‌های کشاورزی و باغداری سبب شستشوی سموم شیمیایی و کودها و انتقال آنها از لایه‌های متفاوت خاک به آب‌های زیرزمینی می‌شود. بنابراین،

نور خورشید یا یک منبع نور نابود و حذف کنند. در واقع فتوکاتالیست‌ها مستقیم در واکنش‌های اکسایش و کاهش دخالت ندارند و فقط شرایط موردنیاز برای انجام واکنش‌ها را فراهم می‌کنند [۱۶-۱۳].

دی‌اکسیدتیتانیم در طبیعت به صورت سه فاز کریستالی آناتاز، روتایل و بروکیت وجود دارد. گاف انرژی (شکاف پیوندی) نوع آناتاز این ماده حدود  $3/2$  الکترون ولت است که می‌تواند نور فرابنفش را جذب کند. این اکسید به صورت نانوپودر و لایه نازک می‌تواند در انواع راکتورهای شیمیایی به انجام واکنش‌ها کمک کند. این فتوکاتالیست در اندازه‌ی  $20\text{ nm}$  ساخته می‌شود. پس از جذب پرتو فرابنفش به وسیله‌ی این نانوذرات، (طول موج‌های کوچکتر از  $400\text{ nm}$ )، الکترون‌های تیتانیم دی‌اکسید برانگیخته شده و از مدار خود خارج می‌شوند و حفراتی را ایجاد می‌کنند که قابلیت اکسیدکنندگی بسیار بالایی دارند. در عین حال الکترون‌ها نیز که ویژگی احیاکنندگی قوی دارند، پس از تماس با آب، سبب تولید رادیکال‌های آزاد اکسیژنی هیدروکسیدی می‌شوند. این رادیکال‌ها ویژگی اکسیدکنندگی بالایی داشته باشند و قادر هستند که مواد آلاینده و باکتری‌ها را به مواد بی‌خطر مانند آب و دی‌اکسیدکربن تجزیه کنند. بررسی عملکرد تیتانیم دی‌اکسید نشان می‌دهد که برای بهبود کارایی این نانو ذرات، باید تیتانیم دی‌اکسید با فلزاتی مانند آهن، روی، مس، لانتانیم و مولیبدن تلفیق شود. این ترکیب سبب ایجاد ترازهای دیگر از انرژی درون باند ممنوعه این نیم‌رسانا می‌شود و عمل اکسایش تحت تابش‌ها و طول موج‌های بلندتر و به طور ویژه در ناحیه‌ی مرئی انجام می‌شود. در شرایط عادی، تیتانیا نوری را که دارای انرژی برابر یا بیش‌تر از گاف انرژی آن است، جذب می‌کند. از این‌رو، این انرژی سبب ایجاد حامل‌های بار الکترون و حفره می‌شود. تعداد کمی از این حامل‌های بار ایجاد شده به سطح مهاجرت می‌کنند. بطوری‌که حفره‌ها بر سطح، مولکول‌های آلی را اکسید کرده و الکترون‌ها با اکسیژن جو ترکیب شده و رادیکال‌های سوپراکسید را به وجود می‌آورند. این رادیکال‌ها به مولکول‌های آلی موجود در اطراف خود حمله می‌کنند و به این ترتیب، آلودگی‌ها را در دمای اتاق به آب و دی‌اکسیدکربن تبدیل می‌کنند.

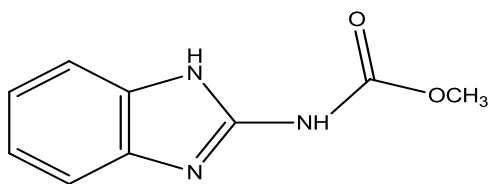
نانوکاتالیست تیتانیم دی‌اکسید به دلیل ویژگی ویژه مانند پایداری شیمیایی، ارزان قیمت بودن و غیرسمی بودن بطور گسترده در

در بافت‌های بدن جانوران آبی تجمع یافته و در نتیجه از این طریق وارد زنجیره‌ی غذایی انسان‌ها می‌شوند [۶]. از طرف دیگر، ریزش باران بر مناطق سمپاشی شده، پیش از تجزیه آنها می‌تواند سبب ورود سموم به منابع آب‌های سطحی شود. افزون‌براین، آفت‌کش‌ها می‌توانند از طریق لایه‌های خاک و در حین نفوذ آب به سفره‌های زیرزمینی راه پیدا کنند. در مواردی نیز برخی آفت‌کشها می‌توانند وارد هوا شده و در نتیجه از طریق بارندگی، منابع آب سطحی و خاک را آلوده سازند. ورود این مواد آلاینده به آب، محلول بودن آنها در آب و سمی بودن آنها برای موجودات زنده، می‌تواند اثرات سوء بر سلامتی انسان و محیط زیست داشته باشد. عوارض بهداشتی مهم ناشی از ورود سموم آفت‌کش به بدن شامل عوارض کوتاه مدت مانند درد در ناحیه شکمی، سرگیجه، سردرد، دوبینی، حالت تهوع و مشکلات چشمی و پوستی است. از عوارض دراز مدت آن می‌توان به افزایش احتمال بروز مشکلات تنفسی، اختلالات حافظه، افسردگی، ناهنجاری‌های عصبی، سرطان و عقیمی اشاره کرد [۸ و ۷].

امروزه از فلزات حاوی نانوذرات، نانو مواد کربن‌دار، ژئولیت‌ها و دندریمرها در صنعت تصفیه‌ی آب استفاده می‌شود. این مواد دارای طیف وسیعی از ویژگی فیزیکی و شیمیایی هستند و می‌توانند به‌عنوان فیلتر جداکننده در تصفیه‌ی آب مورد استفاده قرار گیرند [۹]. از نانومواد می‌توان در تصفیه‌ی آلاینده‌ها، رنگ‌زدایی از آب آشامیدنی، نمک‌زدایی و سم‌زدایی از آب استفاده کرد. در این فرایندها از نانوپوشش‌ها، نانولوله‌های جاذب گازهای سمی، نانوبسپارهای متخلخل و صافی‌های نانو استفاده کرد [۱۱ و ۱۰].

یکی از مواد مورد استفاده در تصفیه‌ی آب، تیتانیم دی‌اکسید (تیتانیا) است. از این ماده در رفع آلودگی‌ها و ضدعفونی محیط‌های گوناگون استفاده می‌شود. این ماده می‌تواند مواد آلی، ویروس‌ها، باکتری‌ها، قارچ‌ها، جلبک‌ها و سلول‌های سرطانی را از بین ببرد [۱۲]. نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید به‌عنوان فتوکاتالیست بر بسیاری از آلاینده‌های محیط زیست مؤثر عمل می‌کند. این ماده از نظر اقتصادی بسیار به صرفه است و از بازده بالایی برخوردار است. فتوکاتالیست‌ها موادی هستند که در حضور نور (فتو) از خود ویژگی کاتالیستی نشان می‌دهند. فتوکاتالیست‌ها می‌توانند آلودگی‌های محیطی را از طریق اکسایش و با استفاده از

صورتی و قرمز مشاهده می‌شود. این ماده از طریق ریشه و برگ جذب می‌شود. این ماده برای مبارزه با بسیاری از قارچ‌های آسکومیست‌ها و قارچ‌های بازیدیومیست‌ها مصرف می‌شود. همچنین، کاربندازیم برای ضدعفونی بذر پیش از کاشت بکار می‌رود. از سم قارچ‌کش کاربندازیم برای ضدعفونی بستر کاشت کاکتوس‌ها نیز می‌توان استفاده کرد. برای ضدعفونی باید با دز بالاتر از استاندارد استفاده شود. همچنین، از این ماده برای درمان و پیشگیری بسترهای کاشت کاکتوس نیز استفاده می‌شود.



شکل ۱ ساختار شیمیایی کاربندازیم

سازوکار تخریب کاربندازیم با فوتوکاتالیست تیتانیم‌دی‌اکسید تحت تابش نور به این صورت است که تیتانیم‌دی‌اکسید در واکنش با آب تولید رادیکال هیدروکسید می‌کند و این رادیکال که دارای واکنش پذیری بالایی است به ترکیب آلی حمله کرده و موجب تخریب آن می‌شود.

در این پژوهش، ابتدا سل‌تیتانیا روش سل-ژل فراوری شد. سپس، به سل چندسازهی تیتانیا عنصر مس افزوده و تأثیر مس بر ویژگی فوتوکاتالیستی چندسازه تیتانیا در حذف قارچ‌کش کاربندازیم مورد بررسی قرار گرفت.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد اولیه و تجهیزات

مواد اولیه‌ی مورد استفاده در این پژوهش شامل ایزوپروکساید-تیتانیم، ایزوپروپانول، اتانول، اسید هیدروکلریدریک ۳۷٪ همگی از شرکت مرک آلمان تهیه شده و بدون خالص‌سازی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همچنین، محلول  $10^{-5} \times 0.5$  M از قارچ‌کش کاربندازیم تهیه شد.

برای انجام این پژوهش، از کوره‌ی عملیات حرارتی، فراورده شرکت آذر کوره مدل L-15،  $1250^{\circ}\text{C}$ ، همزن مغناطیسی مجهز به سامانه گرم‌کننده با قابلیت تنظیم سرعت و دما مدل ARE Heating Magnetic Stirrer، محفظه‌ی انجام آزمون

تصفیه‌ی فوتوکاتالیستی آلاینده‌های محیط زیست مورد استفاده قرار می‌گیرد. در واقع فرایندهای اکسایش فوتوکاتالیستی جزء روش‌های اکسایشی پیشرفته هستند که طی آن، مواد آلاینده در اثر تابش نور فرابنفش و در حضور فوتوکاتالیست‌هایی مانند تیتانیم‌دی‌اکسید تخریب می‌شوند. این روش‌ها به طور چشمگیری سبب حذف آلاینده‌های محیط زیست می‌شوند [۱۹-۱۷]. البته تیتانیم‌دی‌اکسید در ناحیه‌ی مرئی فعالیت بسیار کمی دارد و فقط قادر به جذب ۴ درصد نور خورشید است [۱۶]. در سال‌های اخیر، تلاش شده است تا با استفاده از افزودنی‌ها، لبه‌ی جذب تیتانیا به سمت نور مرئی حرکت داده شود تا امکان استفاده از این ماده در محیط‌هایی که به نور فرابنفش دسترسی ندارند نیز فراهم شود. پژوهشگران برای ایجاد چندسازه تیتانیا، از روش‌های متنوعی بهره گرفته‌اند و با استفاده از افزودنی‌های متفاوت توانسته‌اند فعالیت نوری تیتانیا را افزایش دهند [۲۰].

در این پژوهش، از روش سل-ژل، برای تهیه‌ی نانوحندسازه تیتانیا-مس جهت استفاده در تخریب سم کاربندازیم استفاده شده است. سل-ژل فرایندی است که افزون بر هزینه‌ی فراوری کم، امکان دستیابی به ترکیباتی همگن و نانوساختار را نیز فراهم می‌آورد [۲۳-۲۱]. هدف از این پژوهش، بررسی اثر افزودنی مس بر ویژگی فوتوکاتالیستی نانوحندسازه تیتانیا و کاربرد آن در تخریب سم کاربندازیم است. در این راستا، تأثیر افزودنی مس در جهت افزایش ویژگی این نانوحندسازه مورد بررسی قرار گرفته است. کاربندازیم قارچ‌کشی از گروه بنزوایمیدازول‌ها است. (شکل ۱) از این ماده برای کنترل و درمان بیماری‌های قارچی و همچنین ضدعفونی بذر و بستر کاشت استفاده می‌شود. کاربندازیم قارچ‌کش با اثر حفاظتی و درمانی است [۲۴]. نام‌های دیگر این ماده، کاربندازول، استمپور، باویستین، دلسن و کوستوس است. کاربندازیم برای کنترل بیماری‌هایی از قبیل لکه‌بر گیسرکوسپورایی در چغندر قند، مرگ گیاهچه و پوسیدگی ریشه در گیاهان زینتی، فوزاریوم و سپتوریا در غلات و کنترل رایزوکتونیا در پنبه نیز مؤثر است. نتایج پژوهش‌ها نشان می‌دهد که مصرف کاربندازیم سبب کاهش آنزیم‌های نیتروژناز [۲۵]، آنزیم‌های دهیروژناز و فسفاتاز [۲۶] خاک می‌شود. کاربندازیم بیشتر به صورت پودر با شکل ظاهری کریستال‌های بی‌رنگ و بی‌بو به طور معمول سفید و شیری رنگ و گاهی به رنگ‌های دیگر مانند

## ۲-۱-۱-۲- آماده سازی محلول کاربندازیم

با توجه به اینکه محیط مورد بررسی در این پژوهش آب است، محلول  $M \times 10^{-5} \times 0/5$  از کاربندازیم تهیه شد. با توجه به حلالیت پایین این ماده در آب ( $8mg/L$ )، محلول، ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی در دمای اتاق هم‌زده شد و به مدت ۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت و پخش شد تا مقدار بیشتری از کاربندازیم در آب حل شود. زیرا قرار گرفتن در معرض فراصوت به افزایش حلالیت مواد کم محلول کمک می‌کند. در ادامه، نمونه دوباره ۱۵ دقیقه با همزن مغناطیسی هم‌زده شد و محلول بدست آمده با دستگاه گریزانه با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه چرخانده شد تا مواد حل نشده‌ی احتمالی از محلول جدا شوند و محلول تا حد امکان شفاف شود.

در واقع ذرات معلق و جامد در هنگام طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی (UV-VIS) مشکل ایجاد می‌کند و موجب پراکندگی نور می‌شود. بعد از صاف شدن محلول، طیف از آن طیف UV-Vis گرفته شد. غلظت و مقدار جذب محلول به عنوان غلظت اولیه ثبت شد تا کاهش غلظت ناشی از تأثیر فوتوکاتالیست نسبت به این محلول سنجیده شود.

## ۲-۱-۱-۳- سنتز تیتانیم دی‌اکسید آلاینده شده با مس

برای بهبود ویژگی فوتوکاتالیستی تیتانیم‌دی‌اکسید سنتز شده در بخش پیش، به آن فلز مس استفاده شد. با افزایش آلاینده، گاف نوری نوری کاهش و بازده کوانتومی افزایش یافت. به نظر می‌رسد با افزایش فلز به تیتانیم دی‌اکسید، حفره‌های این ماده به دام می‌افتند و نافلزاتی مانند کربن، نیتروژن با به دام انداختن الکترون‌ها، مانع از بازترکیبی حفره-الکترون شده و بازده سیستم مورد مطالعه را افزایش می‌دهد. برای این منظور، در این پژوهش از نمک مس نیترات (II) استفاده شد که حاوی یون‌های مس (II) و آنیون نیترات (به عنوان منبع احتمالی نیتروژن) هستند. برای سنتز تیتانیم‌دی‌اکسید آلاینده شده با مس، ۵۰۰ میلی‌گرم نمک مس نیترات در ۱۵ میلی‌لیتر آب حل و به آن ۱۵ میلی‌لیتر ایزوپروپانول افزوده شد. در ظرف دیگر، ۱۰ میلی‌لیتر TTIP به ۴۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول افزوده شد. سپس، محتویات ظرف اول به صورت قطره قطره و با استفاده از بورت به ظرف دوم که حاوی TTIP و ایزوپروپانول بود، افزوده شد. محتویات ظرف دوم

فوتوکاتالیستی مجهز به منبع تولیدکننده‌ی امواج فرابنفش با توان ۲۰ وات و طول موج ۳۶۸ nm، ترازوی دیجیتالی مدل RADWAG با دقت اندازه‌گیری ۰/۰۰۱g، حمام اولتراسونیک مدل UP400S محصول شرکت HEILSCHER و دستگاه گریزانه مدل Universal 320R محصول شرکت Hettich-UK استفاده شده است.

## ۲-۱-۱-۲- فراوری سل

### ۲-۱-۱-۲- تهیه‌ی سل پلیمری تیتانیا

برای سنتز تیتانیم دی‌اکسید به روش سل-ژل، از پیش ماده‌ی آلکوکسید فلزی تیتانیم تترا ایزوپروکساید (TTIP) استفاده شد. برای این منظور، ۵ میلی‌لیتر از TTIP با پیپت برداشته و به آن ۲۰ میلی‌لیتر ایزوپروپانول افزوده شد. در ظرف دیگر، آب و ایزوپروپانول با نسبت ۱:۱ به حجم ۱۵ میلی‌لیتر تهیه شد. سپس، محتویات ظرف دوم به صورت قطره قطره و با استفاده از بورت به ظرف اول که حاوی TTIP و ایزوپروپانول بود، افزوده شد. محتویات ظرف اول بر همزن مغناطیسی هم‌زده شد. با افزودن محلول آب-ایزوپروپانول به TTIP، رنگ محلول از حالت شفاف بی‌رنگ به سفید شیری تغییر پیدا کرد. سپس، برای کاهش pH از هیدروکلریک اسید ۳۷٪ استفاده شد. هیدروکلریک اسید به صورت قطره قطره به محلول افزوده و pH محلول برابر ۴ شد. سپس، نمونه به مدت ۹۰ دقیقه با همزن مغناطیسی با سرعت ۷۵۰ دور بر دقیقه هم زده شد. در ادامه، نمونه به مدت ۱۵ دقیقه تحت تابش فراصوت قرار گرفت تا همگن‌سازی آن انجام شود و از تجمع احتمالی ذرات جلوگیری شود. سپس، سل بدست آمده به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط و در حالت سکون قرار گرفت تا به ژل تبدیل شود. پس از گذشت ۴۸ ساعت، گرانیوی ترکیب افزایش یافت. ژل بدست آمده به مدت ۲ ساعت در آن با دمای ۱۱۰ درجه قرار گرفت. همچنین، تبخیر حلال، ماده‌ی جامدی که در ظرف باقی مانده بود به بوته چینی منتقل شد. سپس، به مدت یک ساعت در دماهای ۴۰۰°C (نمونه‌ی Ti 400) و ۴۵۰°C (نمونه‌ی Ti450) قرار گرفت [۲۷].

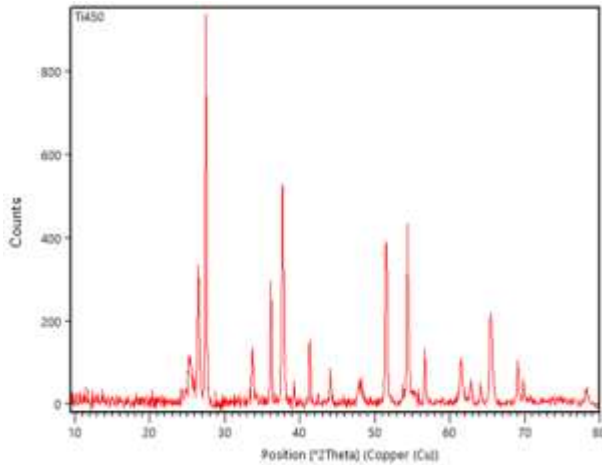
## ۲-۲- بررسی تخریب فوتوکاتالیستی کاربندازیم با فوتوکاتالیست-های تیتانیوم دی‌اکسید

برای بررسی اثر فوتوکاتالیستی تیتانیوم دی‌اکسید بر محلول کاربندازیم، این ماده به سه بالن حاوی ۵۰ میلی لیتر محلول کاربندازیم تهیه شده در قسمت پیش افزوده شد. به بالن شماره یک، مقدار ۱۰ میلی گرم از پودر تیتانیوم دی‌اکسید تجاری دگوسا (TiO<sub>2</sub>D) افزوده شد. به بالن شماره دو مقدار ۱۰ میلی گرم تیتانیوم دی‌اکسید سنتز شده در دمای ۴۰۰ °C (Ti400) و به بالن شماره سه نیز ۱۰ میلی گرم تیتانیوم دی‌اکسید سنتز شده در دمای ۴۵۰ °C (Ti450) افزوده شد. نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه از فاصله‌ی ۱۰ سانتیمتری از منبع نور (لامپ ۱۰۰ وات LED با طول موج UV) در جعبه مخصوص فوتوشیمی قرار گرفت. محیط با فن خنک شد تا دمای آن ثابت بماند. نمونه‌ها به مدت ۴۵ دقیقه با همزن مغناطیسی با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه هم‌زده شدند و در زمان‌های صفر، ۱۵، ۳۰ و ۴۵ دقیقه نمونه‌برداری از محلول‌ها انجام شد. در ادامه، محلول گریزانه شد و طیف فرابنفش-مرئی از آن گرفته شد. با توجه به استفاده از حلال آب در این واکنش، پیش از تهیه‌ی طیف مربوط به نمونه‌ی کاربندازیم، پیک پایه دستگاه با آب صفر شد.

## ۲-۳- بررسی تخریب فوتوکاتالیستی کاربندازیم با فوتوکاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید آلاییده شده با مس

برای بررسی اثر فوتوکاتالیستی تیتانیوم دی‌اکسید آلاییده شده با مس بر محلول کاربندازیم، این ماده به دو بالن حاوی ۵۰ میلی لیتر محلول کاربندازیم تهیه شده در قسمت پیش افزوده شد. سپس، به بالن شماره یک مقدار ۱۰ میلی گرم از تیتانیوم دی‌اکسید آلاییده شده با مس در دمای ۴۰۰ °C (TiCu400) و به بالن شماره دو نیز ۱۰ میلی گرم تیتانیوم دی‌اکسید آلاییده شده با مس در دمای ۴۵۰ °C (TiCu450) افزوده شد. نمونه‌ها به مدت ۱۵ دقیقه از فاصله‌ی ۱۰ سانتیمتری از منبع نور (لامپ ۱۰۰ وات LED با طول موج UV) در جعبه‌ی مخصوص فوتوشیمی قرار گرفت. محیط با فن خنک شد تا دمای آن ثابت بماند. نمونه‌ها به مدت ۴۵ دقیقه با همزن مغناطیسی با سرعت ۵۰۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد و در زمان‌های صفر، ۱۵، ۳۰ و ۴۵ دقیقه نمونه‌برداری انجام شد. در ادامه، محلول گریزانه شد و طیف فرابنفش-مرئی از آن گرفته شد. با توجه به استفاده از حلال آب در این واکنش، پیش از

بر همزن مغناطیسی قرار گرفت و مخلوط واکنش به شدت با همزن مغناطیسی هم‌زده شد. با افزودن محلول آب-ایزوپروپانول به TTIP، رنگ محلول از حالت شفاف بی‌رنگ به سفید شیری تغییر پیدا کرد. سپس، برای کاهش pH از هیدروکلریک اسید استفاده شد که به صورت قطره قطره به محلول افزوده و pH روی چهار تنظیم شد. مخلوط واکنش به مدت ۹۰ دقیقه با همزن مغناطیسی با سرعت ۷۵۰ دور بر دقیقه هم‌زده شد و به مدت ۱۵ دقیقه نیز تحت تابش فراصوت قرار گرفت تا همگن سازی آن انجام و از تجمع احتمالی ذرات جلوگیری شود. سپس، سل بدست آمده به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط و در حالت سکون قرار گرفت تا به ژل تبدیل شود. پس از گذشت ۴۸ ساعت، گرانیوی ترکیب افزایش یافت. ژل بدست آمده به مدت ۲ ساعت در آن با دمای ۱۱۰ °C قرار گرفت و ضمن تبخیر حلال، ماده‌ی جامدی که در ظرف باقی مانده بود به دو بوتله چینی منتقل شد. یکی از نمونه‌ها به مدت یک ساعت در دمای ۴۰۰ °C (نمونه‌ی TiCu400) و نمونه‌ی دیگر به مدت یک ساعت در دمای ۴۵۰ °C (نمونه‌ی TiCu450) قرار گرفت. سپس، نمونه سه مرتبه با ۲۰ میلی لیتر آب مقطر شستشو داده شد تا یون‌های آزاد و اضافی واکنش نداده از نمک مس خارج شود. با توجه به اینکه نمک مس محلول در آب و تیتانیوم دی‌اکسید نامحلول در آب بود، عمل شستشو به آسانی با سه مرتبه تکرار چرخه‌ی آب-فراصوت-گریزانه انجام شد تا یون‌های اضافی از نمونه خارج شوند. برای شناسایی فاز ترکیب بدست آمده از الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. و برای مطالعه‌ی ریخت‌شناسی و اندازه‌ی ذرات از تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. بر نمونه طیف‌سنجی بازتابی (طیف‌سنجی فرابنفش جامدات) (DRS) نیز انجام شد. برای اندازه‌گیری نسبت مقدار مس به تیتانیوم دی‌اکسید نیز از طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس EDAX استفاده شد. در ادامه از کاتالیست تیتانیوم دی‌اکسید آلاییده شده با مس برای تخریب فوتوکاتالیستی کاربندازیم استفاده شد.



شکل ۳ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ی Ti450

هنگامی که نمونه در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  قرار می‌گیرد (کوره با نوسان  $25$  درجه) فاز روتایل تشکیل می‌شود که در شکل ۳ نشان داده شده است [۲۹]. با توجه به عملکرد فوتوکاتالیستی بهتر آناتاز نسبت به روتایل، واکنش‌های مورد نظر با این نمونه بررسی شد. با توجه به مقدار خیلی کم مس نسبت به تیتانیم، تغییرات بوجود آمده در الگوی پرتو ایکس بسیار کم است. اما آنچه که از مقایسه‌ی این دو ترکیب مشخص است، پهن شدن پیک‌ها و کاهش شدت پیک‌ها در اثر افزوده شدن مس است که منجر به کاهش بلورینگی ترکیب شده، شبکه‌های بلوری در آنالیز پراش پرتوی ایکس در زاویه‌های خاصی پیک می‌دهند که در اثر ورود ناخالصی از یک عنصر جدید مانند مس به شبکه بلوری تیتانیم ایجاد می‌شود. در واقع مس نظم ساختار اصلی را تا حدودی تحت تأثیر قرار می‌دهد. کاهش بلورینگی عبارتی است که برای توصیف این پدیده به کار می‌رود. هر چه مواد خالص تر و دارای بلورینگی بیشتری باشند پیک‌های تیزتری خواهند داشت. همچنین، پیک‌هایی جدید با شدت بسیار کم نیز ایجاد شده که در شکل ۴ مشخص شده است.

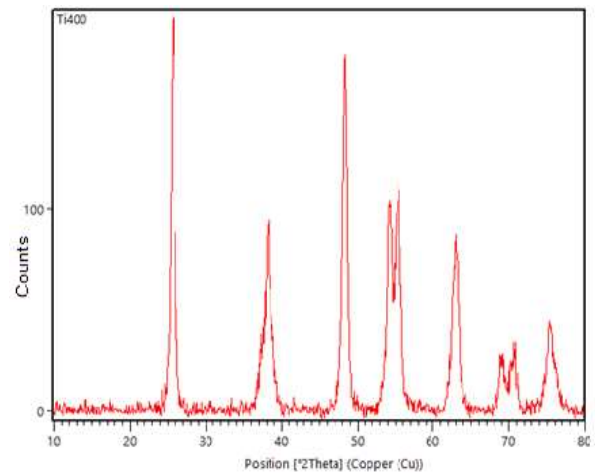
تهیه‌ی طیف مربوط به نمونه‌ی کاربندازیم، پیک پایه دستگاه با آب صفر شد.

### ۳- روش‌های آنالیز و اندازه گیری

#### ۳-۱- آنالیز پراش پرتو ایکس

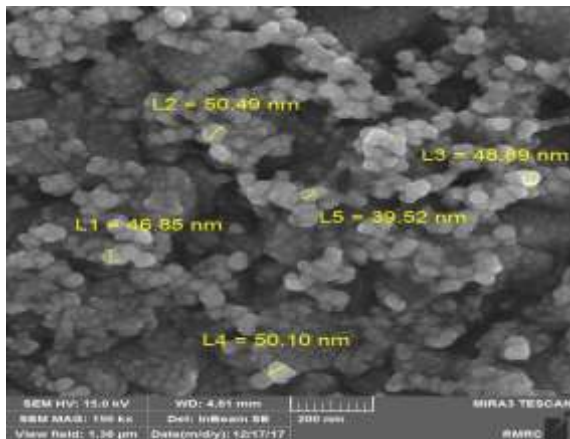
برای بهره‌گیری از ویژگی فوتوکاتالیستی تیتانیا لازم است که فاز آناتاز در ساختار آن تشکیل شود و در شرایط دمایی مورد نظر تثبیت شود. از این‌رو، به منظور اطمینان از تشکیل فاز آناتاز و اطمینان از عدم استحاله آن به فاز روتایل، آنالیز XRD ابتدا بر روی تیتانیا در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  انجام گرفت که نتیجه‌ی بدست آمده با نرم‌افزار XPERT با مدل  $4/6$  بررسی شد که نتیجه‌ی آن در شکل ۲ آورده شده است.

پیک‌های اصلی فاز آناتاز مربوط به صفحات (۱۰۱)، (۲۰۰) و (۱۰۵) در زوایای  $25/2$ ،  $48/3$  و  $53/8$  ظاهر می‌شوند؛ در حالی که پیک‌های اصلی فاز روتایل مربوط به صفحات (۱۱۰)، (۱۰۱) و (۲۱۱) در زوایای  $27/5$ ،  $36/04$  و  $54/2$  ایجاد می‌شوند [۲۸].

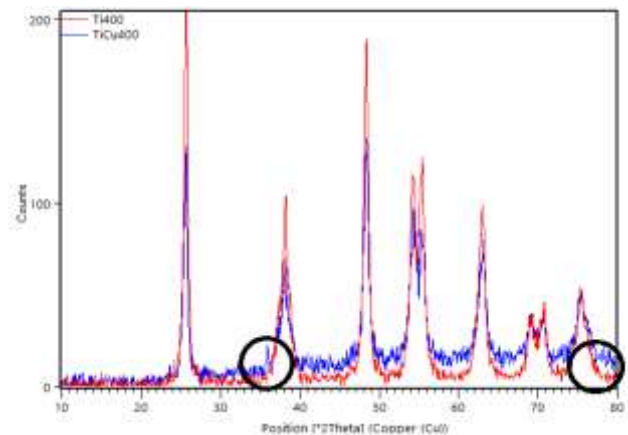


شکل ۲ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ی Ti400

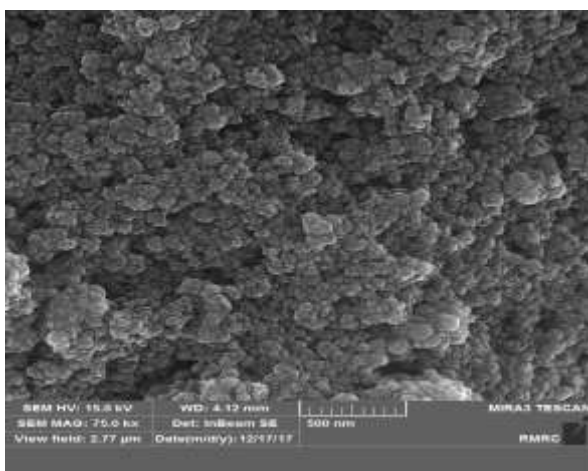
بر این اساس و با توجه به شکل ۲، الگوی پراش پرتو ایکس بدست آمده از نمونه‌ی Ti-400، تشکیل فاز آناتاز را اثبات کرده و مشخص می‌کند که فاز روتایل تشکیل نشده است.



شکل ۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات Ti400



شکل ۴ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه های Ti400 و TiCu400



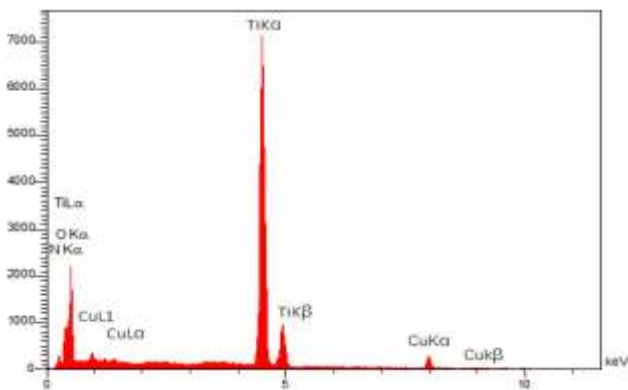
شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات TiCu400

### ۳-۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

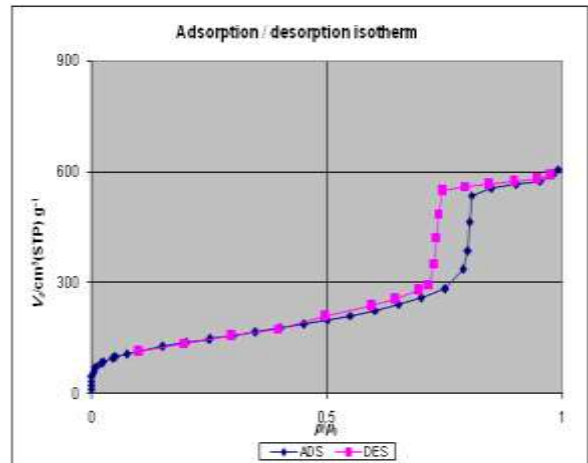
برای مطالعه ریخت‌شناسی و اندازه‌ی ذرات سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی استفاده شد که در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. این تصاویر نشان می‌دهد که اندازه‌ی ذرات سنتز شده در حدود ۵۰ نانومتر است و ذرات ریخت‌شناسی کروی دارند. همچنین، با توجه به اندازه‌ی ذرات، مساحت سطح ترکیب بالا می‌رود و ساختار متخلخل ایجاد می‌شود. در ساختار کلی ترکیب حفره‌هایی ایجاد می‌شود که در تصویر زیر در نقاط تاریک شکل به وضوح نمایان است. البته این مساله در آنالیز BET بطور دقیق تر مورد بررسی قرار گرفته است. (نمودار ۱ و نمودار ۲)

### ۳-۳- آنالیز تخلخل سنجی (BET)

نتایج آن در شکل زیر قابل مشاهده است. با توجه به تصاویر SEM می‌توان پیش بینی کرد که در اثر قرار گرفتن نانوذرات کروی در کنار هم، فضاهای خالی قابل توجهی بین نانوذرات ایجاد خواهد شد که منجر به متخلخل شدن کل ساختار نهایی شده است که در نتیجه‌ی آن منحنی‌های جذب و واجذب گاز نیتروژن بر هم منطبق نشده‌اند و این نشان‌دهنده‌ی وجود تخلخل در ترکیب است.



نمودار ۲ نمودار EDX ترکیب TiCu400



نمودار ۱ نمودار جذب و واجذب گاز نیتروژن بر روی ترکیب TiCu400

همچنین، شکل EDX Map مربوط به نمونه‌ی TiCu450 نیز تهیه شد که نشان می‌دهد توزیع مس و تیتانیوم هر دو به خوبی انجام شده است و تجمع مس یا تیتانیوم مشاهده نمی‌شود. از طرفی، مقدار مشاهده شده برای مس در مقایسه با تیتانیوم خیلی کمتر است که به دلیل نسبت استفاده شده در مواد اولیه است (شکل ۷).



شکل ۷ تصویر EDX-Map مربوط به مس (چپ) و تیتانیوم (راست)

این همدمما از نوع همدمما ۴ است که برای مواد متخلخل به کار برده می‌شود. در صورت کم بودن نسبت P/P0، شبیه همدمما نوع II است. ولی هنگامی که این نسبت خیلی بزرگ باشد، ماده دارای منافذ بسیار باریک و به صورت مویین است که در این حالت مقدار جذب به مقدار قابل توجهی افزایش می‌یابد و ماده جذب شونده بر سطح متراکم می‌شود. این نوع همدمما اغلب برای کاتالیست‌های صنعتی مشاهده می‌شود که در آن به واسطه‌ی اندازه‌ی ذرات در حد نانو و یا ساختار متخلخل، مساحت سطح افزایش یافته و عملکرد کاتالیست بهبود می‌یابد. عدد سطح ویژه‌ی اندازه‌گیری شده برای ترکیب TiCu400 برابر  $m^2/g$  ۲۹۸/۰۵ است که عدد قابل توجهی برای یک کاتالیست است. زیرا با افزایش نسبت سطح به حجم کاتالیست، تماس گونه‌های آلاینده و آب با فوتوکاتالیست افزایش یافته و عملکرد کاتالیست بهبود پیدا می‌کند.

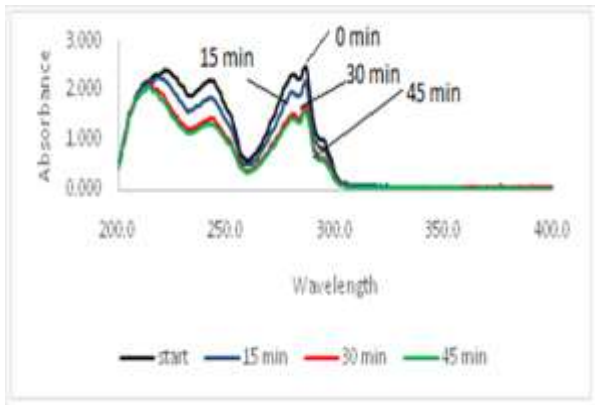
### ۳-۵- طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (IR)

طیف فروسرخ تبدیل فوریه ترکیب TiCu400 در شکل ۸ نشان داده شده است. دو پیک در ناحیه‌ی  $400\text{ cm}^{-1}$  تا  $600\text{ cm}^{-1}$  مربوط به اکسیدهای فلزی است که اغلب در این ناحیه ظاهر می‌شوند. پیک مهم دیگر، پیک به نسبت پهن در ناحیه‌ی  $3400\text{ cm}^{-1}$  است که مربوط به فرکانس کششی گروه هیدروکسی‌های سطح نانوذرات است و البته مقداری آب بصورت رطوبت همواره در چنین ترکیباتی وجود دارد.

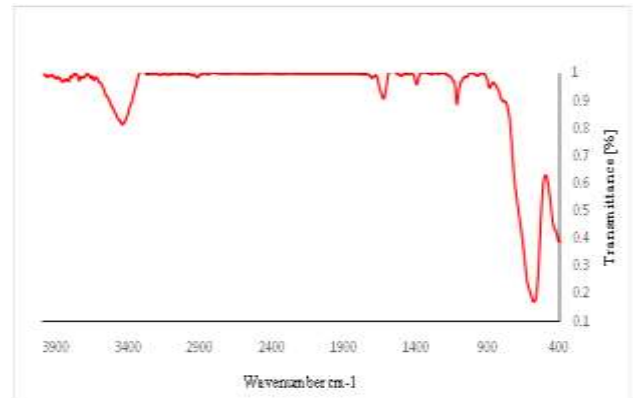
### ۳-۴- طیف‌سنجی پرتوی ایکس متفرق‌کننده‌ی انرژی (EDS یا EDX)

با استفاده از آنالیز EDX، ماهیت و درصد عناصر موجود در نمونه مشخص شد که نتایج آن در نمودار ۲ قابل مشاهده است این نمودار نشان می‌دهد که نمونه حاوی مقدار قابل توجهی مس است. البته نیتروژن و اکسیژن نیز در ترکیب به مقدار کمی وجود دارند که منبع آن می‌تواند اکسیژن اتمسفر و یا آبیون نیترات باقی مانده از نمک مس نیترات مورد استفاده باشد که طی شستشو بطور کامل خارج نشده و مقادیری از آن باقی مانده باشد.





نمودار ۴ طیف Uv-Vis ترکیب کاربندازیم در شرایط فوتوکاتالیستی (Ti400) در گستره زمانی متفاوت

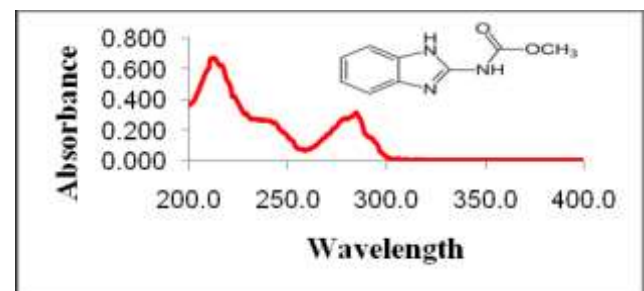


شکل ۸ طیف مادون قرمز ترکیب TiCu400

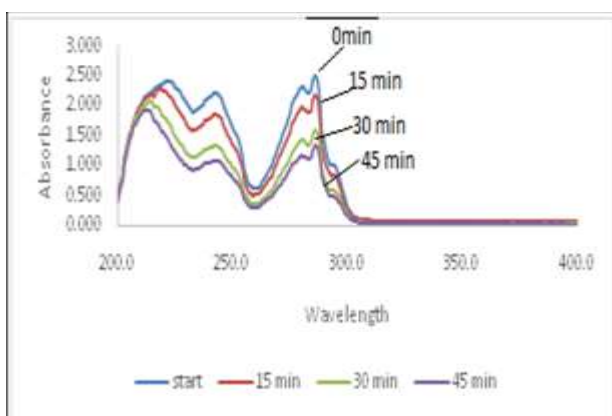
نمودار ۴ طیف Uv-Vis ترکیب کاربندازیم در شرایط فوتوکاتالیستی (Ti400) در گستره زمانی متفاوت را نشان می‌دهد. همانطور که در نمودار ۴ مشاهده می‌شود، در لحظه‌ی نخست افزودن فوتوکاتالیست Ti 400 به محلول کاربندازیم، ابتدا مقدار جذب نمونه ۲/۶ است. پس از گذشت ۱۵ دقیقه، مقدار جذب به ۲/۲ کاهش می‌یابد. بعد از ۳۰ دقیقه مقدار جذب به ۱/۸ و پس از ۴۵ دقیقه مقدار جذب به ۱/۶ می‌رسد. همانطور که مشخص است، با گذشت زمان مقدار تخریب کاربندازیم در حضور فوتوکاتالیست Ti 400 افزایش یافته و در نتیجه مقدار جذب کم می‌شود. از روی این نمودار می‌توان فهمید که فوتوکاتالیست Ti 400 در تخریب کاربندازیم مؤثر عمل می‌کند.

### ۳-۶-طیف سنجی فرابنفش-مرئی

در این پژوهش، برای مشاهده‌ی تأثیر فوتوکاتالیست بر تخریب ترکیبات آلی مانند کاربندازیم، از طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی استفاده شد. نتایج بدست آمده برای ترکیب به همراه شرایط نمونه برداری در ادامه مورد بحث قرار خواهد گرفت. (نمودار ۳ الی ۷)



نمودار ۳ طیف UV-Vis محلول کاربندازیم در آب حل شده



نمودار ۵ طیف UV-Vis ترکیب کاربندازیم در شرایط فوتوکاتالیستی (TiCu400) در گستره زمانی متفاوت

در نمونه‌ی شاهد که فاقد فوتوکاتالیست است، هیچ تغییر غلظتی مشاهده نمی‌شود. در حالیکه در نمونه‌ی تاریکی بر اثر جذب سطحی و برهم‌کنش فیزیکی نانوذرات تیتانیوم‌دی‌اکسید و مولکول‌های کاربندازیم، کاهش غلظت مشاهده می‌شود که به احتمال پس از جذب فیزیکی با نانوذرات، در اثر گریزانه از نمونه جدا شده و منجر به کاهش غلظت شده است. البته احتمال دیگر، برهم‌کنش شیمیایی بین تیتانیوم‌دی‌اکسید و مولکول کاربندازیم است که با توجه به واکنش‌پذیری پایین اکسیدهای فلزی این اثر بعید به نظر می‌رسد.

نمودار ۵ طیف Uv-Vis ترکیب کاربندازیم در شرایط فوتوکاتالیستی (Ti Cu400) در گستره زمانی متفاوت را نشان

مشاهده می‌شود، بازده تخریب فوتوکاتالیستی چندسازه در  $pH=5$  بهینه شده است.

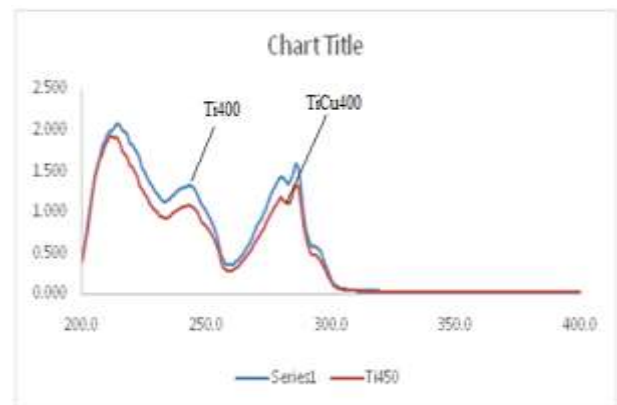
#### ۴- محاسبه گاف نوری نوری (Eg)

نمودار ۶ نتایج حاصل از طیف‌سنجی امواج فرابنفش ترکیب کاربندازیم را در حضور نمونه‌ی چندسازه تیتانیا و نمونه‌ی چندسازه تیتانیای آلاینده شده به مس را با یکدیگر مقایسه می‌کند. قله‌ی جذب نمونه‌ی چندسازه تیتانیا (Ti400) حدود  $245 \text{ nm}$  و قله جذب نمونه‌ی چندسازه تیتانیای آلاینده شده با  $255 \text{ nm}$  قرار دارد. گاف نوری نوری را نیز می‌توان از رابطه تاوک [۲۹-۳۰]  $\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^n$  و همچنین، با استفاده از برون‌یابی نمودار طیف‌سنجی امواج فرابنفش و رابطه  $E_g = hc/\lambda$  ( $h = 4/135 \times 10^{-15} \text{ eV}$ ) [۳۱] محاسبه کرد. بر این اساس، مقدار گاف نوری برای نمونه‌ی چندسازه تیتانیا (Ti400) برابر  $5/06 \text{ eV}$  و مقدار گاف نوری برای نمونه‌ی چندسازه تیتانیای آلاینده شده به مس برابر  $4/86 \text{ eV}$  است.

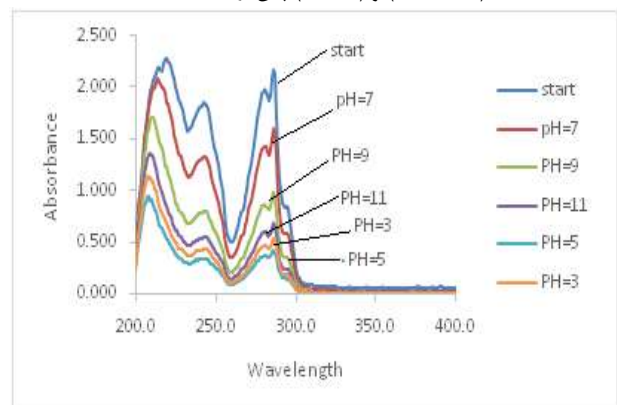
#### ۵- نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، چندسازه تیتانیا-مس با استفاده از روش سل ژل سنتز شد. ابتدا، سل پایدار تیتانیا-مس به روش بسپاری تهیه شد. سپس، عملکرد فوتوکاتالیستی سل بسپاری برای تخریب قارچ‌کش کاربندازیم مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی ویژگی چندسازه، از آنالیزهای طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، آنالیز تخلخل‌سنجی (BET)، طیف‌سنجی پرتوی ایکس متفرق‌کننده‌ی انرژی (EDS) یا (EDX) و طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی استفاده شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دادند که متوسط اندازه‌ی ذرات سنتز شده در حدود  $40-50 \text{ nm}$  است. همچنین، EDX نشان داد نتایج بررسی‌ها به خوبی نشان می‌دهد که افزودن مس منجر به بهبود ویژگی فوتوکاتالیستی نمونه چندسازه شده است. مس به دلیل قرار داشتن در گروه فلزات واسطه، انتقالات الکترونی را در لایه ممنوعه d بهبود می‌دهد. هنگامی که مس به چندسازه تیتانیا افزوده می‌شود، با ایجاد پیوند Ti-O-Cu (مطابق

می‌دهد. همانطور که در نمودار ۵ مشاهده می‌شود، در لحظه نخست افزودن فوتوکاتالیست Ti Cu400 به محلول کاربندازیم، ابتدا مقدار جذب نمونه  $2/4$  است. پس از گذشت ۱۵ دقیقه، مقدار جذب به  $2/1$  کاهش می‌یابد. پس از ۳۰ دقیقه مقدار جذب به  $1/6$  و پس از ۴۵ دقیقه مقدار جذب به  $1/3$  می‌رسد. همانطور که مشخص است با افزودن مس به‌عنوان آلاینده به فوتوکاتالیست Ti 400، مقدار تخریب کاربندازیم افزایش یافته و در نتیجه مقدار جذب کمتر شده است. به عبارت دیگر، مقدار بازده تخریب فوتوکاتالیستی افزایش یافته است. از روی این نمودار می‌توان فهمید که فوتوکاتالیست Ti Cu400 در تخریب کاربندازیم مؤثرتر از فوتوکاتالیست Ti 400 عمل می‌کند.



نمودار ۶ مقایسه طیف Uv-Vis ترکیب کاربندازیم در شرایط فوتوکاتالیستی (TiCu400) و (Ti400) پس از ۴۵ دقیقه



نمودار ۷-طیف Uv-Vis ترکیب کاربندازیم در شرایط فوتوکاتالیستی (TiCu400) های متفاوت pH

نمودار ۷، تأثیر پارامتر  $pH$  را بر فرایند تخریب کاربندازیم با چندسازه TiCu400 را نشان می‌دهد. همانطور که در نمودار

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت‌های دانشگاه آزاد اسلامی واحد تاکستان تشکر و قدردانی می‌کنند.

مراجع

[1] M.J. Rigali, J. E. Miller, S. J. Altman, L. Biedermann, P. V. Brady, M. M. Hightower, S. P. Kuzio, T. M. Nenoff, S. Rempe, "Desalination and water treatment research at Sandia National Laboratories," Sandia report, 2016.

[2] S.H. Khazayi, "Assess the health status and quality of groundwater in the Mazandaran porivnce of the insecticide diazinon (Mahmoud Abad city case study)," 12<sup>th</sup> National Conference on Environmental health, Shahid Beheshti University, Tehran, 2009.

[3] س. مقدم، م. م ظرافت، ص. صباغی، "تجزیه فتوکاتالیستی فنول با استفاده از نانوچندسازه C-TiO<sub>2</sub>،" نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، (۱) ۳۷: ۴۱-۵۰، ۱۳۹۷.

[4] Z. Khorasgani Nazari, "Examine the remains of chlorinated organic pesticides in the river catchment area of the Caspian Sea and offshore stations," MSc. Thesis, Tehran University of Medical Sciences, 1988.

[5] S. Ullah, M.J. Zorriehzahra, "Ecotoxicology: A Review of Pesticides Induced Toxicity in Fish," Advances in Animal and Veterinary Sciences. 3(1), 40-57, 2015.

[6] R. Chapman, "Enhanced degradation of insecticides in soil," J. Am. Chem. Soc. 7, 128-140, 1990.

[7] M. Khodadadi, "Determination of residual concentrations of phosphorus and carbamate pesticides and organiphosphate pesticides in drinking water sources in Hamedan," 12<sup>th</sup> National Conference of Environmental Health Iran, Shahid Beheshti University, Tehran, 2009.

[8] M.C. Alavanja, J. N. Hofmann, C.F. Lynch, C.J. Hines, K. H. Barry, J. Barker, D.W. Buckman, K. Thomas, D.P. Sandler., J.A. Hoppin, S. Koutros, G. Andreotti, J.H. Lubin, A. Blair, L.E. Beane Freeman, "Non- Hodgkin lymphoma risk and insecticide, fungicide and fumigant use in the

نتایج FTIR)، چندسازه تیتانیا-مس تشکیل می‌شود. اتصال چندسازه تیتانیا به فلز مس، سبب ایجاد شکاف باریک در باند ممنوعه‌ی d می‌شود. از طرف دیگر، با توجه به کوچک بودن شعاع اتمی مس (۰/۱۲۸nm) در مقایسه با تیتانیم (۰/۱۴۷ nm) به نظر می‌رسد که احتمال جانشینی این عنصر در موقعیت تیتانیم در ساختار چندسازه وجود داشته و همین امر می‌تواند با تغییر لبه-ی جذب و افزایش مقدار جذب نور، منجر به دستیابی به یک چندسازه با ویژگی فوتوکاتالیستی قابل توجه شود [۳۲]. مس عنصر گروه ۱۱ جدول تناوبی است که الکترون‌خواهی آن در حدود ۱/۹۰ است. هنگامی که ذرات تیتانیا-مس تحت تابش قرار می‌گیرند، یک الکترون از مس تحریک شده و به باند تیتانیا برانگیخته و باعث تشکیل جفت الکترون (e<sup>-</sup>) و حفره (h<sup>+</sup>) می‌شود. این امر سبب ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل (OH) در سطح تیتانیا می‌شود. رادیکال‌های هیدروکسیل اکسید کننده‌ی قوی هستند که در نهایت باعث تجزیه میکروب‌ها و مواد آلی می‌شوند و آنها را به آب و دی‌اکسیدکربن تبدیل می‌کنند. از طرف دیگر با افزایش ناخالصی مس به مقدار ۰/۵ g مقدار جذب به سمت طول موج‌های بلندتر جابجا شده است. همچنین، با افزایش مس به عنوان ناخالصی به چندسازه تیتانیا، گاف نواری نمونه‌های آلائیده شده کاهش می‌یابد. در واقع با افزایش ناخالصی، فعالیت چندسازه تیتانیا برای حذف آلاینده کاربندازیم و به نوعی تصفیه آب، از ناحیه فرابنفش به سمت طول موج‌های بلندتر متمایل شده است.

همچنین، الگوی پراش پرتو ایکس نشان می‌دهد که سنتز نمونه‌ی تیتانیم دی‌اکسید در دمای ۴۰۰ °C منجر به تشکیل فاز آاناتاز می‌شود. در حالیکه دمای ۴۵۰ °C و بالاتر باعث تشکیل فاز روتایل در تیتانیم دی‌اکسید می‌شود. pH=۵ نیز بهترین pH برای تخریب کاربندازیم است. بنابراین، بررسی عملکرد فوتوکاتالیستی کاتالیست سنتز شده با طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی مطالعه شد. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که نمونه‌ی چندسازه تیتانیا در دمای ۴۰۰ °C همراه با افزودنی مس (TiCu400) بهترین عملکرد را در حذف کاربندازیم با بازده ۸۸٪ از خود نشان می‌دهد.

مدل سازی فرآیند“ پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، دی ماه ۱۳۸۹.

[۱۸] ح. ایجاد پناه، ا. خدادادی، ”کاربرد نانوذرات دی اکسید تیتانیوم در تصفیه فاضلابهای صنعتی“ پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی، دانشکده شیمی، دانشگاه تربیت مدرس، اردیبهشت ۱۳۹۰.

[۱۹] ص. منافی، س. آرین مهر، ”سنتز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم به روش سل-ژل و تاثیر آن بر ویژگی فیزیکوشیمیایی فیلمهای نشاسته ساگو“ نشریه نانو مواد، دوره ۶ شماره ۱۹، ۱۸۷-۱۷۹، پاییز ۱۳۹۳.

[۲۰] ش. حاجی زاده، و. تاجر کجینه باف، م. صادق پور، ”سنتز پوشش فوتوکاتالیستی خودتمیزشونده بر پایه چندسازه نانو ساختار تستانیا-سیلیکا-منگنز“ نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، مقالات آماده انتشار، پذیرفته شده، انتشار آنلاین از تاریخ ۲۳ بهمن ۱۳۹۷

agricultural health study,” PLOS ONE, 9(10), e109332, 1-17, 2014.

[9] US Environmental Protection Agency, Water security research and technical support action plan. EPA Office Research and Development and Office of Water Report EPA/600/R-04/063, 2004.

[10] N. K. Lazaridis, D. N. Bakoyannakis, E. A. Deliyanni, “Chromium(VI) sorptive removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganèite,” Chemosphere, 58 (1), 65-73, 2005.

[11] S. J. Tesh, T. B. Scott, “Nano-Composites for Water Remediation: A Review,” Adv. Mater. 26, 6056-6068, 2014.

[12] B. Fugetsu, S. Satoh, T. Shiba, T. Mizutani, Y. B. Lin, N. Terui, Y. Nodasaka, K. Sasa, K. Shimizu, T. Akasaka, M. Shindoh, K. Shibata, A. Yokoyama, M. Mori, K. Tanaka, Y. Sato, K. Tohji, S. Tanaka, N. Nishi, F. Watari, “Caged multiwalled carbon nanotubes as the adsorbents for affinity-based elimination of ionic dyes,” Environ. Sci. Technol, 38 (24), 6890-6896, 2004.

[13] N. Chitose, S. Ueta, T. A. Yamamoto, “Radiolysis of aqueous phenol solutions with nanoparticles. 1. Phenol degradation and TOC removal in solutions containing TiO<sub>2</sub> induced by UV, gamma-ray and electron beams,” Chemosphere, 50 (8), 1007-1013, 2003.

[14] E. L. Cates, “Photocatalytic Water Treatment: So Where Are We Going with This?” Environ. Sci. Technol, 51 (2), 757-758, 2017.

[15] K. Qi, X. Wang, J. H. Xin, “Photocatalytic self-cleaning textiles based on nanocrystalline titanium dioxide,” Text. Res. J, 81 (1), 101-110, 2011.

[۱۶] ر. مهدوی، س. س. اشرف طالش، ”سنتز نانوذرات اکسیدروی جهت تخریب فوتوکاتالیستی رنگدانه متیلاورانژ تحت تابش نور فرابنفش“ مجله نانو مقیاس، مقاله ۵، ۴۷-۳۹، بهار ۱۳۹۶.

[۱۷] م. فتحی نیا، ع. ختائی، ”بررسی کارایی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر روی بسترهای متفاوت در تصفیه فوتوکاتالیزی آبهای آلوده شده به مواد رنگزای آلی: بهینه سازی و

- [28] S. Mozia, A. W. Morawski, M. Toyoda, M. Inagaki, "Application of anatase-phase TiO<sub>2</sub> for decomposition of azo dye in a photocatalytic membrane reactor." *Desalination*, 241(1-3), 97-105, 2009.
- [29] R. Bhargava, P. K. Sharma, A. K. Chawla, S. Kumar, R. Chandra, A. C. Pandey, N. Kumar, "Variation in structural, optical and magnetic properties of Zn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O (x = 0.0, 0.10, 0.15, and 0.20) nanoparticles: Role of dopant concentration on non-saturation of magnetization." *Mater. Chem. Phys.*, 125 (3), 664-671, 2011.
- [30] C. Ton-That, M. Foley, M.R. Phillips, T. Tsuzuki, Z. Smith, "Correlation between the structural and optical properties of Mn-doped ZnO nanoparticles." *J. Alloy. Comp.* 522, 114-117, 2012.
- [۳۱] س. خسروی گندمانی، ر. یوسفی، ف. جمالی شینی، "رشد و بررسی ویژگی نوری نانو ساختارهای خالص اکسید روی و آلاییده شده با نقره به روش سل-ژل" نشریه شیمی کاربردی، (۸) ۲۶، ۸۵-۹۱، ۱۳۹۲.
- [32] S.M. Chang, W.S. Liu, "The roles of surface-doped metal ions (V, Mn, Fe, Cu, Ce, and W) in the interfacial behavior of TiO<sub>2</sub> photocatalysts." *Appl. Catal. B: Environ.*, 156-157, 466-475, 2014.
- [21] R. Prado, G. Beobide, A. Marcaide, J. Goikoetxea, A. Aranzabe, "Development of multifunctional sol-gel coatings: Anti-reflection coatings with enhanced self-cleaning capacity," *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, 94 (6), 1081-1088, 2010.
- [22] S. Costacurta, G. DalMaso, R. Gallo, M. Guglielmi, G. Brusatin, P. Falcaro, "Influence of temperature on the photocatalytic activity of sol-gel TiO<sub>2</sub> films," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2 (5), 1294-1298, 2010.
- [23] A. MauryRamirez, J. P. Nikkanen, M. Honkanen, K. Demeestere, E. Levänen, N. Debelie, "TiO<sub>2</sub> coatings synthesized by liquid flame spray and low temperature sol-gel technologies on autoclaved aerated concrete for air-purifying purposes," *Mater. Charact.*, 87,74-85, 2014.
- [24] C. Yang, C. Hamel, V. Vujanovic, Y. Gan, "Fungicide: Modes of Action and Possible Impact on Nontarget Microorganisms," *Int. Sch. Res. Notices*. Article ID 130289, 1-8, 2011.
- [25] A.V. Chalam, C. Sasikala, C.V. Ramana, P.R. Rao, "Effect of pesticides on hydrogen metabolism of *Rhodobacter sphaeroides* and *Rhodospseudomonas palustris*," *FEMS Microbiol. Ecol.* 19(1), 1-4, 1996.
- [26] P.J. Sousa, J. M. L Rodrigues, S. Loureiro, A. M. V. M Soares, S. E. Jones, B. Forster "Ring-testing and field-validation of a terrestrial model ecosystem (TME) – an instrument for testing potentially harmful substances: Effects of carbendazim on soil microbial parameters," *Ecotoxicology*, 13(1-2), 43-60, 2004.
- [۲۷] و. تاجر کجینه‌باف، ح. سرپولکی، ت. محمدی، "بررسی تاثیر سیلیکا بر ویژگی و ریزساختار ممبران‌های تیتانیایی نانو ساختار." پایان نامه دکتری مهندسی مواد-سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، شهریور ۱۳۹۲.

# Synthesis of New Titania- Copper Nanocomposite and Its Role in Removal of Carbendazim as fungicides from Water

S. Khoshkham<sup>1</sup>, M. Sadeghpour<sup>1,\*</sup>, V. Tajer Kajinebaf<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemistry, Takestan Branch, Islamic Azad University, Takestan, Iran

<sup>2</sup>Department of Materials Engineering, Takestan Branch, Islamic Azad University, Takestan, Iran

**Abstract:** The world's population is rising and supplies of drinking water are declining. Water pollution by pesticides is considered as one of the environmental problems and the removal of pesticides from water sources has been of interest to researchers. One of the methods for removing toxins from water sources is the use of catalyst and photocatalyst materials. One of the most widely used materials in this field is titanium dioxide, which has been one of great interest to researchers for its photocatalytic properties. Studies have shown that this substance is used to remove phenol. However, few studies have been carried out to remove Carbendazim. In this research, it has been attempted to study and analyze the conditions for removal and degradation of Carbendazim as a pollutant by obtaining a catalyst based on titanium dioxide with a nanostructure. For this purpose, Titanium dioxide nanoparticles were synthesized by sol-gel method and some copper was added as a pollutant. To identify and study the X-ray diffraction patterns (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared (IR) spectroscopy, porosimetry (BET), ultraviolet-visible spectroscopy (UV-VIS) and energy X-ray Diffraction (EDX) was used. The results showed that the synthesized nanoparticle size was about 40-50 nm and the morphology of particles is spherical. The synthesized catalyst at 400 ° C had anatase phase. The anatase phase of this material was used for degradation of Carbendazim under photocatalytic conditions and the pH parameter was also optimized. In fact, with the increase of the copper impurity at the value of 0.5 gr, the optical band gap has decreased and the absorbance has been shifted to the bulkier wavelengths. So, titania-copper composite with anatase phase and degradation of fungicidal Carbendazim with 88% yield, it can be used as a nanostructure photocatalyst for the removal of water pollutants.

**Keywords:** photocatalyst, water purification, Titanium-Copper, Titanium dioxide, sol-gel, Carbendazim