ORIGINAL ARTICLE

# *Synthesis of Zinc Oxide / Reduced Graphene Oxide Nanocatalyst and Its Efficiency in Photocatalytic Degradation of Paraquat Herbicide*

Samaneh Dehghan[1,2],
Alireza Shakeri[3],
Mahsa Tahergoorabi[4],
Yousef Dadban Shahamat[5,6]

[1] Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran
[2] Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran
[3] Professor, School of Chemistry, College of Science, University of Tehran, Tehran, Iran
[4] Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Jiroft University of Medical Sciences, Jiroft, Iran
[5] Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Public Health, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran
[6] Environmental Health Research Center, Golestan University of Medical Sciences, Gorgan, Iran

(Received May 3, 2021 ; Accepted August 15, 2021)

## *Abstract*

**Background and purpose:** Paraquat (PQ) is the third most widely used herbicide in the world. This herbicide has the potential to damage cell membranes by lipid peroxidation and free radical attack. In this study, ZnO /rGO (ZG) heterogeneous photocatalyst was used for oxidation of PQ herbicide in aqueous solution under ultraviolet light irradiation.

**Materials and methods:** In this experimental study, EDS, FE-SEM, BET, XRD, and FTIR analyzes were performed to determine the characteristics of synthesized catalyst. Effect of operating parameters, including solution pH, catalyst concentration, rGO percentage loading, PQ concentration, and UV-light intensity on degradation of PQ was studied in batch mode. Residual concentration of PQ and type and toxicity of intermediate compounds were measured by HPLC and GC-MS, respectively and toxicity test was done by Daphnia Magna. Studies on reusability of catalysts, effect of radical scavengers, and inorganic anions were also performed.

**Results:** Under optimum conditions (pH=7, catalyst loading=10%, catalyst concentration=0.5 g/l, PQ concentration= 10mg/l, and UV-light intensity=220 mw/cm$^2$), degradation and mineralization rate were 91.61% and 51% in 120 minutes, respectively. Radical scavenger experiments showed electron as the most effective factor in PQ oxidation process in ZG/UV system. In samples of agricultural run-off, degradation efficiency was 58.27%. Biotoxicity test also showed that toxic unit in pesticide-containing samples was 61.72 in raw samples that decreased to 12.19 in treated samples after 96 hours.

**Conclusion:** ZG/UV process has high efficiency and excellent catalytic activity, so, it the can be successfully used to degrade organic pollutants, especially pesticides, in wastewater.

***Keywords:*** Paraquat, catalyst, ZnO/rGO, photocatalytic degradation

**J Mazandaran Univ Med Sci 2021; 31 (201): 39-58 (Persian).**

*** Corresponding Author: Samaneh Dehghan** - Faculty of Public Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran (E-mail: sdehghan2010@gmail.com)



[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]

[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره سی و یکم شماره 201 مهر سال 1400 (58-39)

# سنتز نانوکاتالیست اکسید روی/اکسید گرافن احیا شده و ارزیابی کارایی آن در تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات

سمانه دهقان[1و2]
علیرضا شاکری[3]
مهسا طاهرگورابی[4]
یوسف دادبان شهامت[5و6]

## چکیده

**سابقه و هدف:** پاراکوات سومین علف‌کش از لحاظ گستردگی مصرف در جهان است. این علف‌کش پتانسیل آسیب به غشای سلولی را از طریق پراکسیدکردن لیپید به واسطه حمله رادیکال‌های آزاد دارد. در این پژوهش، فتوکاتالیست هتروژن اکسید روی/اکسیدگرافن ZnO/rGO (ZG) برای اکسیداسیون آفت‌کش پاراکوات در محلول آبی و تحت نور فرابنفش مورد استفاده قرارگرفت.

**مواد و روش‌ها:** در این مطالعه تجربی، برای تعیین مشخصات کاتالیست سنتزشده آنالیزهای EDS, FE-SEM, BET, XRD, FTIR انجام شد. تاثیر پارامترهای بهره‌برداری شامل pH محلول، غلظت کاتالیست، درصدبارگذاری rGO، غلظت پاراکوات و شدت نور فرابنفش بر تخریب پاراکوات در یک محیط ناپیوسته مطالعه شد. سنجش غلظت باقیمانده آفت‌کش و نوع و سمیت ترکیبات واسطه به‌ترتیب توسط آنالیز نمونه‌ها با دستگاه HPLC، GC-MS و آزمون سمیت توسط دافنیا مگنا انجام شد. مطالعات مربوط به قابلیت استفاده مجدد کاتالیست و تاثیر عوامل به‌دام‌انداز رادیکال و آنیون‌های معدنی نیز انجام گرفت.

**یافته‌ها:** در شرایط بهینه (pH=7، بارگذاری کاتالیست=10درصد، غلظت کاتالیست= 0/5گرم درلیتر، غلظت پاراکوات=10میلی‌گرم در لیتر و شدت نور فرابنفش=220 $mw/cm^2$)، نرخ تخریب و معدنی‌سازی به‌ترتیب 91/61 و 51 درصد در مدت‌زمان 120 دقیقه بود. آزمایشات مربوط به ترکیبات به‌دام‌انداز رادیکال نشان داد که الکترون، موثرترین عامل در فرآیند اکسیداسیون پاراکوات در سیستم ZG/UV بوده است. در نمونه‌های مربوط به زهاب کشاورزی، راندمان تخریب در مقایسه با نمونه‌های سنتتیک برابر با 58/27 درصد بود. بر طبق نتایج تست سمیت زیستی، واحد سمیت در نمونه‌های حاوی آفت‌کش بعد از مدت‌زمان 96 ساعت، از 61/72 در نمونه‌های خام به 12/19 در نمونه‌های تصفیه‌شده کاهش یافت.

**استنتاج:** فرایند ZG/UV به‌علت راندمان بالا و فعالیت کاتالیستی عالی می‌تواند به‌طور موفقیت‌آمیزی برای تخریب آلاینده‌های آلی به‌ویژه آفت‌کش‌ها در فاضلاب استفاده شود.

**واژه های کلیدی:** پاراکوات، کاتالیست، ZnO /rGO، تخریب فتوکاتالیستی

## مقدمه

آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به ترکیبات شیمیایی آلی به دلیل اثراتی چون سمیت بالقوه، سرطانزایی و جهش‌زایی، مساله بسیار مهمی محسوب می‌شود. آفت‌کش‌ها دسته‌ای از این ترکیبات آلی هستند که استفاده

**مولف مسئول: سمانه دهقان -** ساری: دانشگاه علوم پزشکی مازندران، دانشکده بهداشت E-mail:sdehghan2010@gmail.com
1. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، ساری، ایران
2. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
3. استاد، دانشکده شیمی، پردیس علوم، دانشگاه تهران، تهران، ایران
4. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جیرفت، جیرفت، ایران
5. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران
6. مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران
تاریخ دریافت : 1400/2/13 تاریخ ارجاع جهت اصلاحات :1400/3/28 تاریخ تصویب : 1400/5/24



[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]
[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]

گسترده و دفع آن‌ها به محیط توسط کشاورزان، موسسات و عموم مردم به‌عنوان منابع مصرف‌کنندگان این ترکیبات، سبب آلودگی محیط زیست شده است. آفت‌کش یک اصطلاح عمومی است که طیف گسترده‌ای از ترکیبات بیولوژیکی فعال، از جمله علف‌کش‌ها، قارچ کش‌ها و حشره‌کش‌ها را شامل می‌شود(1). به‌طور متوسط سالانه حدود 14000 تن سموم کشاورزی در ایران مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این میان، علف‌کش‌ها بیش ترین مقدار مصرف سموم را شامل می‌شود (43 درصد) و بدنبال آن حشره‌کش‌ها و کنه‌کش‌ها (37 درصد) و قارچ کش‌ها (19 درصد) قرار می‌گیرند. علف‌کش‌های پاراکوات، گلایفوسیت و بوتاکلر و حشره‌کش‌های دیازینون و کلرپیریفوس، نیمی از کل سموم وارد شده در کشور را تشکیل می‌دهند(2). پاراکوات یکی از متداول‌ترین علف‌کش‌های مورد استفاده در جهان می‌باشد. این ترکیب با نام شیمیایی 1-1 دی متیل 4-4 بی پیریدیلیوم دی‌کلراید،علف‌کشی تماسی و غیرانتخابی از گروه بی پیریدیل‌ها است که برای کنترل علف‌های هرز خشکی‌زی وآبزی استفاده می‌شود. زمان ماند پاراکوات در خاک می‌تواند بسته به غلظت، ویژگی‌های خاک (مواد آلی)، دما و میزان بارندگی از 1/4 الی 7/2 سال متغیر باشد(5-3). به علاوه، نیمه عمر آن در آب با توجه به شرایط محیط مثل نور، عمق آب و فصل، بین 2 تا 820 سال تخمین زده شده است(3).

مکانیسم عملکرد این علف‌کش دخالت در فعالیت فتوسنتز بخش‌های سبز رنگ گیاه در اثر جذب سم توسط برگ‌ها می‌باشد که با افزایش شدت نور و رطوبت افزایش می‌یابد. پاراکوات برای انسان‌ها و حیوانات سمی است و عملکرد آن به‌علت پراکسید کردن لیپید در اثر تولید رادیکال‌های آزاد (هیدروکسیل و سوپراکسید) و پراکسید هیدروژن می‌باشد، که سبب آسیب به غشای سلولی می‌شود(6). پاراکوات دی کلرید در خاک بسیار بی حرکت است. این آفت کش، هیدرولیز نمی‌شود، در محلول‌های آبی تجزیه نوری نمی‌شود و به تخریب میکروبی در شرایط هوازی و بی‌هوازی نیز مقاوم است. مسیر اصلی پراکندگی پاراکوات در محیط، جذب بر روی مواد بیولوژیکی و ذرات رس خاک است(7).

در مطالعه‌ای آزمایشگاهی، پاراکوات دی کلراید با خاک استریل مخلوط و سپس به مدت 85 هفته در معرض نور طبیعی خورشید قرار گرفت، اما تحت این شرایط هیچ‌گونه تجزیه‌ای بر روی آن اتفاق نیفتاد. در آزمایشی دیگر، این آفت‌کش با غلظت 4/32 میلی‌گرم در لیتر در خاک لومی شنی انکوبه شده در شرایط هوازی در دمای 20 درجه سانتی‌گراد به مدت 180 روز قرار گرفت اما تحت این شرایط نیز تجزیه نشد(8). با توجه به قدرت جذب ظاهری پاراکوات بر روی ذرات رس خاک، به نظر نمی‌رسد که بقایای باند شده این آفت‌کش با ذرات خاک از نظر زیست محیطی در دسترس قرار گرفته و مشکل‌ساز شود. با این وجود، از آنجا که پاراکوات ترکیبی پایدار است، به‌طور بالقوه در منابع آب‌های سطحی که در تماس با ذرات خاک حمل شده در اثر فرسایش خاک‌های آلوده می‌باشند، می‌تواند یافت شود. اگرچه، این ردیابی‌ها نمایانگر مصرف طبیعی پاراکوات نیستند ( زیرا این ماده به شدت به ذرات رس خاک متصل شده و از نظر محیطی غیرفعال می‌شود) (7). بر طبق نتایج مطالعه Fischer و همکاران، مقدار پاراکوات در آب‌های سطحی و زیرزمینی 2-19µg/l و در آب‌های آشامیدنی بالای 5/3µg/l برآورد شده است که این میزان بیش‌تر از حد مجاز استاندارد پاراکوات در اتحادیه اروپاست(9). دستورالعمل اتحادیه اروپا (EC 83/98) و سازمان حفاظت محیط زیست (US EPA) به‌ترتیب حداکثر غلظت مجاز پاراکوات در آب آشامیدنی را 0/1 و 3 میکروگرم بر لیتر دانسته‌اند(10-12).

در مطالعات انجام شده در بررسی سمیت حاد این سم بر روی حیوانات آزمایشگاهی، نتایج نشان داد که این ترکیب از راه تنفس بسیار سمی بوده و به دلیل ایجاد اثرات حاد تنفسی در رده 1 سمیت (بالاترین رده در



[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]
[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]

بین4 رده سمیت) قرار می‌گیرد. پاراکوات از راه دهانی نسبتا سمی (رده 2) و از راه پوستی اندکی سمی (رده 3) می‌باشد. این سم سبب تحریک متوسط تا شدید چشم و اندکی تحریک پوستی می‌شود و برای این اثرات به ترتیب در رده 2 و 4 سمیت قرار می‌گیرد. این ترکیب شیمیایی از لحاظ سرطانزایی در رده E (عدم وجود شواهد برای سرطانزایی) دسته‌بندی شده است(7). روش‌های مختلفی برای حذف آفت‌کش‌ها از منابع آبی و پساب وجود دارد. اما روش‌های متداول تصفیه مانند ترسیب شیمیایی، استخراج حلال، انعقاد، انعقاد الکتریکی و غیره تنها آلاینده‌ها را از یک فاز به فاز دیگر انتقال می‌دهند(4). فرایندهای تصفیه بیولوژیکی متداول آب نیز اگرچه مزایایی چون هزینه پایین و بهره برداری آسان را دارند ولی بسیاری از مطالعات مرتبط با تصفیه آفت‌کش‌ها اذعان نموده‌اند که به‌علت قابلیت تجزیه پایین آفت‌کش‌ها این روش‌ها چندان موثر نبوده‌اند(5). به‌علاوه فرایندهای تصفیه میکروبی بسیار آهسته هستند و به زمان انکوباسیون طولانی نیاز دارند(6). تکنولوژی غشایی (میکروفیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانو فیلتراسیون و اسمز معکوس) و فرایندهای جذب نیز برای حذف آفت‌کش‌ها استفاده شده اند اما گرفتگی غشاها و هزینه بالای مصرف انرژی برای احیای جاذب‌ها از مشکلات این روش‌ها محسوب می‌شوند(1).

تحقیقات صورت گرفته در سال‌های اخیر برای آلودگی‌زدایی از آب و غلبه بر مشکلات مذکور منجر به معرفی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته شد. در میان تکنیک‌های اکسیداسیون پیشرفته، روش‌های فتوکاتالیستی در حضور نور طبیعی یا مصنوعی مانند فرایندهای فتوکاتالیستی ناهمگن برای تخریب آفت‌کش‌ها عملکرد موثری داشته‌اند(5). فرایند فتوکاتالیستی ناهمگن یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته غیرانتخابی می‌باشد که به‌طور موفقیت‌آمیزی برای اکسیداسیون بسیاری از آلاینده‌های آلی موجود در محیط‌های آبی استفاده می‌شود. این فرایند با تولید رادیکال از مسیرهای مختلف شناخته می‌شود(14،13). اکسیدهای نیمه‌رسانا مثل اکسید روی (ZnO) و دی اکسید تیتانیوم (TiO2)، معمول‌ترین کاتالیست‌های مورد استفاده در فرایندهای فتوکاتالیستی می‌باشند که به طور گسترده‌ای برای تصفیه و پالایش آب‌های آلوده به آفت‌کش‌ها استفاده می‌شوند.

فرایندهای فتوکاتالیستی بر خلاف روش‌های متداول تصفیه، سبب تخریب‌آلاینده‌ها و تبدیل آن‌ها به محصولات نهایی بی‌ضرر مثل دی اکسید کربن، آب و نمک می‌شوند. در بین ترکیبات نیمه رسانا، ZnO راندمان کاتالیستی قوی و قابلیت جذب بالایی دارد و به عنوان یک فتوکاتالیست در حضور تابش UV، تولید گونه‌های اکسیژن فعال (ROS) را در سطح کاتالیست تسهیل می‌کند. به‌علاوه به‌علت پایداری شیمیایی بالا و عدم سمیت برای سلول‌های انسانی، ماده مناسبی برای حذف آلاینده‌ها از آب و پساب محسوب می‌شود. از خصوصیات دیگر این ترکیب، گپ باند انرژی بالا (3/37 الکترون ولت)، هزینه پایین، سازگاری زیستی، فراوانی در طبیعت، مورفولوژی‌های متعدد و راندمان کوانتومی بالا می‌باشد(16،15). اگرچه ترکیب مجدد سریع الکترون‌های برانگیخته در سطح نیمه رسانا توسط نور و حفرات تولید شده، سبب تضعیف فعالیت فتوکاتالیستی ZnO می‌شود، اما حضور ترکیباتی با ساختار نانو مثل نانولوله‌ها یا نانوفیبرهای کربنی در ارتباط با فرایندهای فتوکاتالیستی به‌عنوان پذیرنده الکترون و مواد حامل الکترون، مهاجرت الکترون‌های تولید شده در اثر تابش نور (از باند ظرفیت به باند هدایت) را تسهیل نموده، ترکیب مجدد بار را کاهش داده و بنابراین نیمه عمر جفت الکترون-حفره و در نتیجه راندمان فرایند فتوکاتالیستی را افزایش می‌دهند(18،17). گرافن و بالاخص اکسید گرافن احیا شده (rGO) نیز به علت تحرک بالای الکترون بر روی آن‌ها و طبیعت ارتجاعی صفحات آن‌ها، کاندیدهای خوبی برای کاربردهای فتوکاتالیستی می‌باشند(19-17). بعلاوه، این ترکیبات نیز همانند سایر



[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]

[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]

ترکیبات کربنی ترکیب مجدد حفره الکترون را کاهش و راندمان فرانید فتوکاتالیستی را افزایش می‌دهند(15-13). هدف از این پژوهش، سنتز نانوکاتالیست اکسید روی/ اکسید گرافن احیا شده و ارزیابی کارایی آن در تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات از محیط‌های آبی در حضور نور فرابنفش با در نظر گرفتن تاثیر متغیرهایی چون بارگذاری کاتالیست، غلظت کاتالیست، شدت نور فرابنفش، pH محلول و غلظت پاراکوات بر فرایند تخریب می‌باشد.

در این مطالعه همچنین، ساختار کریستالی نانوکاتالیست سنتز شده، توسط آنالیز XRD، مساحت سطح ویژه و حجم و اندازه حفرات از طریق داده‌های حاصل از جذب و واجذب نیتروژن توسط آنالیز BET، مورفولوژی سطحی و شکل ظاهری نانوکاتالیست توسط آنالیز FE-SEM و آنالیز عنصری اجزای نانوکاتالیست توسط آنالیز EDS تعیین گردید. برای تعیین گروه‌های عاملی موجود بر روی سطح کاتالیست نیز از آنالیز FTIR استفاده شد.

## مواد و روش ها

این پژوهش در آزمایشگاه شیمی و میکروبیولوژی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی ایران انجام شد.

مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش

آفت‌کش پاراکوات با خلوص 98 درصد از شرکت گل‌سم‌گرگان (واقع در تهران) تهیه شد. اکسیدگرافن از شرکت نانومواد ایرانیان ( واقع در مشهد) خریداری شد. سایر مواد شیمیایی مصرفی همگی با درجه خلوص آنالیتیکال از شرکت فروشنده برند سامچون (Samchun) در تهران خریداری شدند.

روش انجام کار

سنتز اکسید گرافن احیا شده (rGO)

سنتز rGO با استفاده از روش Nipane و همکاران (2014) با اندکی تغییرات به صورت زیر انجام شد(20):

در ابتدا 0/3 گرم اکسید گرافن در 50 میلی‌لیتر آب دیونیزه توسط حمام اولتراسونیک دیسپرس شد. سپس 0/5 گرم بوروهیدرید سدیم به آن اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت 4 ساعت در دمای 90 درجه سانتی‌گراد بر روی همزن مغناطیسی همزده شد و سپس سانتریفوژ شد. rGO حاصل در نهایت با استون و متانول چند بار شستشو داده شد و به مدت یک شبانه روز در فور در دمای 80 درجه سلسیوس خشک شد.

*سنتز نانوکاتالیست ZnO/rGO (ZG)*

نانوکاتالیست ZnO/rGO بر طبق روش Saleh و همکاران (2015) و با اندکی تغییرات به روش ترسیب حرارتی همزمان و به صورت زیر انجام شد: در ابتدا مقادیر مختلفی از rGO (5، 10 و 20 درصد وزنی) در 150 میلی لیتر آب دیونیزه به وسیله سونیکیت با حمام اولتراسونیک پراکنده شد. یک محلول به حجم 50 میلی‌لیتر حاوی 6/975 گرم نیترات روی 6 آبه ($Zn(NO_3)_2.6H_2O$) به آهستگی به آن اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت 2 ساعت در دمای محیط همزده شد. pH مخلوط با محلول هیدروکسید سدیم بین 9-8 تنظیم شد و در همین محدوده نیز حفظ شد. دمای مخلوط در حالی که عمل رفلاکس انجام می‌شد و مخلوط همزده می‌شد تا 90 درجه سلسیوس افزایش یافت و مخلوط در همین دما به مدت 6 ساعت همزده شد. بعد از پایان واکنش به مخلوط اجازه داده شد تا خنک شود. سپس چند بار با استون و متانول شستشو داده شد. در ادامه مخلوط حاصل به مدت یک شبانه روز در دمای 110 درجه سلسیوس در فور خلاء خشک شد و در پایان جهت کلسینه شدن درکوره تحت خلاء در دمای 350 درجه سانتی‌گراد به مدت 4 ساعت قرارگرفت. نمونه‌های سنتز شده در حضور 5، 10 و 20 درصد وزنی از rGO به ترتیب ZG-1، ZG-2 و ZG-3 نامگذاری شدند.

*تعیین مشخصات نانوکاتالیست سنتز شده*

آنالیز FTIR برای تعیین گروه‌های عاملی بر روی

[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]
[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]

سطح کاتالیست توسط دستگاه Perkin Elmer Frontier انجام شد. تعیین ساختار کریستالی مواد با آنالیز XRD با استفاده از تابش Cu-Kα و توسط دستگاه Shimadzu 7000 diffractometer انجام شد. مورفولوژی سطحی و ترکیب نانوکاتالیست سنتز شده با آنالیز FE-SEM مجهز به اسپکترومتر اشعه ایکس متفرق‌کننده انرژی (EDS) توسط دستگاه Carl Zeiss SUPRA 55 انجام شد. مساحت سطح ویژه کاتالیست به‌وسیله روش BET اندازه‌گیری شد، این آنالیز با استفاده از جذب و واجذب نیتروژن توسط دستگاه Micromeritics ASAP 2020 انجام شد.

*روش انجام آزمایشات فتوکاتالیستی*

این مطالعه از نوع تجربی بوده و در مقیاس پایلوت در یک راکتور ناپیوسته مستطیلی شکل و به حجم تقریبی 400 میلی‌لیتر انجام شد. در این پژوهش عملکرد فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت ZG برای تخریب آفت‌کش پاراکوات توسط 4 عدد لامپ UVA-LED بررسی شد. توان و حداکثر طول موج هر لامپ به ترتیب 3 وات و 360 نانومتر بوده است. فاصله بین سطح محلول در راکتور با منبع نور 9 سانتی‌متر و شدت نور فرابنفش تابش شده در محدوده 60 تا 220 میلی‌وات در سانتی‌متر مربع بوده است. سایر متغیرهای واکنش شامل pH (۱۱،۷،۳) بارگذاری rGO بر رویZnO(5، 10، 20 درصد)، غلظت کاتالیست (1-0/1 گرم در لیتر) و غلظت آلاینده (50-10 میلی‌گرم در لیتر) بوده است. در هر مرحله تغییرات یک متغیر، در حالی که سایر متغیرها ثابت نگه داشته می‌شدند، بر فرایند تخریب فتوکاتالیستی پاراکوات بررسی شد. به این صورت که تحت دمای محیط (25 درجه سلسیوس) و سرعت همزنی ثابت (150 دور در دقیقه) در فواصل زمانی 20 دقیقه یک نمونه به حجم تقریبی 0/5 میلی‌لیتر با سرنگ از محلول موجود در راکتور که تحت فرایند فتوکاتالیستی قرار داشت برداشته شده و پس ازعبور از فیلتر سر سرنگی 0/22 میکرون به ظرف نمونه‌گیری منتقل می‌شد. در پایان، غلظت آلاینده باقیمانده در نمونه پس از فرایند فتوکاتالیستی، با تزریق نمونه به دستگاه HPLC (CECIL,CE 4100) (ستون C18، دبی= 1میلی‌لیتر در دقیقه، فاز متحرک شامل بافر پاراکوات (به‌عنوان فاز A) شامل ترکیب 0/5 لیتر آب دیونیزه، 13/5 میلی‌لیتر اسیدفسفریک،10/3 میلی‌لیتر دی متیل آمین و 3 گرم نمک سدیم هگزان سولفونیک اسید به متانول (بعنوان فاز B)، به صورت گرادیان (از زمان شروع به‌مدت 3 دقیقه A/B =80/20، دقیقه 18-3 ، A/B=0/100 و دقیقه 20-18، A/B=100/0))، در طول موج دتکتور UV برابر با 257 نانومتر) و به کمک معادله خط حاصل از ترسیم منحنی استاندارد در غلظت‌های مختلف آلاینده تعیین شد. نرخ تخریب آلاینده پس از فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از رابطه زیر تعیین شد:

$$\text{تخریب } (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100$$

که $C_0$ و $C_t$ به ترتیب غلظت آلاینده در زمان صفر و t می‌باشند.

*آزمایشات انجام شده در شرایط بهینه*

در شرایط بهینه از فرایند حذف آفت‌کش پاراکوات در سیستم ZG/UV آزمایشات زیر انجام شد:

در این پژوهش از عوامل مصرف‌کننده رادیکال شامل ترت بوتانل، بنزوکوئینون، نیترات نقره و اتیلن دی آمین ترا استیک اسید دو سدیمی در غلظت برابر با 2 میلی‌مولار، جهت تعیین موثرترین رادیکال در فرایند تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات در فرایند ZG/UV استفاده شد. به‌طوری‌که راندمان حذف پاراکوات در فرایند ZG/UV در حضور هر یک از ترکیبات مذکور در غلظت مشخص به طور مجزا بررسی و محاسبه شد.

برای تعیین میزان معدنی‌سازی آفت‌کش پاراکوات در فرایند ZG/UV، در زمان صفر تا 120 دقیقه و در



[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]

[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]

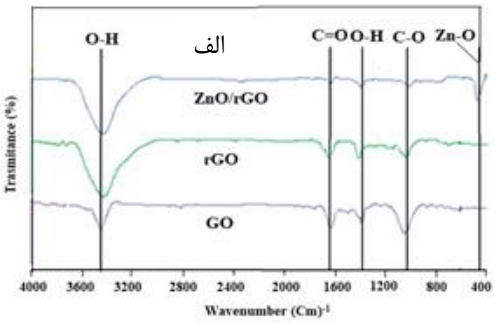
فواصل زمانی 20 دقیقه یک نمونه برداشت شد و مقدار کل کربن آلی توسط دستگاه TOC آنالایزر (multi N/C 3100) اندازه‌گیری شد. تاثیر نمک‌های معدنی بر کارایی فرایندZG/UV برای تخریب آفت‌کش مورد مطالعه، شامل بیکربنات سدیم، سولفات سدیم، کلرید سدیم، کربنات سدیم، نیترات سدیم و فسفات سدیم در غلظت‌های برابر با 0/1 مولار و در شرایط بهینه بررسی شد. به منظور تعیین میزان پایداری کاتالیست ZG، قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست در شرایط بهینه آزمایشات، برای 5 مرحله متوالی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور، پس از پایان هر یک از مراحل مذکور، کاتالیست توسط سانتریفوژ از محلول جداسازی شده و پس از انتقال به محلول متانول موجود در یک ارلن به حجم100 میلی‌لیتر، توسط شیکر به مدت 5 ساعت با سرعت 250 دور در دقیقه هم زده شد تا عمل واجذب آلاینده اتفاق بیفتد. در ادامه کاتالیست توسط سانتریفوژ از متانول جدا گردید، چند مرتبه با آب دیونیزه شستشو داده شد و پس از خشک شدن در فور، برای مراحل بعدی فرایند تخریب- واجذب مورد استفاده قرار گرفت(21).برای تعیین محصولات نهایی حاصل از تخریب پاراکوات در سیستم ZG/UV، یک نمونه در زمان 120 دقیقه از راکتور فتوکاتالیستی برداشته شد و به روش استخراج مایع -مایع (Liquid-Liquid Extraction)در حضور حلال ان- هگزان (n-Hexane)، استخراج و به یک لوله آزمایش منتقل شد. در ادامه نمونه توسط شیکر لوله به مدت 5 دقیقه با سرعت 400 دور در دقیقه کاملا مخلوط شد. پس از طی 5 دقیقه زمان سکون، یک میکرولیتر نمونه از فاز حلال برداشته شد و به دستگاه GC-MS (Agilent 5975C) جهت اندازه‌گیری محصولات نهایی تزریق شد(23،22). برای ارزیابی راندمان فرایند حذف در کاربردهای میدانی، راندمان تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات توسط فرایند ZG/UV در آب دیونیزه و زهاب واقعی کشاورزی مقایسه شد. به این منظور نمونه‌های زهاب کشاورزی از زمین‌های کشاورزی اطراف شهر ساری برداشت شد و بلافاصله به آزمایشگاه جهت آنالیز منتقل شد. در ادامه نمونه‌ها جهت شناسایی سموم کشاورزی موجود به دستگاه GC-MS تزریق شدند. نمونه‌های فاقد آفت‌کش مورد مطالعه حذف و نمونه‌های منتخب (حاوی پاراکوات)، در سیستم ZG/UV تحت فرایند حذف قرار گرفته و سپس برای تعیین باقیمانده غلظت آلاینده به دستگاه HPLC تزریق شدند.

برای تعیین تغییرات سمیت پساب تصفیه شده، درصد مرگ و میر دافنیا مگنا، در رقت‌های مختلف از آفت‌کش پاراکوات و در زمان‌های مختلف، قبل و بعد از فرایند فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت و سپس داده‌های مربوط به مرگ و میر دافنیا مگنا وارد نرم‌افزار SPSS 25 شد. در ادامه، توسط رگرسیون پروبیت مورد آنالیز قرار گرفت و با توجه به نتایج حاصل، $LC_{50}$ محاسبه شد. در نهایت با استفاده از رابطه زیر واحد سمیت Toxicity Unit (TU) محاسبه شد:

رابطه (2) : $TU=100/ LC_{50}$

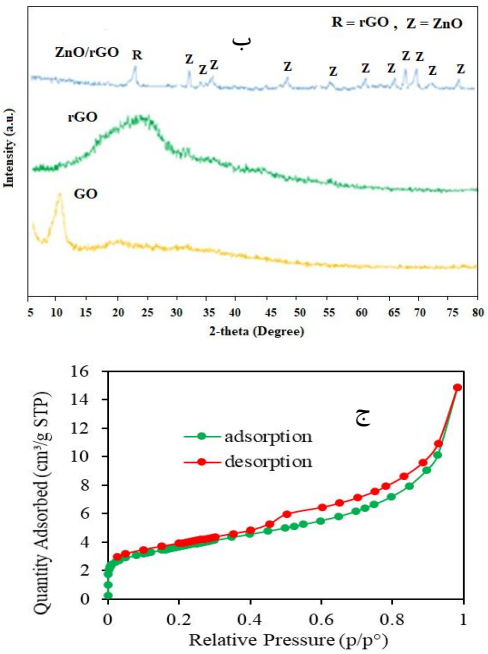
*تعیین مشخصات نانوکامپوزیت سنتز شده*

همان‌طوری که در روش کار نیز ذکر شد، برای تعیین مشخصات نانوکاتالیست سنتز شده، آنالیزهای FTIR، XRD، FE-SEM، EDS و BET بر روی کاتالیست انجام شد. نتایج آنالیزهای انجام شده بر روی نانوکاتالیست در نمودار شماره 1، تصویر شماره و جدول شماره 1 نشان داده شده است.

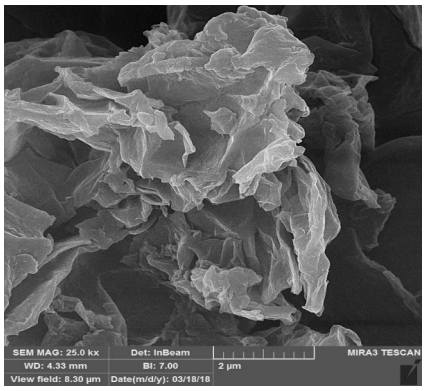




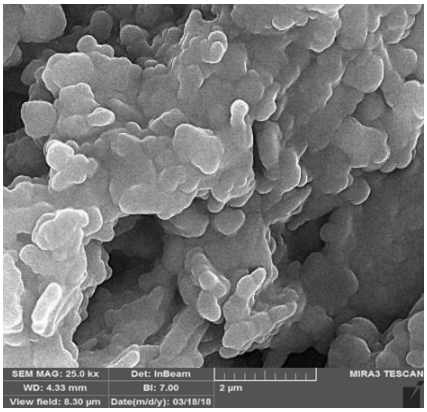

[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]
[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]



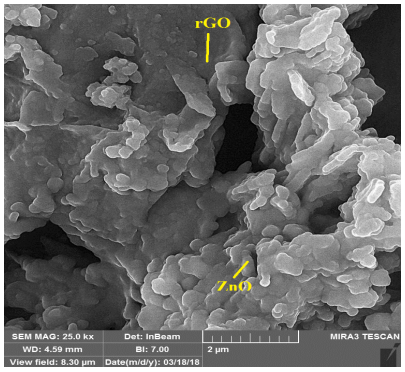

**نمودارشماره 1:** الف -طیف FTIR مربوط به GO، rGO و نانوکامپوزیت ZnO/rGO (ZG-2) و ب - طیف XRD مربوط به نانوکامپوزیت ZnO/rGO (ZG-2) ج - ایزوترم جذب-واجذب مربوط به نانوکامپوزیت ZnO/rGO (ZG-2)



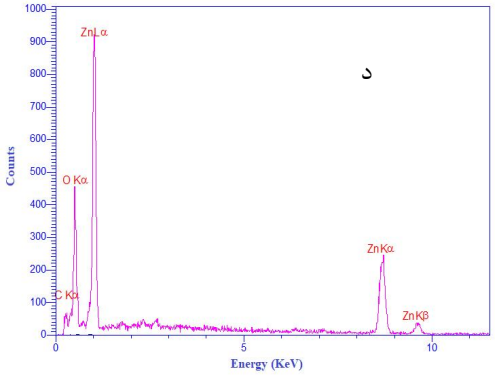

الف




ب




ج




**تصویر شماره 1:** آنالیز FE-SEM برای الف -rGO، ب - ZnO و ج - ZnO/rGO (ZG-2) د - طیف EDS برای نانوکامپوزیت ZnO/rGO (ZG-2) به همراه آنالیز عنصری نانوکامپوزیت های سنتز شده

**جدول شماره 1:** خصوصیات فیزیکی نانوکامپوزیت ZnO/rGO (ZG-2)

| نمونه | قطر (ضخامت) (nm) | مساحت سطح ($m^2g^{-1}$) BET | حجم حفره ($cm^3g^{-1}$) | اندازه حفره (Å) |
|---|---|---|---|---|
| rGO | 64 | 186/23 | 0/6527 | 410/62 |
| ZnO/rGO (ZG-2) | 95/3 | 85/51 | 0/2331 | 123/54 |

*تاثیر بارگذاری کاتالیست و تغییرات pH بر تخریب پاراکوات در فرایند ZG/UV*

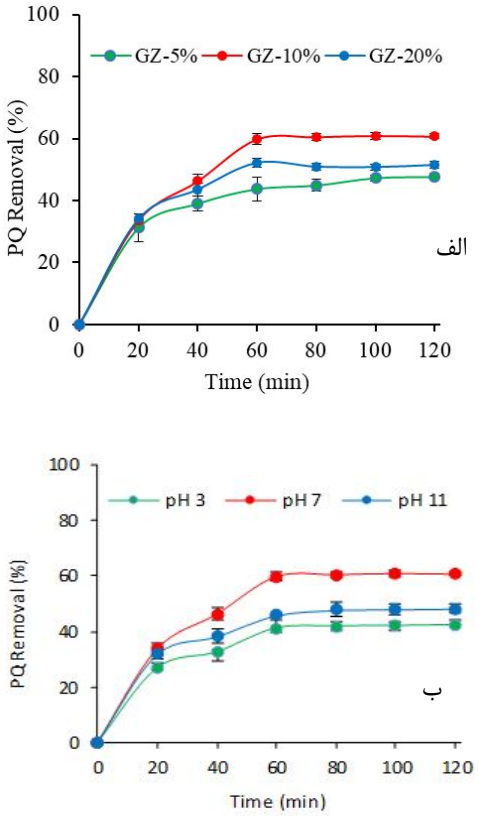
تاثیر روند تغییرات بارگذاری rGo در محدوده 5، 10 و 20 درصد وزنی بر تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات در فرایند ZG/UV در نمودار شماره 2-الف نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش بارگذاری rGo، راندمان تخریب در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت، به‌طوری‌که وقتی بارگذاری از 5 درصد به 10 درصد و سپس به 20 درصد وزنی افزایش یافت، به ترتیب راندمان تخریب طی مدت زمان 120 دقیقه از 47/64 به 60/73 درصد افزایش و سپس به



[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]
[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]

51/5 درصد کاهش یافت. لذا بارگذاری 10 درصد از rGo به‌عنوان بارگذاری بهینه در مراحل بعدی آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت.

نمودارشماره 2-ب تاثیر روند تغییراتpH بر تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات را در محدوده pH برابر 11-3 در فرایند ZG/UV نمایش می دهد. بر طبق شکل، با افزایش pH، راندمان تخریب در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. به‌طوری که وقتی pH از 3 به 7 و سپس به 11 افزایش یافت، به ترتیب راندمان تخریب طی مدت زمان 120 دقیقه از 42/33 به 60/73 درصد افزایش و سپس به 48/4 درصد کاهش یافت. لذا pH برابر 7 به عنوان بهینه در مراحل بعدی آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت.

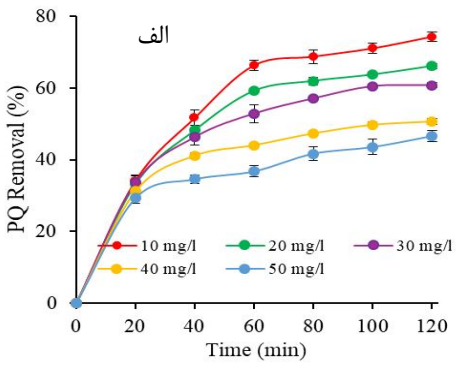



**نمودار شماره 2:** الف- تاثیر بارگذاری کاتالیست ZG و ب- تاثیر pH بر تخریب پاراکوات در فرایند ZG/UV (بارگذاری کاتالیست=10٪، pH=7، غلظت کاتالیست=0/5 گرم در لیتر، غلظت آلاینده=30 میلی‌گرم در لیتر، شدت نور فرابنفش 115 mw/cm$^2$)

*تاثیر غلظت های مختلف کاتالیست ZG و پاراکوات بر تخریب این آفت‌کش در فرایند ZG/UV*

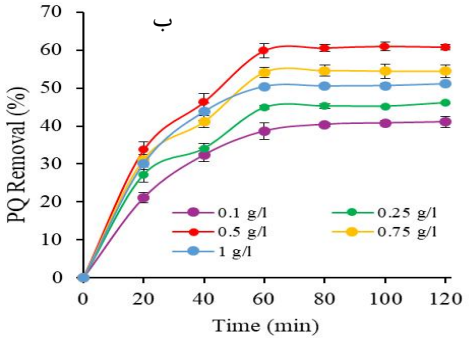
تاثیر غلظت اولیه کاتالیست ZG در محدوده 1-0/1 گرم در لیتر بر تخریب آفت‌کش پاراکوات در فرایند ZG/UV در نمودار شماره 3-الف نمایش داده شده است. بر طبق تصویر، با افزایش غلظت اولیه کاتالیست، در ابتدا راندمان تخریب افزایش و بعد از آن کاهش یافت. به‌طوری که با افزایش غلظت اولیه کاتالیست از 0/1 به 0/5 گرم در لیتر و سپس با افزایش بیش‌تر آن تا 1 گرم در لیتر، راندمان تخریب طی مدت زمان 120 دقیقه به ترتیب از 41 درصد به 61 درصد افزایش یافت و سپس به 51/11 درصد کاهش یافت. لذا غلظت کاتالیست برابر با 0/5 گرم در لیتر به عنوان غلظت بهینه کاتالیست در مراحل بعدی آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت.

روند تغییرات غلظت‌های مختلف آفت‌کش پاراکوات در محدوده 50-10 میلی‌گرم در لیتر بر تخریب فتوکاتالیستی این آفت‌کش در فرآیند ZG/UV در نمودار شماره 3-ب نشان داده شده است. بر طبق شکل، با افزایش غلظت اولیه، راندمان تخریب کاهش یافت، به طوری که وقتی غلظت اولیه پاراکوات از 10 به 50 میلی‌گرم در لیتر افزایش یافت، راندمان تخریب بعد از مدت زمان 120 دقیقه از 74/3 به 46/62 درصد کاهش یافت. لذا غلظت اولیه 10 میلی‌گرم در لیتر به عنوان غلظتی از آلاینده که با بالاترین راندمان تخریب می‌شود، برای مراحل بعدی آزمایشات انتخاب شد.





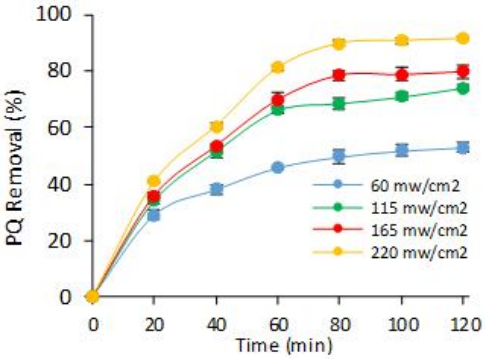

[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]
[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]




**نمودار شماره 3:** الف - تاثیر غلظت کاتالیست ZG و ب - تاثیر غلظت پاراکوات بر تخریب آن در فرایند ZG/UV (pH =7 ، بارگذاری کاتالیست=10٪، غلظت کاتالیست=0/5 گرم در لیتر، غلظت آلاینده=30 میلی گرم در لیتر، شدت نور فرابنفش 115 $mw/cm^2$)

*تاثیر شدت نور فرابنفش بر تخریب پاراکوات در فرایند ZG/UV*

روند تغییرات شدت نور فرابنفش در تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات در فرآیند ZG/UV، در نمودار شماره 4 نمایش داده شده است. بر طبق شکل، با افزایش شدت تابش نور فرابنفش راندمان تخریب افزایش یافت، بطوری که با افزایش شدت نور از 65 به $mw/cm^2$ 220، راندمان تخریب پاراکوات از 54 به 91/6 درصد افزایش یافت. لذا شدت نور برابر با $mw/cm^2$ 220 به عنوان مقدار بهینه در مراحل بعدی آزمایشات مورد استفاده گرفت.




**نمودار شماره 4:** تاثیر روند تغییرات شدت نور فرابنفش بر تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات در فرایند ZG/UV (pH=7، بارگذاری کاتالیست=10 درصد، غلظت کاتالیست=0/5 گرم در لیتر، غلظت آلاینده=10 میلی گرم در لیتر)

*تاثیر ترکیبات مصرف‌کننده رادیکال و آنیون‌های اصلی آب بر تخریب پاراکوات در سیستم ZG/UV*

در این پژوهش از عوامل مصرف‌کننده رادیکال شامل ترت بوتانل، بنزوکوئینون، نیترات نقره و اتیلن دی آمین ترا استیک اسید دو سدیمی به‌ترتیب به‌عنوان ترکیبات مصرف‌کننده رادیکال هیدروکسیل، رادیکال سوپراکسید، الکترون و حفره، در غلظت برابر با 2 میلی‌مولار، جهت تعیین موثرترین رادیکال در فرایند تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات در فرایند ZG/UV استفاده شد. در نمودار شماره 5-الف نتایج حاصل از این بررسی نمایش داده شده است. بر طبق این شکل، کم‌ترین راندمان تخریب (49/25درصد) درحضور نیترات نقره (مصرف‌کننده الکترون) مشاهده شد، لذا می‌توان گفت که موثرترین عامل در فرایند تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات در سیستم ZG/UV، الکترون بوده است.

از آن‌جایی‌که در شرایط واقعی فرایند اکسیداسیون تحت تاثیر آنیون‌های آب به علت تاثیر رادیکال خواری این آنیون‌ها- قرار می‌گیرد، لذا فرایند ZG/UV برای تخریب آفت‌کش مورد مطالعه، در حضور بعضی از ترکیبات رادیکال خوار معدنی شامل بیکربنات سدیم، سولفات سدیم، کلرید سدیم، کربنات سدیم، نیترات سدیم و فسفات سدیم در غلظت‌های برابر با 0/1 مولار و در شرایط بهینه انجام شد و نتایج حاصل در نمودار شماره 5-ب نمایش داده شده است. در این نمودار، راندمان تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات در حضور آنیون های سولفات، بیکربنات، کلراید، کربنات، نیترات و فسفات، طی مدت زمان 120 دقیقه به ترتیب از 91/6 درصد (بدون حضور آنیون‌ها) به 78/6 ، 71 ، 61/89 ، 59/72 ، 56/3 و 51/82 درصد کاهش یافت.

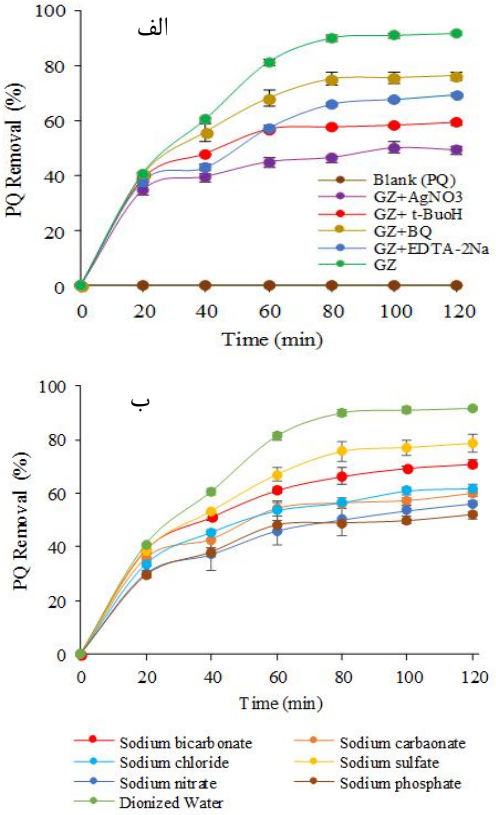
*تعیین میزان معدنی سازی آفت کش پاراکوات و بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست ZG*

نمودار شماره 6–الف روند تغییرات درصد تخریب کربن آلی و بعبارت دیگر نرخ معدنی سازی آفت‌کش

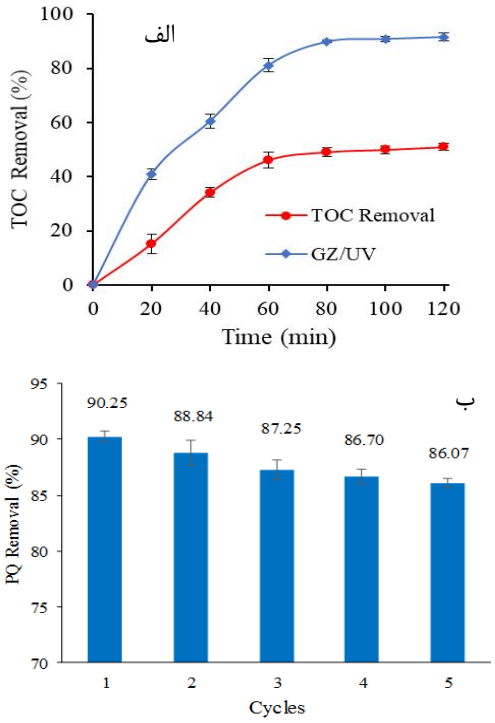


[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]
[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]

پاراکوات را در فرایند ZG/UV در شرایط بهینه نشان می‌دهد. بر طبق این نمودار، پس از طی مدت زمان 120 دقیقه 51/17 درصد از آفت‌کش پاراکوات تبدیل به ترکیبات معدنی (دی اکسید کربن، آب و اسیدهای معدنی) شده است.به منظور تعیین میزان پایداری کاتالیست ZG ، قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست در شرایط بهینه آزمایشات، برای 5 مرحله متوالی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در نمودار شماره 6-ب نمایش داده شده است. بر طبق نتایج نمودار، راندمان تخریب آفت‌کش پاراکوات در سیستم ZG/UV بعد از 5 مرحله متوالی از 90/25 به 86/07 درصد رسید، یعنی حدود 4 درصد کاهش راندمان مشاهده شد.




**نمودار شماره 5:** الف-تاثیر عوامل مصرف کننده رادیکال و ب- تاثیر آنیون‌های اصلی آب، بر تخریب پاراکوات در فرایند ZG/UV (pH=7، بارگذاری کاتالیست=10 درصد، غلظت کاتالیست=0/5 گرم درلیتر، غلظت آلاینده=10 میلی گرم‌درلیتر، شدت نور فرابنفش (220 $mw/cm^2$




**نمودار شماره 6:** الف - روند تغییرات درصد تخریب کربن آلی در تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات و ب - بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیستZG در تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات در فرایند ZG/UV، در شرایط بهینه (pH=7، بارگذاری کاتالیست=10٪، غلظت کاتالیست=0/5گرم در لیتر، غلظت آلاینده=10 میلی گرم در لیتر، شدت نور فرابنفش (220 $mw/cm^2$

*تعیین محصولات نهایی حاصل از تخریب آفت‌کش پاراکوات در فرایند ZG/UV*

محصولات نهایی شناسایی شده حاصل از تخریب پاراکوات در سیستم ZG/UV در جدول شماره 2 گزارش شده‌اند.

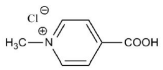
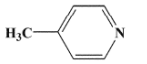
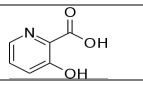
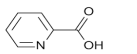
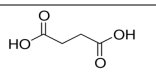
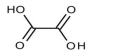
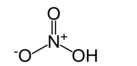
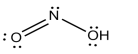
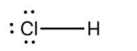
*مقایسه راندمان تخریب پاراکوات توسط فرایند ZG/UV در آب دیونیزه و زهاب واقعی کشاورزی*

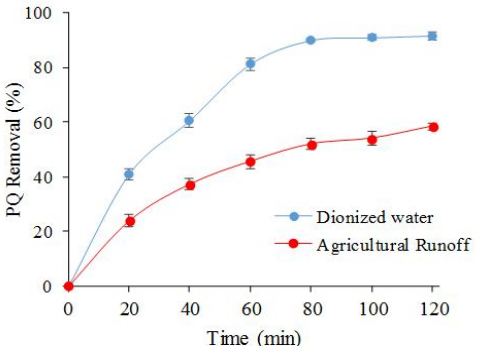
در نمودار شماره 7، مقایسه راندمان تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات توسط فرایند ZG/UV در آب دیونیزه و زهاب واقعی کشاورزی ارائه شده است. همان‌طورکه در این تصویر مشاهده می‌شود، راندمان تخریب آفت‌کش پاراکوات در نمونه‌های

[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]
[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]

زهاب کشاورزی به ترتیب برابر با 50/42 درصد بوده است که در مقایسه با آب دیونیزه (90/25 درصد) بسیار کم‌تر می‌باشد. در جدول شماره 3 مشخصات زهاب واقعی کشاورزی قبل و بعد از فرایند تصفیه ZG/UV نشان داده شده است.

**جدول شماره 2:** محصولات نهایی فرایند تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات در شرایط بهینه و در مدت زمان 120 دقیقه

| نام ترکیب | فرمول شیمیایی | ساختار ملکولی | جرم ملکولی (g/mol) |
|---|---|---|---|
| 4-carboxy-1-Methylpyridinium chloride | $(C_7H_8NO_2)^+.Cl^-$ |  | 173/5 |
| 4-methyl-pyridine | $C_6H_7N$ |  | 93 |
| 3-Hydroxypicolinic acid | $C_6H_5NO_3$ |  | 139 |
| Picolinic acid | $C_6H_5NO_2$ |  | 123 |
| Succinic acid | $C_4H_6O_4$ |  | 118 |
| Oxalic acid | $C_2H_2O_4$ |  | 90 |
| Nitric Acid | $HNO_3$ |  | 63 |
| Nitrous Acid | $HNO_2$ |  | 47 |
| Hydrochloric acid | HCl |  | 36/5 |




**نمودار شماره 7:** مقایسه راندمان تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات توسط فرایند ZG/UV در آب دیونیزه و زهاب کشاورزی (pH=7، بارگذاری کاتالیست=10 درصد، غلظت کاتالیست=0/5 گرم در لیتر، شدت نور فرابنفش 220 $mw/cm^2$)

**جدول شماره 3:** مشخصات زهاب واقعی کشاورزی قبل و بعد از تصفیه توسط فرایند ZG/UV

| پارامتر | قبل از تصفیه | بعد از تصفیه |
|---|---|---|
| درجه حرارت ($^0C$) | 21/2 | 22 |
| pH | 7/6 | 7/5 |
| COD (mg/l) | 1613 | 484 |
| TS (mg/l) | 438 | 431 |
| TSS (mg/l) | 137 | 134 |
| TDS (mg/l) | 301 | 297 |
| EC (µs/cm) | 470 | 464 |
| TP (mg/l) | 1654 | 1646 |
| TKN (mg/l) | 1821 | 1813 |
| کلراید (mg/l) | 114 | 107 |
| سولفات (mg/l) | 93 | 87 |
| پاراکوات (mg/l) | 21/43 | 7/01 |

*بررسی اثر سمیت زیستی باقیمانده پاراکوات بر روی دافنیا مگنا، قبل و پس از فرایند تصفیه*

نتایج درصد مرگ و میر دافنیا مگنا، در رقت‌های مختلف قبل و بعد از فرایند فتوکاتالیستی برای آفت‌کش پاراکوات در جدول شماره 4 ارائه شده است. بر طبق نتایج، با گذشت زمان درصد مرگ و میر در دافنی‌ها نیز افزایش یافته است. به‌علاوه، واحد سمیت بعد از 24، 48، 72 و 96 ساعت به‌ترتیب از 4/67، 12/51، 22/83 و 51/22 در نمونه‌های خام حاوی آفت‌کش پاراکوات، به 0/62، 0/88، 4/62 و 15/17 در نمونه‌های تصفیه شده در سیستم ZG/UV کاهش یافت که بیانگر این است که سمیت حاد طی 96 ساعت 3/76 مرتبه کاهش یافته است.

**جدول شماره 4:** مقادیر $LC_{50}$ و TU برای نمونه های خام و تصفیه شده پاراکوات تحت فرایند ZG/UV طی مدت زمان 96 ساعت

| نمونه | زمان (h) | $LC_{50}$ % (v:v) | 95%حدود اطمینان | | واحد سمیت(TU) |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | حد بالا | حد پایین | |
| خام | 24 | 26/1 | 178/01 | 13/23 | 3/83 |
| | 48 | 6/02 | 45/09 | 2/78 | 16/61 |
| | 72 | 3/16 | 19/11 | 0/99 | 31/64 |
| | 96 | 1/62 | 8/67 | 0/1 | 61/72 |
| تصفیه شده | 24 | 192/31 | 2449/7 | 36/03 | 0/52 |
| | 48 | 131/57 | 132/78 | 20/26 | 0/76 |
| | 72 | 20/08 | 27/22 | 4/38 | 3/32 |
| | 96 | 8/2 | 12/29 | 1/59 | 12/19 |

با توجه به داده‌های به دست آمده، بقای دافنیا مگنا متاثر از سمیت آفت‌کش پاراکوات بوده و میزان سمیت این آفت‌کش در پساب تصفیه شده خروجی از فرایند فتوکاتالیستی نیز بسیار کم‌تر از پساب خام بوده است.



[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]
[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]

چگونگی طبقه بندی میزان سمیت ترکیبات سمی بر اساس واحد سمیت 48 ساعته در جدول شماره 5 نشان داده شده است.

**جدول شماره 5:** طبقه بندی میزان سمیت ترکیبات سمی بر اساس واحد سمیت 48 ساعته (TU-48h)

| مقادیر سمیت | واحد سمیت 48 ساعته (TU-48h) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 0 | 1> | 10-1 | 100-11 | 100< |
| سمیت | غیر سمی | اندکی سمی | سمی | بسیار سمی | بی نهایت سمی |

## بحث

با توجه به نتایج آنالیز FTIR (نمودار شماره 1-الف) پیکی که در ناحیه $3420\ cm^{-1}$ برای GO مشاهده می‌شود، مربوط به ارتعاشات کششی O-H می‌باشد. باندهایی که در ناحیه 1060، 1385 و 1660 سانتی‌متر/1 مشاهده می‌شوند به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی C-O، O-H خمشی و C=O (کربونیل) می‌باشند(24). طیف IR مربوط به rGO مشابه GO است ولی شدت پیک‌ها به علت فرآیند احیا کم‌تر است. اگرچه باندهای جذبی در نواحی 1060، 1385 و 1660 سانتی‌متر/1 به‌طور چشم‌گیری کاهش یافته است که بیانگر احیای GO به rGO می‌باشد. در مورد کاتالیست ZG-2، علاوه بر باندهای کششی مرتبط با GO، rGO، یک پیک کششی در ناحیه $470\ cm^{-1}$ مشاهده می‌شود که مربوط به باند Zn-O می‌باشد(25).

نمودار شماره1-ب یک الگوی متعارف XRD را برای GO، rGO، و کاتالیست ZG-2 نشان می‌دهد. در مورد GO پیک ظاهر شده در ناحیه 10/8 درجه، مطابق با کد استاندارد 001 بوده و مربوط به گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار متصل به لبه‌ها و طرفین صفحات کربنی می‌باشد(26). در الگوی XRD مربوط به rGO، یک پیک انکسار پهن در ناحیه 24/1 درجه مشاهده می‌شود که کاهش تعداد زیادی از گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار و در نتیجه احیای موفقیت‌آمیز GO به rGO را تایید می‌کند(27). در مورد کاتالیست ZG-2، پیک‌های انکسار یافت شده در زوایای 31/59، 34/27، 36/09، 47/5، 56/44، 63، 66/5، 67/88، 69/07، 73 و 77/34 درجه، مربوط به ZnO در ساختار کاتالیست ZG-2 می‌باشند که به‌ترتیب مطابق با الگوی پیک‌های 100، 002، 101، 102، 110، 103، 200، 112 ، 201، 004 و 202 در ZnO استاندارد می‌باشد (JCPDS card No. 36-1451) (25).

با توجه به نمودار منحنی‌های جذب و واجذب نیتروژن (نمودار شماره 1-ج)، می‌توان اذعان نمود که کامپوزیت ZG-2 از ایزوترم نوع 4 که مربوط به ترکیبات مزوپور می‌باشد تبعیت می‌کند. در جدول شماره 1 اندازه حفرات برای rGO و ZG-2 به ترتیب 410/62 و 123/54 آنگستروم ذکر شده است. بنابراین بر طبق دسته‌بندی IUPAC، ترکیبات مذکور در دسته ترکیبات مزوپور قرار می‌گیرند(28،29). به‌علاوه، نتایج این آنالیز در پژوهش حاضر نشان داد که مساحت سطح ویژه rGO و ZG-2 به ترتیب برابر 186/23 و 85/51 مترمربع در گرم بوده است. علت کاهش سطح در کاتالیست ZG-2 در مقایسه با rGO، به سبب انسداد حفرات rGO توسط نانوذرات ZnO بوده است(30).

نتایج آنالیز FE-SEM که مورفولوژی ظاهری کاتالیست سنتز شده را نشان می‌دهد، در تصویر شماره 1- الف، ب و ج، به‌ترتیب برای rGO، ZnO و ZG-2 نشان داده شده است. در تصویر شماره 1-الف مورفولوژی صفحات rGO به صورت صاف و چین‌دار و با ظاهری لایه لایه می‌باشد که میانگین قطر صفحات 64 نانومتر برآورد شده است. در تصویرشماره 1-ب، آنالیز FE-SEM مربوط به نانوذرات ZnO با ساختار کروی شکل نمایش داده شده است. در آنالیز FE-SEM مربوط به کاتالیست ZG-2 (تصویر شماره 1-ج)، نانوذرات ZnO به صورت یکنواخت در میان نانوصفحات rGO توزیع شده‌اند و ساختار کروی شکل متراکم نانوذرات ZnO که با نانو صفحات rGO احاطه شده‌اند، ترکیب خوب این دو را تأیید می‌کند(32،31).

در ادامه، بر طبق نتایج آنالیز EDS (تصویر شماره 1- د)، تمام پیک‌های موجود، مربوط به عناصر Zn، O و C هستند و هیچ‌گونه پیک اضافه‌ای که مربوط



[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]
[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]

بـه عناصـر ناخواسـته احتمـالی در سـاختار کاتالیسـت ZG باشـد، شناسـایی نشـد. ایـن مسـئله خلـوص بـالای نانوکامپوزیت سنتز شده را نشان می‌دهـد. درصـد وزنـی عناصر مربوط به کاتالیست‌های سنتز شده نیز در تصـویر شماره 1-د (جدول الحاق شده در داخـل تصـویر) نشـان داده شده است.

تاثیر تغییرات بارگذاری وزنی rGO در محدوده 5، 10 و 20 درصد وزنی بـر فراینـد تخریـب فتوکاتالیسـتی آفت‌کش پاراکوات در نمودار شماره 2-الـف نمـایش داده شده است. بر طبق شکل، با افزایش بارگذاری rGO از 5 به 10 درصد، راندمان تخریب افزایش یافت و در ادامه با افزایش بیش‌تر بارگذاری rGO، راندمان تخریب کاهش یافت. علت افزایش راندمان با افزایش بارگـذاری rGO، به دلیل خاصیت ربایش الکتـرون‌هـای برانگیختـه نـوری توسط صفحات rGO می‌باشـد کـه در نتیجـه از ترکیـب مجدد جفت الکترون- حفره جلوگیری می‌کند و در نهایت منجر به افزایش راندمان تخریب فتوکاتالیستی مـی‌شـود. از سویی دیگر، rGO سبب ایجاد مساحت سطح بالاتر و قابلیت جذب بیش‌تر در نانوکامپوزیـت مـی‌شـود کـه در جذب بیش‌تر آلاینده‌ها قبل از تخریب آن‌ها توسط ZnO موثر است(30).

در این مطالعه آزمایشات مربوط به تاثیر pH محلول بر فرآیند تخریـب فتوکاتالیسـتی پـاراکوات، در مقـادیر pH برابر3، 7 و11 انجام شـد و نتـایج در نمـودار شـماره 2-ب نمایش داده است. بر طبق شـکل، بـا افـزایش pH، راندمان تخریب در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت.

اکسید روی، در محلول‌های اسیدی و قلیایی، دچار پدیده خوردگی نوری (photocorrosion) مـی‌شـود کـه رخداد این پدیده در pH خنثی حداقل است(33). لـذا از آن‌جایی‌که تخریب نوری ZnO در محلول‌های اسیدی و قلیایی می‌تواند اتفاق بیفتـد، بـالاترین کـارایی ZnO در بـین pH برابـر 6 و 8 گـزارش شـده اسـت(34). در ایـن مطالعه $pH_{zpc}$ کاتالیست ZG برابـر بـا 7/2 تعیـین شـد. از طرف دیگر مقدار pKa یا ثابـت تفکیـک اسـیدی بـرای پاراکوات برابر با 1/4 بـوده اسـت. لـذا در pH کـم‌تـر از 7/2 سطح کاتالیست بار مثبت به خود مـی‌گیـرد و از طرفـی پاراکوات در pHهـای بـالاتر از 1/4 بـار منفـی دریافـت می‌کند، بنابراین در pH برابر با 7 که بین این اعداد قـرار دارد جـذب الکترواسـتاتیک قـوی بـین آلاینـده و کاتالیست اتفـاق مـی‌افتـد کـه در نتیجـه سـبب افـزایش راندمان تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش می‌شود. بر طبق نتایج بالا، pH برابر 7 به عنـوان pH بهینـه بـرای مراحـل بعدی آزمایشات انتخاب شـد. دهقـانی و فـدایی (2012) در مطالعه خود بر روی تخریب فتوکاتالیسـتی دیـازینون توسط ZnO گزارش نمودند که حداکثر اثربخشی ZnO بین pH برابر6 و 8 اتفاق می‌افتد(34).

نمـودار شـماره 3-الـف تـاثیر غلظـت‌هـای اولیـه نانوکاتالیست ZG را در تخریب فتوکاتالیستی آفـت‌کش پاراکوات نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد کـه بـا افـزایش غلظت کاتالیست تا یک حدی، راندمان تخریب افزایش و سپس کاهش می‌یابد. با افزایش غلظـت کاتالیسـت بـه علت افزایش مساحت سطح فعال در دسترس بـرای جـذب آلاینده و سپس افزایش فعل و انفعالات با فتون‌های نـور و بنابراین تولید گونه‌هـای رادیکـالی بـیش‌تـر، رانـدمان حذف افزایش می‌یابد(35). در مقابل غلظـت‌هـای بسـیار زیاد کاتالیست هم می‌تواند سبب تفـرق و پخـش نـور و ایجاد کدورت در سوسپانسیون شود که این امـر از نفـوذ نور بیش‌تر بر روی سطح کاتالیست ممانعت می‌کند(36). نتایج حاصل، با یافته‌های پژوهش خودکـار و همکـاران (2018) مطابقت داشته است(37).

در ایـن مطالعـه همچنـین تـاثیر غلظـت هـای اولیـه آفت‌کش پاراکوات بر روی تخریب فتوکاتالیسـتی ایـن آفت‌کش بررسی شد و نتایج درنمودار شماره3-ب نمـایش داده شده است. بر طبق نمودار، نرخ تخریب آلاینـده بـا افزایش غلظت اولیـه آن از 10 تـا 50 میلـی‌گـرم در لیتـر کاهش یافت. بـا افـزایش غلظـت اولیـه آلاینـده، مقـدار آلاینده جذب شده بر روی سطح کاتالیست افزایش یافتـه و در نتیجه مقدار نور جذب شده بر روی سطح کاتالیسـت

[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]
[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]

کاهش می‌یابد. این کاهش در جذب نور، در ادامه سبب کاهش نرخ فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود(36).

نتایج حاصل با نتایج مطالعه Zhu و همکاران (2020) مطابقت دارد(38).

در مطالعه حاضر همچنین، تاثیر شدت نور فرابنفش در محدوده 60 تا 220 وات در مترمربع بر تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات بررسی گردید و نتایج در نمودار شماره 4 نمایش داده شده است. بر طبق نتایج، با افزایش شدت نور تابشی، راندمان تخریب نیز افزایش می‌یابد. دلیل آن این است که تابش نور فرابنفش، فوتون‌های نوری مورد نیاز برای برانگیختگی کاتالیست ZG را فراهم می‌کند. بنابراین در شدت‌های تابش نور بیش‌تر، جفت الکترون-حفره بیش‌تری بر روی سطح نیمه‌رسانا تولید خواهد شد که در نتیجه آن نرخ واکنش افزایش می‌یابد(39). نتایج حاصل، با یافته های حاصل از پژوهش ابراهیمی و همکاران(2020) در ارتباط با تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش 2و4- دی در حضور کامپوزیت Mn□doped ZnO/Graphene مطابقت دارد(40).

در نمودار شماره 5-الف، نتایج حاصل از بررسی تاثیر عوامل مصرف‌کننده رادیکال بر تخریب فتوکاتالیستی پاراکوات نمایش داده شده است. بر طبق نتایج، راندمان تخریب در حضور تمامی ترکیبات مصرف‌کننده رادیکال در مقایسه با آب دیونیزه (تنها حاوی کاتالیست ZG) کاهش یافت. اما این کاهش راندمان در حضور نیترات نقره (به‌عنوان مصرف‌کننده الکترون) بیش‌تر بوده است که موید این مطلب است که موثرترین عامل در فرآیند تخریب فتوکاتالیستی پاراکوات در سیستم ZG/UV، الکترون بوده است.

نتایج حاصل از تاثیر ترکیبات معدنی مصرف‌کننده رادیکال بر فرآیند تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش مورد مطالعه در حضور نانوکاتالیست ZG در نمودار شماره 5-ب نمایش داده شده است. بر طبق نتایج، راندمان تخریب پاراکوات در حضور تمامی آنیون‌ها کاهش یافته است(41). علت این کاهش راندمان می‌تواند جذب نور فرابنفش توسط این آنیون‌ها باشد که از فتولیز بیش‌تر ملکول‌های آب و تولید رادیکال هیدروکسیل جلوگیری می‌کند و بنابراین مقدار رادیکال هیدروکسیل در دسترس برای اکسیداسیون آلاینده کاهش می‌یابد(42،43). به‌طور خلاصه اثر بازدارندگی این آنیون‌ها به‌علت 1- مصرف گونه‌های واکنش‌پذیر در یک مسیر غیر رادیکالی و 2- تغییر گونه‌های واکنش‌پذیر به آنیون‌های رادیکالی با قدرت اکسیداسیون کم‌تر و 3- کاهش مساحت سطح و مکان‌های فعال بر روی سطح کاتالیست به‌وسیله جذب شدن بر روی آن‌ها می‌باشد(44). نتایج حاصل با یافته‌های سایر محققین در این زمینه مطابقت دارد(41،44).

با توجه به نتایج آزمایشات صورت گرفته در ارتباط با روند تغییرات درصد تخریب کربن آلی در تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات در سیستم ZG/UV (نمودار شماره 6-الف)، معدنی‌سازی کامل پاراکوات در سیستم مذکور نیازمند مدت زمانی بیش از 120 دقیقه می‌باشد. این امر می‌تواند به علت تولید محصولات واسطه و رقابت آن‌ها با ملکول‌های آلاینده در فرآیند تخریب فتوکاتالیستی باشد(45). در پژوهش Eleburuike (2013)، در بررسی تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات دی کلراید توسط نانولوله‌های $TiO_2$ اصلاح شده با $CeO_2$ (Ce-TNTs)، راندمان معدنی‌سازی پاراکوات در شرایط بهینه برابر با 51/1 درصد گزارش شده است(46).

بر طبق نمودار شماره 6-ب راندمان تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات بعد از 5 مرحله متوالی استفاده از کاتالیست ZG در فرایند فتوکاتالیستی حدود 4 درصد کاهش یافت که قابلیت تکرار پذیری بالای کاتالیست مورد استفاده را به‌علت پایداری خوب آن در حین فرآیند تخریب نشان می‌دهد. علت کاهش ناچیز راندمان تخریب از مرحله دوم به بعد می‌تواند به علت تولید محصولات واسطه حین فرآیند تخریب و باقی‌ماندن آن‌ها بر روی سطح کاتالیست باشد که منجر به کاهش راندمان تخریب می‌شوند. همچنین می‌تواند به علت کاهش

[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]
[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]

وزن مواد معدنی در طی مراحل استفاده مجدد از کاتالیست باشد(47).

محصولات واسطه نهایی شناسایی شده حاصل از تخریب پاراکوات در فرآیند ZG/UV که توسط آنالیز GC-MS شناسایی شده، در جدول شماره 2 گزارش شده است. بر این اساس محصولات نهایی احتمالی که در مطالعه حاضر شناسایی شدند شامل 4-کربوکسی -1-متیل پیریدینیوم کلراید،4-متیل پیریدین، 3-هیدروکسی پیکلونیک اسید، پیکلونیک اسید، ساکسینیک اسید، اگزالیک اسید، اسید هیدروکلریک، اسید نیتریک و اسید نیتروس بوده است. محصولات نهایی حاصل از تخریب آفت‌کش پاراکوات در مطالعه حاضر با نتایج حاصل از مطالعه Marien و همکاران (2018) و Desipio و همکاران (2018) مطابقت داشته است(48،49).

در این مطالعه، راندمان تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات توسط فرآیندZG/UV در آب دیونیزه و زهاب واقعی کشاورزی مقایسه شده و نتایج (نمودار شماره 7) بیانگر کاهش راندمان تخریب آفت‌کش مورد مطالعه در زهاب کشاورزی در مقابل آب دیونیزه می‌باشد. این کاهش راندمان به‌سبب حضور آنیون‌های مداخله‌گر، جامدات محلول و آلاینده‌های آلی در نمونه زهاب کشاورزی و اثر رادیکال‌خواری آن‌ها و همچنین اثر بازدارندگی بر روی عملکرد کاتالیستی کاتالیست ZG در فرآیند ZG/UV می‌باشد(50). ضمن این‌که مقادیر بالای COD، حضور ترکیبات آلی در مقادیر بالا را در نمونه زهاب کشاورزی نشان می‌دهد که می‌تواند اثر منفی بر راندمان تخریب آفت‌کش مورد مطالعه در نمونه واقعی داشته باشد(44).

در این مطالعه همچنین جهت تعیین میزان کاهش سمیت پساب تصفیه شده، تست سمیت زیستی در حضور دافنیا مگنا انجام شد و نتایج حاصل در جدول شماره 4 ارائه شده است. با توجه به داده‌های جدول شماره 4، با گذشت زمان، واحد سمیت در نمونه‌های تصفیه شده حاوی پاراکوات در سیستم ZG/UV در مقایسه با نمونه‌های خام کاهش یافت که نشان می‌دهد سمیت حاد طی 96 ساعت، 3/37 مرتبه کاهش یافته است. بر طبق نتایج، سمیت آلاینده و پساب در طول زمان کاهش یافته که می‌تواند به علت نقش موثر فرآیند ZG/UV در تخریب آلاینده و همچنین تشکیل محصولات واسطه با سمیت کم‌تر باشد. بر اساس جدول طبقه‌بندی میزان سمیت ترکیبات سمی بر اساس واحد سمیت 48 ساعته (TU-48h) (جدول شماره 5)، از آن‌جایی‌که مقدار این پارامتر برای آفت‌کش پاراکوات پس از 48 ساعت به زیر 1 رسیده است، لذا می‌توان پساب تصفیه‌شده را در رده اندکی سمی طبقه‌بندی نمود. در خاتمه، یافته‌های این مطالعه اثبات نمود که فرآیند ZG/UV، قابلیت کاهش موثر سمیت آفت‌کش پاراکوات را دارد و این فرآیند می‌تواند به‌عنوان یک روش موثر در سمیت‌زدایی سموم موجود در زهاب کشاورزی و پساب صنایع مورد استفاده قرار گیرد. نتایج حاضر با یافته‌های سایر محققین در این زمینه مطابقت دارد(53-51).

## سپاسگزاری

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی درمانی ایران با کد طرح 12370-15-2-1397 و کد اخلاق IR.IUMS.REC.1397.1153 می‌باشد. بدین‌وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایران تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

## References

1. Dehghan S, Tahergorabi M, Norzaee S, Boorboor Azimi E, Hasham Firooz M, Dadban Shahamat Y. Preparation and photocatalytic performance of reduced graphene oxide/ZnO nanocatalyst for degradation of metalaxyl from aqueous solution: effect of operational

[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]

[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]

parameters, mineralisation and toxicity bioassay. Int J Environ Anal Chem 2020: 1-23.
2. Morteza Z, Mousavi SB, Baghestani MA, Aitio A. An assessment of agricultural pesticide use in Iran, 2012-2014. J Environ Health Sci Eng 2017; 15(1): 1-8.
3. Mirzaei S, Farzadkia M, Jonidi Jafari A, Esrafili A. Removal of paraquat from aqueous solution using fenton and fenton-like processes. J Mazandaran Univ Med Sci 2017; 27(149): 151-166 (Persian).
4. Sartori F, Vidrio E. Environmental fate and ecotoxicology of paraquat: a California perspective. Toxicol Environ Chem 2018; 100(5-7): 479-517.
5. Nagaraju P, Khunphonoi R, Puttaiah SH, Suwannaruang T, Kaewbuddee C, Wantala K. Photocatalytic paraquat degradation over TiO2 modified by hydrothermal technique in alkaline solution. J Adv Oxid Technol 2017; 20(2): 1-12.
6. Cantavenera MJ, Catanzaro I, Loddo V, Palmisano L, Sciandrello G. Photocatalytic degradation of paraquat and genotoxicity of its intermediate products. J Photochem Photobiol A 2007; 185(2-3): 277-282.
7. EPA. Paraquat dichloride.1997.Available from: https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/0262fact.pdf. Accessed May 2, 2021
8. Rossi L. Reregistration Eligibility Decision (RED): Paraquat Dichloride. Washington DC. EPA. 1997.
9. Fischer H, Summers LA. Synthesis, polarography and herbicidal activity of quaternary salts of 2(4 yridyl)1, 3, 5 riazines, 5(4 yridyl) pyrimidine, 2(4 yridyl) pyrimidine and related compounds. J Heterocycl Chem 1980; 17(2): 333-336.
10. Carneiro M, Puignou L, Galceran M. Comparison of capillary electrophoresis and reversed-phase ion-pair high-performance liquid chromatography for the determination of paraquat, diquat and difenzoquat. J Chromatogr A 1994; 669(1-2): 217-224.
11. Hodgeson J, Bashe W, Eichelberger JW. Method 549.2: Determination of Diquat and Paraquat in Drinking Water by Liquidsolid Extraction and High Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection. Washington DC: EPA. 1997.
12. Rial-Otero R, Cancho-Grande B, Perez-Lamela C, Simal-Gándara J, Arias-Estévez M. Simultaneous determination of the herbicides diquat and paraquat in water. J Chromatogr Sci 2006; 44(9): 539-542.
13. Astaraki H, Masoudpanah S, Alamolhoda S. Effects of fuel contents on physicochemical properties and photocatalytic activity of CuFe2O4/reduced graphene oxide (RGO) nanocomposites synthesized by solution combustion method. J Materi Res Technol 2020; 9(6): 13402-13410.
14. Zhao L, Deng C, Xue S, Liu H, Hao L, Zhu M. Multifunctional g-C3N4/Ag NPs intercalated GO composite membrane for SERS detection and photocatalytic degradation of paraoxon-ethyl. Chem Eng J 2020; 402: 1-10.
15. Chauhan PS, Kant R, Rai A, Gupta A, Bhattacharya S. Facile synthesis of ZnO/GO nanoflowers over Si substrate for improved photocatalytic decolorization of MB dye and industrial wastewater under solar irradiation. Mater Sci Semicond Process 2019; 89: 6-17.
16. Garrido I, Aznar-Cervantes S, Aliste M, Yáñez-Gascón MJ, Vela N, Cenis JL, et al. Photocatalytic performance of electrospun silk fibroin/ZnO mats to remove pesticide

[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]
[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]

residues from water under natural sunlight. Catalysts 2020; 10(1): 1-15.

17. Sun T, Fan Y, Fan P, Geng F, Chen P, Zhao F. Use of graphene coated with ZnO nanocomposites for microextraction in packed syringe of carbamate pesticides from juice samples. J Sep Sci 2019; 42(12): 2131-2139.
18. György E, Logofatu C, del Pino ÁP, Datcu A, Pascu O, Ivan R. Enhanced UV-and visible-light driven photocatalytic performances and recycling properties of graphene oxide/ZnO hybrid layers. Ceram Int 2018; 44(2): 1826-1835.
19. Rattan S, Kumar S, Goswamy J. In-situ one pot synthesis of graphene-ZnO nanohybrid and its application to UV light detection. Mater Res Exp 2020; 7(1): 015058.
20. Nipane SV, Mali MG, Gokavi GS. Reduced graphene oxide supported silicotungstic acid for efficient conversion of thiols to disulfides by hydrogen peroxide. Ind Eng Chem Res 2014; 53(10): 3924-3930.
21. Ahmadi E, Kakavandi B, Azari A, Izanloo H, Gharibi H, Mahvi AH, et al. The performance of mesoporous magnetite zeolite nanocomposite in removing dimethyl phthalate from aquatic environments. Desalin Water Treat 2016; 57(57): 27768-27782.
22. Posecion NC, Ostrea EM, Bielawski DM. Quantitative determination of paraquat in meconium by sodium borohydride-nickel chloride chemical reduction and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci 2008; 862(1-2): 93-99.
23. Abir K, Abdul RR, Mohamad AI, Daniel B, Hélène B, Farouk J. Multiresidue method for determination of 67 pesticides in water samples using solid-phase extraction with centrifugation and gas chromatography-mass spectrometry. American J Anal Chem 2012; 3(3): 257-265
24. Wang H, Yuan X, Wu Y, Chen X, Leng L, Wang H, et al. Facile synthesis of polypyrrole decorated reduced graphene oxide–Fe3O4 magnetic composites and its application for the Cr (VI) removal. Chem Eng J 2015; 262: 597-606.
25. Thangavel S, Thangavel S, Raghavan N, Krishnamoorthy K, Venugopal G. Visible-light driven photocatalytic degradation of methylene-violet by rGO/Fe3O4/ZnO ternary nanohybrid structures. J Alloys Compd 2016; 665: 107-112.
26. Bai S, Shen X, Zhong X, Liu Y, Zhu G, Xu X, et al. One-pot solvothermal preparation of magnetic reduced graphene oxide-ferrite hybrids for organic dye removal. Carbon 2012; 50(6): 2337-2346.
27. Zhang M, Jia M, Jin Y. Fe3O4/reduced graphene oxide nanocomposite as high performance anode for lithium ion batteries. Appl Surf Sci 2012; 261: 298-305.
28. Luo X, Wang C, Luo S, Dong R, Tu X, Zeng G. Adsorption of As (III) and As (V) from water using magnetite Fe3O4-reduced graphite oxide–MnO2 nanocomposites. Chem Eng J 2012; 187: 45-52.
29. Feng Q, Li S, Ma W, Fan H-J, Wan X, Lei Y, et al. Synthesis and characterization of Fe3O4/ZnO-GO nanocomposites with improved photocatalytic degradation methyl orange under visible light irradiation. J Alloys Compd 2018; 737: 197-206.
30. Ong CB, Mohammad AW, Ng LY, Mahmoudi E, Azizkhani S, Hairom NHH. Solar photocatalytic and surface enhancement of ZnO/rGO nanocomposite: Degradation of

[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]

[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]

perfluorooctanoic acid and dye. Process Saf Environ Prot 2017; 112: 298-307.

31. Sun Y-F, Chen W-K, Li W-J, Jiang T-J, Liu J-H, Liu Z-G. Selective detection toward Cd2+ using Fe3O4/RGO nanoparticle modified glassy carbon electrode. J Electroanal Chem 2014; 714: 97-102.
32. Teo P, Lim H, Huang N, Chia CH, Harrison I. Room temperature in situ chemical synthesis of Fe3O4/graphene. Ceram Int 2012; 38(8): 6411-6416.
33. Shibin O, Yesodharan S, Yesodharan E. Sunlight induced photocatalytic degradation of herbicide diquat in water in presence of ZnO. J Environ Chem Eng 2015; 3(2): 1107-1116.
34. Dehghani M, Fadaei A. Potoccatalytic oxidation of oganophosphorus pesticides using zinc oxide. Res J Chem Environ 2012; 16(3): 104-109.
35. Jonidi-Jafari A, Shirzad-Siboni M, Yang J-K, Naimi-Joubani M, Farrokhi M. Photocatalytic degradation of diazinon with illuminated ZnO–TiO2 composite. J Taiwan Inst Chem Eng 2015; 50: 100-107.
36. Nishio J, Tokumura M, Znad HT, Kawase Y. Photocatalytic decolorization of azo-dye with zinc oxide powder in an external UV light irradiation slurry photoreactor. J Hazard Mater 2006; 138(1): 106-115.
37. Khodkar A, Khezri S, Pendashteh A, Khoramnejadian S, Mamani L. A designed experimental approach for photocatalytic degradation of paraquat using α-Fe 2 O 3@ MIL-101 (Cr)@ TiO 2 based on metal–organic framework. Int J Environ Sci Technol 2019; 16: 5741-5756.
38. Zhu Z, Guo F, Xu Z, Di X, Zhang Q. Photocatalytic degradation of an organophosphorus pesticide using a ZnO/rGO composite. RSC Adv 2020; 10(20): 11929-11938.
39. Lee J-C, Kim M-S, Kim CK, Chung C-H, Cho SM, Han GY, et al. Removal of paraquat in aqueous suspension of TiO 2 in an immersed UV photoreactor. Korean J Chem Eng 2003; 20(5): 862-868.
40. Ebrahimi R, Mohammadi M, Maleki A, Jafari A, Shahmoradi B, Rezaee R, et al. Photocatalytic degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in aqueous solution using Mn-doped ZnO/graphene nanocomposite under LED radiation. J Inorg Organomet Polym Mater 2020; 30(3): 923-934.
41. Dehghan S, Kakavandi B, Kalantary RR. Heterogeneous sonocatalytic degradation of amoxicillin using ZnO@ Fe3O4 magnetic nanocomposite: Influential factors, reusability and mechanisms. J Mol Liq 2018; 264: 98-109.
42. Karaca M, Kıranşan M, Karaca S, Khataee A, Karimi A. Sonocatalytic removal of naproxen by synthesized zinc oxide nanoparticles on montmorillonite. Ultrason Sonochem 2016; 31: 250-256.
43. Fenoll J, Flores P, Hellín P, Martínez CM, Navarro S. Photodegradation of eight miscellaneous pesticides in drinking water after treatment with semiconductor materials under sunlight at pilot plant scale. Chem Eng J 2012; 204: 54-64.
44. Li B, Liu T, Wang Y, Wang Z. ZnO/graphene-oxide nanocomposite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. J Colloid Interface Sci 2012; 377(1): 114-121.
45. Eleburuike NA, Bakar WAWA, Ali R, Omar MF. Photocatalytic degradation of paraquat dichloride over CeO 2-modified TiO 2 nanotubes and the optimization of parameters

[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]
[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]

by response surface methodology. RSC Adv 2016; 6(106): 104082-104093.

46. Topkaya E, Konyar M, Yatmaz HC, Öztürk K. Pure ZnO and composite ZnO/TiO2 catalyst plates: A comparative study for the degradation of azo dye, pesticide and antibiotic in aqueous solutions. J Colloid Interface Sci 2014; 430: 6-11.
47. Desipio MM, Thorpe R, Saha D. Photocatalytic Decomposition of Paraquat Under Visible Light by Carbon Nitride and Hydrogen Peroxide. Optik 2018; 172: 1047-1056.
48. Marien CB, Le Pivert M, Azaïs A, M'Bra IC, Drogui P, Dirany A, et al. Kinetics and mechanism of Paraquat's degradation: UV-C photolysis vs UV-C photocatalysis with TiO 2/SiC foams. J Hazard Mater 2018; 370: 164-171.
49. Jorfi S, Kakavandi B, Motlagh HR, Ahmadi M, Jaafarzadeh N. A novel combination of oxidative degradation for benzotriazole removal using TiO2 loaded on FeIIFe2IIIO4@ C as an efficient activator of peroxymonosulfate. Appl Catal B 2017; 219: 216-230.
50. Segura C, Zaror C, Mansilla HD, Mondaca MA. Imidacloprid oxidation by photo-Fenton reaction. J Hazard Mater 2008; 150(3): 679-686.
51. Farzadkia M, Dadban Shahamat Y, Nasseri S, Mahvi AH, Gholami M, Shahryari A. Catalytic Ozonation of Phenolic Wastewater: Identification and Toxicity of Intermediates. J Eng 2014; 2014: 1-10.
52. Kermani M, Kakavandi B, Farzadkia M, Esrafili A, Jokandan SF, Shahsavani A. Catalytic ozonation of high concentrations of catechol over TiO2@ Fe3O4 magnetic core-shell nanocatalyst: Optimization, toxicity and degradation pathway studies. J Clean Prod 2018; 192: 597-607.

[ Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-28 ]

[ DOR: 20.1001.1.17359260.1400.31.201.10.8 ]