

Sonocatalytic Removal of Diazinon from Aqueous Solutions Using Zinc Oxide Immobilized on Polyethylene Terephthalate

Mahsa Pourrahmati-Shiraz¹

Azita Mohagheghian²

Mehdi Shirzad-Siboni²

¹ MSc in Environmental Health Engineering, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

² Associate Professor, Research Center of Health and Environment, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

(Received February 20, 2024; Accepted May 11, 2024)

Abstract

Background and purpose: Pesticides are well-known for their carcinogenic, mutagenic, and teratogenic properties, and they exhibit resistance to environmental degradation. Organophosphorus compounds represent one of the largest and most diverse groups of pesticides globally. Diazinon, an organophosphorus pesticide widely used in agriculture, was selected as the target pollutant for the present study.

Materials and methods: The co-precipitation method was employed to synthesize zinc oxide nanocomposites coated on polyethylene terephthalate (PET). Subsequently, the nanoparticle structure was analyzed using XRD, FT-IR, SEM, and EDX analyses. The efficiency of diazinon sonocatalytic removal by zinc oxide nanocomposites coated on PET was investigated, and the impact of various parameters, including pH (3-11), nanocomposite dosage (0.2-2.5 g/L), initial diazinon concentration (5-50 mg/L), contact time (5-60 min), hydrogen peroxide concentration (2-50 mM), different gases (oxygen and nitrogen gas (2 L/min)), organic compounds (folic acid, citric acid, humic acid, EDTA, oxalate acid, phenol), radical scavengers (ammonium oxalate as h^+ scavenger, benzoquinone as $O_2^{\cdot-}$ scavenger, tert-butyl alcohol as $\cdot OH$ scavengers), various processes (PET, US, PET/US, ZnO, ZnO-PET, ZnO/US, ZnO-PET/US), and recycled experiment, was evaluated. Firstly, the pH optimum was acquired to be 5, with changing pH and constant nanocatalyst dosage and initial diazinon concentration. The effects of different parameters on the removal of diazinon were investigated at the constant value of pH. Diazinon residual concentration was measured by a spectrophotometer (UV/VIS, DR5000) at a wavelength of 295 nm.

Results: FT-IR and XRD analyses confirmed the coating of ZnO nanorods onto PET. Under optimal conditions, initial diazinon concentration of 20 mg/L, pH of 5, and nanocomposite dosage of 2.5 g/L for 60 minutes the sonocatalytic removal efficiency of diazinon reached 99.81%. The removal efficiency decreased from 100 to 40.15% as the diazinon concentration increased from 5 to 100 mg/L. The first-order rate constant (k_{obs}) decreased from 0.123 to 0.0086 min^{-1} , while R^2 decreased from 0.985 to 0.9152, and electrical energy per order (E_{Eo}) increased from 181.073 to 2589.77 $kWh.m^{-3}$ with increasing diazinon concentration. The sonocatalytic removal of diazinon increased with rising H_2O_2 concentration up to 5 mM. However, the addition of organic compounds and nitrogen gas led to a decrease in diazinon removal efficiency. The effectiveness of processes for pesticide removal from drinking water decreased due to anions scavenger activity. Examination of radical scavengers revealed that $\cdot OH$ radicals were the most active in diazinon removal. Notably, proper sonocatalytic activity in diazinon removal was observed even after six successive cycles. Intermediate products identified by GC-MS in the sonocatalytic removal process included diazoxon, IMP, hydroxy-diazinon, and diazinon-methyl-ketone.

Conclusion: The findings suggest that zinc oxide coated on polyethylene terephthalate, as an affordable, practical, and environmentally friendly material, exhibits satisfactory efficiency for the sonocatalytic removal of diazinon from water environments.

Keywords: diazinon, advanced oxidation processes, zinc oxide-polyethylene terephthalate, sonolysis, kinetic

J Mazandaran Univ Med Sci 2024; 34 (233): 163-181 (Persian).

Corresponding Author: Mehdi Shirzad-Siboni - Research Center of Health and Environment, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran (E-mail: mshirzadsiboni@gums.ac.ir)

حذف سونوکاتالیستی دیازینون از محیط های آبی با استفاده از نانوذرات اکسید روی پوشش داده شده بر روی پلی اتیلن ترفتالات

مهسا پور رحمتی شیراز^۱

آزیتا محققیان^۲

مهدی شیرزاد سبینی^۲

چکیده

سابقه و هدف: آفت کش ها به عنوان ترکیبات سرطان زا، جهش زا و ناهنجاری زا به خوبی شناخته شده هستند و در برابر تخریب در محیط مقاوم هستند. ترکیبات ارگانوفسفره از بزرگ ترین و متنوع ترین گروه آفت کش ها در جهان هستند. دیازینون به عنوان یک آفت کش ارگانوفسفره، به طور گسترده در کشاورزی مورد استفاده قرار می گیرد و در مطالعه حاضر به عنوان آلاینده هدف مورد آزمایش قرار گرفت.

مواد و روش ها: در این مطالعه تجربی، روش هم رسوبی برای تولید نانو کامپوزیت اکسید روی پوشش داده شده بر روی پلی اتیلن ترفتالات مورد استفاده قرار گرفت. سپس ساختار نانو کامپوزیت توسط آنالیزهای XRD، FT-IR، SEM و EDX مورد بررسی قرار گرفت و پس از آن کارایی حذف سونوکاتالیستی دیازینون توسط نانو کامپوزیت اکسید روی-پلی اتیلن ترفتالات بررسی گردید و تاثیر پارامترهای مختلف شامل، pH اولیه (۱۱-۳)، مقدار نانو کامپوزیت (۰/۲-۲/۵ g/L)، غلظت اولیه ی دیازینون (۵-۵۰ mg/L)، زمان تماس (۵-۶۰ دقیقه)، پراکسید هیدروژن (۵۰-۲ mM)، گازهای مختلف (اکسیژن و نیتروژن (۲ L/min))، ترکیبات آلی (فولیک اسید، سیتریک اسید، هیومیک اسید، اتیلن دی آمین، تترا اسیدیک اسید، اسید اگزالات، فنل)، به دام انداز های رادیکالی (بنزو کینون (BQ)، آمونیم اگزالات (AO)، ترت بوتیل الکل (TBA)، به ترتیب به عنوان به دام انداز سوپراکسید ($O_2^{\cdot-}$)، حفره (h^+) و هیدروکسیل ($OH^{\cdot}$))، فرایندهای مختلف (پلی اتیلن ترفتالات، امواج اولتراسونیک، پلی اتیلن ترفتالات/ امواج اولتراسونیک، اکسیدروی، اکسیدروی-پلی اتیلن ترفتالات، اکسید روی/ امواج اولتراسونیک، اکسید روی-پلی اتیلن ترفتالات/ امواج اولتراسونیک) و آزمایش بازیافتی مورد ارزیابی قرار گرفت. ابتدا با تغییر دادن pH نمونه ها و ثابت نگه داشتن مقدار نانو کاتالیست و غلظت اولیه دیازینون، مقدار بهینه pH برابر ۵ به دست آمد. سپس با ثابت نگه داشتن pH نمونه ها، کارایی سایر پارامترها بر روی حذف دیازینون مورد بررسی قرار گرفت. اندازه گیری غلظت باقیمانده دیازینون توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (UV/VIS، DR5000) در طول موج ۲۹۵ nm صورت گرفت.

یافته ها: نتایج حاصل از آنالیز FT-IR و XRD پوشش داده شدن نانوذرات اکسید روی بر روی پلی اتیلن ترفتالات را تایید کرد. در شرایط بهینه غلظت اولیه ی دیازینون برابر با ۲۰ mg/L، pH برابر با ۵ و مقدار نانو کامپوزیت برابر با ۲/۵ g/L در مدت زمان ۶۰ دقیقه کارایی حذف سونوکاتالیستی دیازینون ۹۹/۸۱ درصد به دست آمد. با افزایش غلظت اولیه دیازینون از ۵ به ۵۰ mg/L کارایی حذف از ۱۰۰ به ۴۰/۱۵ درصد، ضریب ثابت سینتیکی درجه ی یک از ۰/۱۲۳ به ۰/۰۸۶ min^{-۱} و ضریب رگرسیون (R^2) از ۰/۹۸۵ به ۰/۹۱۵۲ کاهش و مقدار انرژی مصرفی از ۱۸۱/۰۷۳ به ۲۵۸۹/۷۷ kWh.m^{-۳} افزایش یافت. با افزودن پراکسید هیدروژن تا ۵ mM کارایی حذف دیازینون افزایش یافت. کارایی حذف در حضور انواع ترکیبات آلی و گاز نیتروژن کاهش یافت. به طور کلی کارایی فرآیند در حذف دیازینون از آب شهری به دلیل فعالیت رادیکال خواری آنیون های موجود کاهش یافت. هم چنین آزمایشات مربوط به به دام اندازهای رادیکال نشان داد که موثرترین رادیکال در حذف دیازینون رادیکال هیدروکسل است، به طور کلی کارایی حذف دیازینون برابر با سیکل اول بعد از سیکل ششم مشاهده گردید. ترکیبات واسطه حذف سونوکاتالیستی دیازینون، دیازوکسون، ۲-ایزوپروپیل ۶-متیل ۴-پیریمیدینول (IMP)، هیدروکسی دیازینون و دیازینون متیل کتون با استفاده از دستگاه GC-MS تعیین گردید.

استنتاج: نتایج حاکی از آن بود که اکسید روی-پلی اتیلن ترفتالات به عنوان ماده ای ارزان، کاربردی و دوستدار محیط زیست، کارایی قابل قبول برای حذف سونوکاتالیستی دیازینون از محیط های آبی را دارد.

واژه های کلیدی: دیازینون، اکسیداسیون پیشرفته، اکسید روی-پلی اتیلن ترفتالات، سونولیز، سینتیک

مؤلف مسئول: مهدی شیرزاد سبینی - رشت: دانشگاه علوم پزشکی گیلان، مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست E-mail: mshirzadsiboni@gums.ac.ir

۱. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

۲. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۲/۱ تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: ۱۴۰۳/۲/۱ تاریخ تصویب: ۱۴۰۳/۲/۲۲

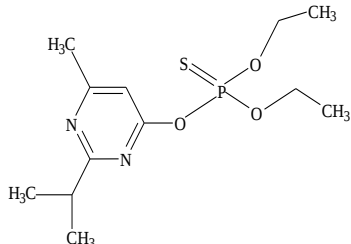
مقدمه

آب یکی از اجزای مهم چرخه زندگی محسوب می‌شود که حفظ کیفیت، نگهداری و توسعه آن از اهمیت زیادی برخوردار است. این سرچشمه حیات در اثر ورود مستقیم و یا تأثیر غیرمستقیم آلاینده‌ها آلوده می‌شود. یکی از این آلاینده‌ها آفت کش‌ها هستند که به‌عنوان ابزاری قدرتمند برای تأمین نیازهای غذایی جمعیت در حال رشد جهان، توسعه و کاربرد فراوانی یافته‌اند (۲،۱). ترکیبات ارگانوفسفره، بزرگ‌ترین و متنوع‌ترین گروه آفت‌کش‌های موجود هستند و حدود ۴۰ درصد آفت‌کش‌های ثبت شده در جهان را تشکیل می‌دهند (۴،۳). آفت‌کش‌ها سرطان‌زا، جهش‌زا و ناهنجاری‌زا شناخته شده‌اند و به تخریب در محیط زیست مقاوم هستند (۵،۶). دیازینون یک آفت‌کش ارگانوفسفره است و به طور گسترده برای کنترل حشرات در خاک، گیاهان و اهداف عمومی دیگر استفاده می‌شود (۷-۹). دیازینون توسط سازمان جهانی بهداشت (WHO) به‌عنوان آلاینده متوسط سمی کلاس ۲ طبقه‌بندی می‌شود (۱۰-۱۲). طبق گزارش سازمان جهانی بهداشت (WHO) و آژانس حفاظت از محیط زیست ایالات متحده (US EPA)، حداکثر غلظت مجاز دیازینون در آب آشامیدنی ۰/۱ میکروگرم در لیتر است (۱۱). چندین فرآیند متداول مثل جذب، کوآگولاسیون شیمیایی، فرآیندهای غشایی و اصلاح زیستی برای حذف دیازینون از فاضلاب‌ها وجود دارد. با این حال متدهای ذکر شده، فقط آلاینده‌ها را از فاز مایع به فاز جامد انتقال می‌دهند و زائدات ثانویه‌ای تولید می‌کنند که نیازمند تصفیه بیش‌تر است (۱۳). در دهه‌های اخیر، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته (AOP) به دلیل تولید رادیکال‌های بسیار اکسیدکننده در شرایط محیطی، به‌عنوان یک روش موثر، ساده و امیدوارکننده برای تصفیه پساب‌ها و هم‌چنین حذف آلاینده‌های مقاوم و سمی از فاضلاب مورد توجه قرار گرفته است (۱۴،۱۵). سونولیز به‌عنوان یکی از فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، به‌علت عدم نیاز به مواد شیمیایی به‌طور گسترده‌ای در

فناوری نانو مورد توجه قرار گرفته است (۱۶). امواج مافوق صوت با پدیده کاویتاسیون صوتی باعث ایجاد حباب‌هایی با ابعاد میکرو در محلول‌های آبی می‌شوند که رشد و فروپاشی این حباب‌ها باعث آزاد شدن انرژی زیادی می‌شود و نقاط داغ کوچکی با فشار زیاد ایجاد می‌کند. این نقاط داغ در کسری از ثانیه آلاینده‌ها را از بین می‌برند (۱۷-۱۹). استفاده از امواج مافوق صوت به تنهایی اثر بخش نیستند و دارای معایبی از جمله نیاز به زمان واکنش و انرژی الکتریکی بیش‌تر است. بنابراین، یکی از راه‌های حل این مشکلات استفاده از نیمه هادی‌های کاتالیزوری است (۲۰). با حضور نانو کاتالیزورها در حین سونولیز، می‌توان کارایی سونوکاتالیزوری را با ایجاد نقاط فعال بیش‌تر برای هسته‌زایی، رشد و انفجار میکرو حباب‌ها، که منجر به تولید رادیکال‌های واکنش‌پذیر بیش‌تر می‌شود، افزایش داد (۲۱). علاوه بر این، نانوذرات با اندازه کوچک‌تر از حباب‌های کاویتاسیون، می‌توانند به راحتی وارد منطقه بین حباب‌ها و آب شوند و به‌عنوان یک حامل و انتقال‌دهنده، آلاینده را با حباب‌ها تماس دهند (۲۲). اندازه کوچک نانوذرات، موجب توزیع زیرسطحی مؤثر و آسان آن‌ها شده در حالی که سطح مقطع بزرگ آن‌ها سبب واکنش‌پذیری بالا و تخریب سریع آلاینده‌ها می‌شود. نانوذرات آلاینده‌ها را به محصولات کم‌خطر احیا نموده و سپس آن‌ها را بر روی خود جذب می‌کنند (۲۳). در میان کاتالیزورها، اکسید روی یک اکسید نیمه‌رسانا با گاف انرژی گسترده (۳ eV) به دلیل ویژگی‌های شیمیایی و فیزیکی خاص، هزینه کم و غیر سمی بودن، به‌طور گسترده برای حذف آلاینده‌ها در فرآیند سونوکاتالیزوری استفاده می‌شود (۲۴-۲۶)، با این حال، به دلیل جداسازی و بازیابی دشوار اکسید روی از محلول، استفاده از آن به‌عنوان کاتالیزور در تصفیه فاضلاب محدود است. برای حل این مشکلات، نانوذرات توسط مواد دیگر دوپ یا اصلاح می‌شوند که منجر به تثبیت اکسید روی بر روی بسترهای جامد مختلف می‌شود. برای تثبیت اکسید روی

سونوکاتالیستی تولید شد. ساختار و مشخصات دیازینون در جدول شماره ۱ قابل مشاهده است.

جدول شماره ۱: ساختار و مشخصات دیازینون

نام	دیازینون (Diazinon)
حداکثر طول موج جذب (nm)	۲۹۵
وزن مولکولی (g/mol)	۳۰۴٫۳
دانسیته (g/ml) (20 °C)	۱٫۱۱
ساختار مولکولی	

سنتر نانو کامپوزیت اکسید روی پوشش داده شده بر روی پلی اتیلن ترفتالات

در ابتدا بطری‌های بازیافتی از جنس پلی اتیلن ترفتالات پس از شستشو با آب مقطر خشک گردیده و توسط خردکن به قطعات بسیار کوچک بین ۱-۳ میلی متر تبدیل گردید. سپس ۱۰ گرم از پلی اتیلن ترفتالات خرد شده همراه با پراکسید هیدروژن ۲ درصد وارد راکتور اتوکلاو هیدروترمال ۱۰۰ میلی لیتر شد و راکتور درون فور با درجه حرارت ۱۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۷ ساعت قرار داده شد. سپس پلی اتیلن ترفتالات تولید شده از درون راکتور خارج و سپس خشک و پودر گردید. در مرحله بعد، محلول استوک کلریدروی (۰/۱ مولار) و سدیم هیدروکسید (۰/۲ مولار) توسط حل کردن کلرید روی و سدیم هیدروکسید به طور مجزا در آب مقطر تهیه گردید. پودر پلی اتیلن ترفتالات به نسبت ۱:۱ با محلول کلرید روی مخلوط گردید. برای ایجاد شرایط قلیایی، محلول سدیم هیدروکسید تولید شده برای تولید کامپوزیت اکسیدروی-پلی اتیلن ترفتالات به صورت قطره‌ای به محلول اضافه شد و به وسیله یک همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس سوسپانسیون برای جداسازی ناخالصی‌ها توسط آب مقطر آب کشی شد و در فور در ۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۴ ساعت خشک گردید و

می توان از جاذب‌های طبیعی یا مواد بی اثر به عنوان تکیه گاه استفاده کرد. از ویژگی‌های یک تکیه گاه مناسب می توان به قیمت پایین، مقاومت، دوام، لختی و سطح قابل توجه اشاره کرد (۲۷). پلی اتیلن ترفتالات (PET) یکی از بزرگ ترین مواد پلیمری است که قابلیت بازیافت دارد. از جمله کاربردهای پلی اتیلن ترفتالات استفاده از آن در ساخت بطری‌های آب معدنی است. به دلیل استفاده گسترده از بطری‌های آب معدنی و هم چنین عدم تجزیه زیستی، پلی اتیلن ترفتالات به یک مشکل بزرگ زیست محیطی تبدیل شده است (۲۸، ۲۹). بنابراین می توان از آن به عنوان پشتیبان مناسب برای نانو ذرات استفاده کرد و با آن‌ها مخلوط کرد تا نانو کامپوزیت‌هایی با خواص فیزیکی و شیمیایی کارآمد تولید کند (۳۰).

هدف اصلی از انجام این تحقیق، سنتر نانو کامپوزیت اکسید روی پوشش داده شده بر روی پلی اتیلن ترفتالات و کارایی آن در حذف سونوکاتالیستی دیازینون از محیط‌های آبی در حضور امواج مافوق صوت است. پارامترهای اصلی مؤثر در انجام این فرآیند، شامل تغییرات pH، مقدار نانو کامپوزیت، تغییرات غلظت اولیه دیازینون، زمان تماس، تأثیر پراکسید هیدروژن، تأثیر گاز اکسیژن و نیتروژن، تأثیر ترکیبات آلی، تأثیر به دام اندازهای رادیکال، تأثیر فرآیندهای مختلف، تأثیر آب شرب و آزمایش بازیافتی است. هم چنین سینتیک واکنش مورد مطالعه با معادلات درجه صفر، یک و دو و انرژی مصرفی نیز به منظور بررسی جنبه اقتصادی کار بررسی گردید.

مواد و روش ها

کلیه مواد شیمیایی با درصد خلوص بالا (۹۹ درصد) شامل کلرید روی، سدیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید، پراکسید هیدروژن، ترکیبات آلی و رادیکال خوارها از شرکت مرک آلمان و سم دیازینون نیز از شرکت سیگما آلد ریچ خریداری گردید. امواج مافوق صوت توسط دستگاه اولتراسونیک (Elmasonic P60H، آلمان) برای فرآیندهای

سپس پودر شد و نانو کامپوزیت تولید شده در مراحل بعد مورد استفاده قرار گرفت (۳۱).

آزمایشات ناپیوسته

عوامل مورد بررسی در این پژوهش شامل pH اولیه (۱۱-۳)، مقدار اولیه نانو کاتالیست (۲/۵-۰/۲ g/L)، غلظت اولیه دیازینون (۵۰-۵ mg/L)، تاثیر پراکسید هیدروژن (۵۰-۲ mM)، انواع گاز (اکسیژن و نیتروژن (۲ L/min))، غلظت اولیه ترکیبات آلی (فولیک اسید، سیتریک اسید، هیومیک اسید، اتیلن دی آمین تترا اسیدیک اسید، اسید اگرالات، فنل) هر کدام ۲۰ mg/L و زمان واکنش ۵ تا ۶۰ دقیقه هستند. بهینه سازی متغیرها با استفاده از روش یک عامل در زمان (OFAT) انجام شد. ابتدا با تغییر دادن pH نمونه ها و ثابت نگه داشتن مقدار نانو کاتالیست و غلظت اولیه دیازینون، مقدار بهینه pH برابر ۵ به دست آمد. سپس با ثابت نگه داشتن pH نمونه ها، کارایی سایر پارامترها بر روی حذف دیازینون مورد بررسی قرار گرفت. حذف سونو کاتالیستی دیازینون در داخل راکتور اولتراسونیک انجام شد. قبل از شروع فرآیند، برای رسیدن به تعادل جذب-واجذب، محلول شامل دیازینون و نانو کامپوزیت به مدت ۳۰ دقیقه در اتاق تاریک قرار گرفتند. سپس دستگاه اولتراسونیک برای انجام روش سونو کاتالیستی روشن شد. نمونه برداری در فواصل زمانی مشخص به مدت ۶۰ دقیقه و جداسازی نانو کاتالیست از نمونه ها توسط دستگاه سانتریفیوژ (Sigma-301، آلمان) با ۴۰۰۰ rpm به مدت ۳ دقیقه انجام شد. سپس اندازه گیری باقیمانده دیازینون توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (UV/VIS, DR 5000) در طول موج ۲۹۵ nm بر اساس کتاب روش های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب صورت گرفت (۳۲). هم چنین مطالعات سینتیکی و محاسبات انرژی الکتریکی (E_{EO}) برای تخمین بهره وری اقتصادی سیستم انجام شد. تمامی معادلات مربوط به محاسبات سینتیک واکنش، مدل لانگمویر-هینشلوود، انرژی الکتریکی و پارامترهای

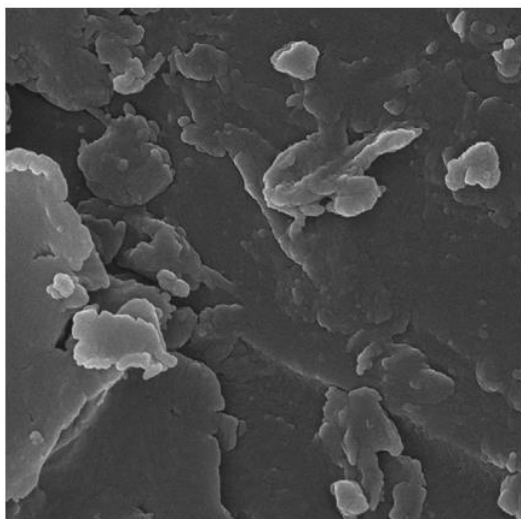
مربوطه در جدول شماره ۲ نشان داده شده است (۳۳). علاوه بر این، در شرایط بهینه، آزمایش قابلیت استفاده مجدد نانو کامپوزیت، به دام اندازهای رادیکال و تاثیر فرایندهای مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت و کارایی نانو کامپوزیت اکسید روی-پلی اتیلن ترفتالات در حضور تابش اولتراسونیک برای حذف دیازینون از آب آشامیدنی مورد مطالعه قرار گرفت. برای تعیین مواد واسطه تشکیل شده در شرایط بهینه با استفاده از دستگاه GC-MS ابتدا نمونه ها با روش استخراج مایع-مایع برای تزریق به دستگاه کروماتوگراف گازی با اسپکترومتر جرمی آماده گردید. به این صورت که ۲ mL حلال هگزان به ۵ mL نمونه موجود در لوله آزمایش اضافه شد و توسط ورتکس به مدت ۵ دقیقه مخلوط شد. پس از ساکن شدن لوله به مدت ۱۵ دقیقه، ۱۰ μ L نمونه از حلال برداشته و به دستگاه کروماتوگراف گازی مدل (Agilent Technologies 7890A) و با مدل دمایی (حد نهایی دمای ستون ۲۸۰ °C، دمای دتکتور ۲۷۰ °C، دمای انژکتور ۲۵۰ °C، دمای اولیه کوره ۵۰ °C، دمای نهایی کوره ۲۸۰ °C، شیب دمایی کوره (۱۵ °C/min) تزریق و سنجش گردید و در نهایت محصولات جانبی مطابق با دایره المعارف دستگاه مشخص شدند.

جدول شماره ۲: معادلات مورد استفاده در مطالعات سینتیکی و انرژی مصرفی

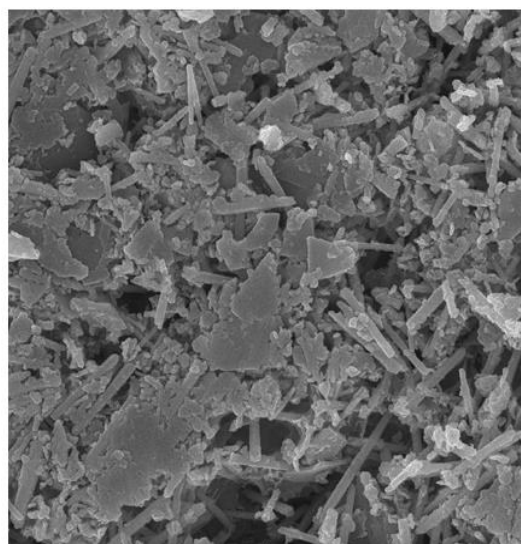
پارامترها و واحدهای آنها	انرژی مصرفی	مدل های سینتیکی
C_0 (mg/L)		درجه ی صفر $C_0 - C_t = K_0 t$
C_t (mg/L)		درجه ی یک $\ln(\frac{C_0}{C_t}) = K_{obs} t$
K_0 (mol/L.min)	$E_{EO} = \frac{38.4 \times P}{V \times K_{obs}}$	درجه ی دو $\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = K_2 t$
K_{obs} (1/min)		
K_2 (L/mol.min)		
K_c (mg/L.min)		لانگمویر-هینشلوود $E_{EO} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log(C_0/C_t)}$
K_e (mg)		
P (kW)		$-\frac{d[C]}{dt} = \frac{K_c K_e [C]}{1 + K_e [C]} = K_{obs} [C]$
V (L)		
E_{EO} (kWh/m ³)		$\frac{1}{K_{obs}} = \frac{1}{K_c K_e} + \frac{[C]_0}{K_c}$

یافته ها

مشخصات نانو کامپوزیت اکسید روی-پلی اتیلن ترفتالات پس از سنتز نانو کامپوزیت، آنالیز پراش اشعه ی

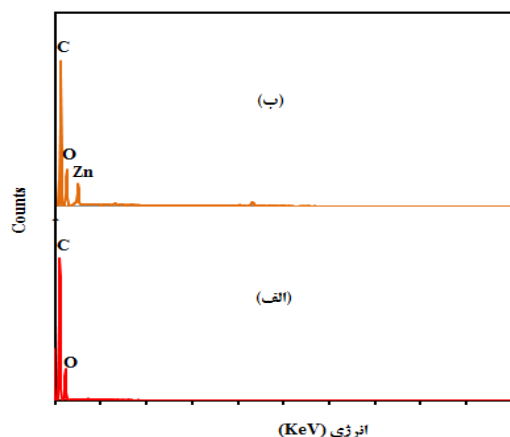


(الف)



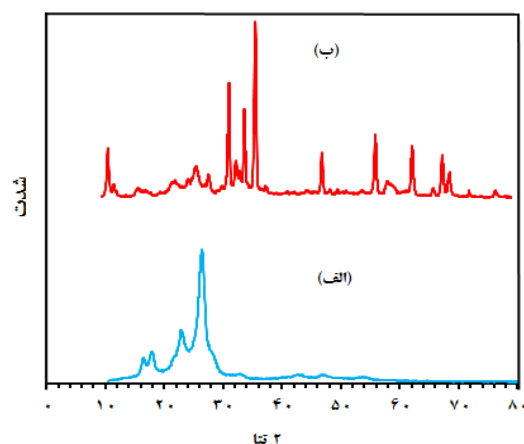
(ب)

تصویر شماره ۱: تصویر SEM از نمونه‌ها (الف): پلی‌اتیلن ترفتالات (ب): نانوذرات اکسیدروی پوشش داده بر روی پلی‌اتیلن ترفتالات

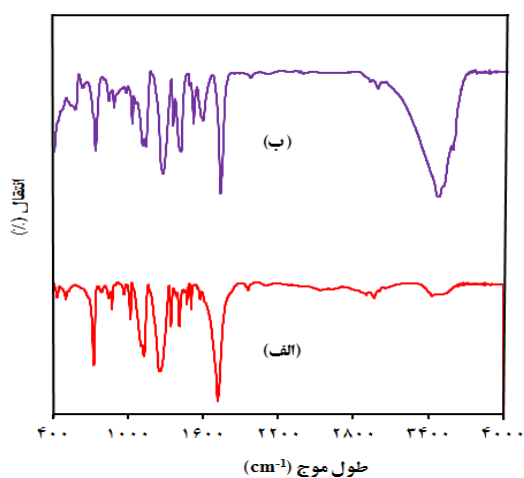


نمودار شماره ۳: تصویر EDX از نمونه‌ها (الف): پلی‌اتیلن ترفتالات (ب): نانوذرات اکسیدروی پوشش داده بر روی پلی‌اتیلن ترفتالات

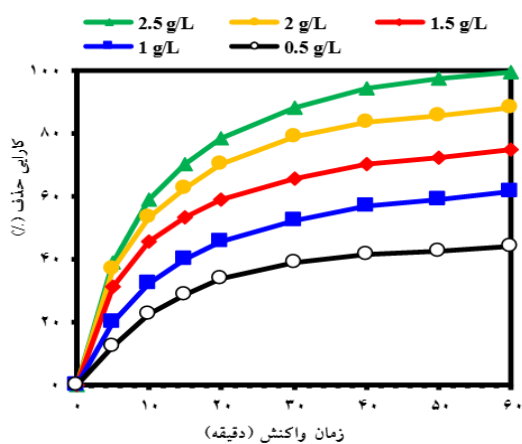
ایکس (XRD) برای تعیین ساختار کریستالی و اندازه‌ی نانو ذرات (نمودار شماره ۱)، آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه‌ی مادون قرمز (FT-IR) برای تعیین گروه‌های عاملی بر سطح نانو ذرات (نمودار شماره ۲)، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای تعیین شکل و اندازه‌ی نانو ذرات (تصویر شماره ۱)، آنالیز پراش انرژی اشعه‌ی ایکس (EDX) برای تعیین عناصر موجود در مواد سنتز شده (تصویر شماره ۳)، و آنالیز pH نقطه‌ی ایزوالکتریک (pH_{pzc}) برای بررسی مشخصات بار سطحی نانو ذرات با روندی که در مطالعه‌ی فرخی و همکاران ذکر شده انجام شد (۳۴).



نمودار شماره ۱: تصویر XRD از نمونه‌ها (الف): پلی‌اتیلن ترفتالات (ب): نانوذرات اکسیدروی پوشش داده بر روی پلی‌اتیلن ترفتالات



نمودار شماره ۲: تصویر FT-IR از نمونه‌ها (الف): پلی‌اتیلن ترفتالات (ب): نانوذرات اکسیدروی پوشش داده بر روی پلی‌اتیلن ترفتالات



نمودار شماره ۵: تأثیر مقدار اولیه نانوکامپوزیت بر کارایی حذف سونوکاتالیستی دیازینون (غلظت اولیه دیازینون برابر با 20 mg/L ، pH اولیه برابر با ۵)

تأثیر غلظت اولیه دیازینون

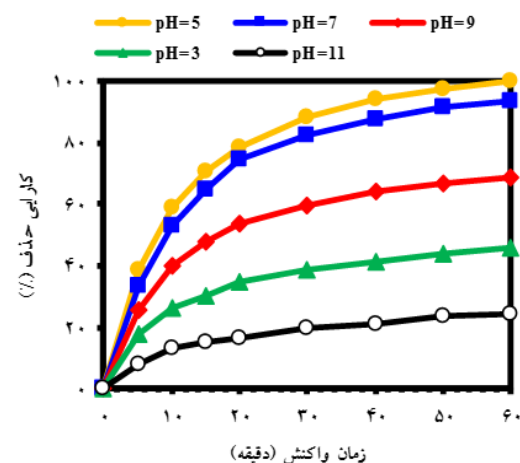
تأثیر غلظت اولیه دیازینون بر کارایی حذف آن در سیستم مورد مطالعه، با تغییر در غلظت اولیه دیازینون برابر با $(5-50 \text{ mg/L})$ در شرایط ثابت مقدار اولیه نانوکاتالیست برابر با $2/5 \text{ g/L}$ و pH اولیه برابر با ۵، در زمان‌های تماس مختلف بررسی شد. نتایج حاصله در نمودار شماره ۶، نشان داده شده است. همان طور که در این نمودار مشاهده می‌گردد، با افزایش غلظت اولیه دیازینون از 5 mg/L تا 50 mg/L پس از ۶۰ دقیقه، کارایی حذف به ترتیب از ۱۰۰ به $40/15$ درصد کاهش یافت. در ادامه آزمایشات برای بررسی کارایی حذف دیازینون در غلظت برابر با 20 mg/L با کارایی حذف $99/81$ درصد انجام شد. پارامترهای سینتیکی درجه‌ی صفر، یک و دو برای حذف سونوکاتالیستی دیازینون، در غلظت‌های اولیه متفاوت دیازینون در جدول شماره ۳ نشان داده شده است.

تأثیر غلظت اولیه ی پراکسید هیدروژن

انتخاب مقدار بهینه‌ی پراکسید هیدروژن، به دلیل افزایش عملکرد سونوکاتالیستی، دارای اهمیت است. نتایج حاصل از تأثیر غلظت اولیه پراکسید هیدروژن بر کارایی حذف دیازینون در شرایط بهینه، در نمودار شماره ۷، نشان داده شده است. همان طور که مشاهده

تأثیر pH اولیه

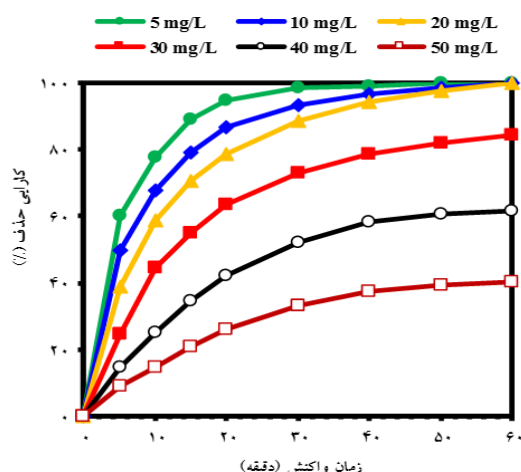
به منظور بررسی تأثیر pH اولیه بر کارایی حذف دیازینون محلول‌هایی با pH های مختلف (۱۱-۳) تهیه شد. پارامترهای دیگر شامل غلظت اولیه دیازینون، برابر با 20 mg/L و مقدار اولیه نانوکاتالیست، برابر با $2/5 \text{ g/L}$ ثابت در نظر گرفته شد و در زمان‌های مختلف، نمونه برداری انجام شد. نتایج حاصل از تأثیر این پارامتر در نمودار شماره ۴، نشان داده شده است. همان طور که از نمودار مشاهده می‌گردد، pH بهینه برای حذف دیازینون برابر با ۵ تعیین گردید.



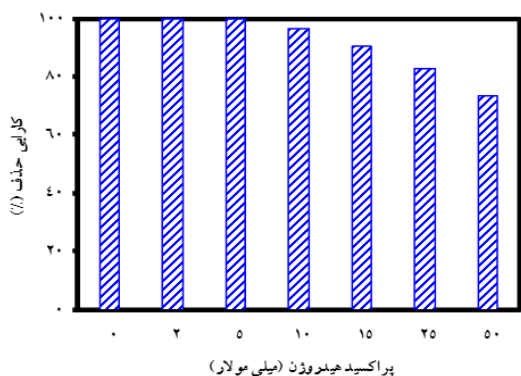
نمودار شماره ۴: تأثیر pH اولیه بر کارایی حذف سونوکاتالیستی دیازینون (غلظت اولیه دیازینون برابر با 20 mg/L ، مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با $2/5 \text{ g/L}$)

تأثیر مقدار اولیه نانوکامپوزیت

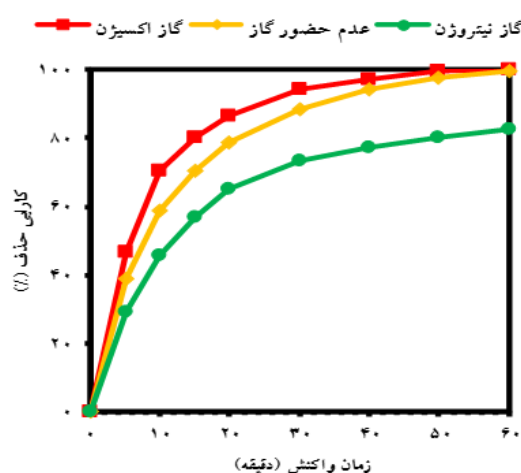
تأثیر مقدار اولیه نانوکامپوزیت بر کارایی حذف دیازینون در سیستم مورد مطالعه، با تغییر در مقدار اولیه نانوکامپوزیت در محدوده $(0/5-2/5 \text{ g/L})$ و ثابت در نظر گرفتن غلظت اولیه دیازینون برابر با 20 mg/L و pH اولیه برابر با ۵ در زمان‌های تماس مختلف، بررسی شد. نتایج حاصل از تأثیر این پارامتر در نمودار شماره ۵، نشان داده شده است. با توجه به این نمودار، مشاهده می‌گردد که بیش‌ترین کارایی حذف برای دیازینون در $2/5 \text{ g/L}$ با کارایی $99/81$ درصد، به دست آمده است.



نمودار شماره ۶: تأثیر غلظت اولیه‌ی دیازینون بر کارایی حذف سونوکاتالیستی آن (مقدار اولیه‌ی نانو کامپوزیت برابر با ۲/۵ g/L، pH اولیه برابر با ۵)



نمودار شماره ۷: تأثیر حضور هیدروژن پراکسید بر کارایی حذف سونوکاتالیستی دیازینون (غلظت اولیه‌ی دیازینون برابر با ۲۰ mg/L، مقدار اولیه‌ی نانو کامپوزیت برابر با ۲/۵ g/L و pH اولیه برابر با ۵)



نمودار شماره ۸: تأثیر گاز اکسیژن و نیتروژن بر کارایی حذف سونوکاتالیستی دیازینون (غلظت اولیه‌ی دیازینون برابر با ۲۰ mg/L، مقدار اولیه‌ی نانو کامپوزیت برابر با ۲/۵ g/L و pH اولیه برابر با ۵)

می‌گردد، با افزودن پراکسید هیدروژن تا ۵ mM کارایی حذف دیازینون افزایش می‌یابد و به‌طور کامل حذف می‌گردد، اما با افزایش پراکسید هیدروژن به بیش‌تر از ۵ mM کارایی حذف به‌طور قابل‌توجهی کاهش یافت.

تأثیر گاز اکسیژن و نیتروژن

تأثیر گازهای مختلف بر کارایی حذف دیازینون در شرایط بهینه و نرخ جریان گاز اکسیژن و نیتروژن برابر با ۲ L/min بررسی شد. با توجه به نمودار شماره ۸ کارایی حذف دیازینون در شرایط محیطی، با افزایش زمان تماس تا ۶۰ دقیقه، به ۹۹/۸۱ درصد افزایش یافت، در حالی که دیازینون در حضور گاز اکسیژن به‌طور کامل حذف شد ولی در حضور گاز نیتروژن کارایی به ۸۲/۵۷ درصد کاهش یافت.

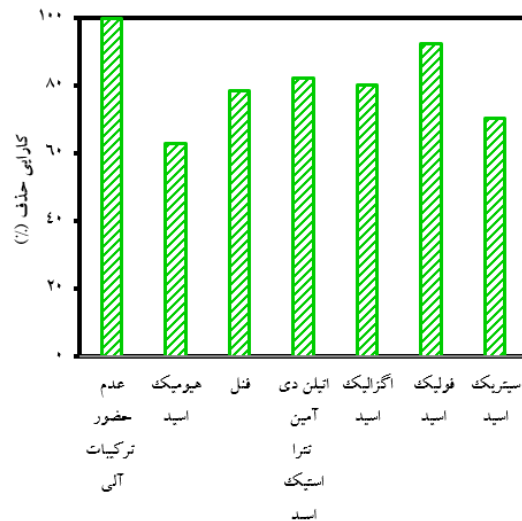
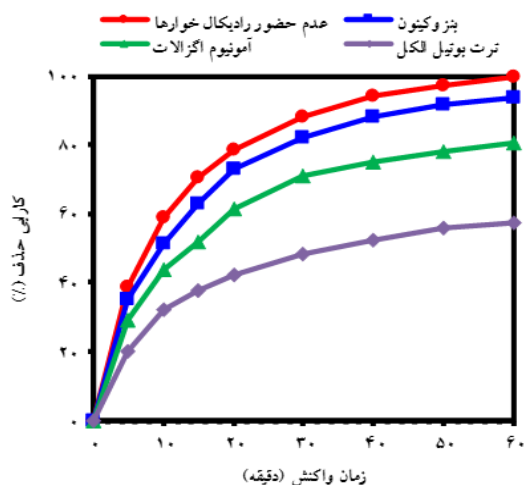
تأثیر ترکیبات آلی مختلف

برای بررسی تأثیر ترکیبات آلی مختلف بر کارایی حذف دیازینون، آزمایشات در حضور ترکیبات آلی مختلف با غلظت برابر با ۲۰ mg/L در شرایط بهینه انجام شد. نتایج حاصله در نمودار شماره ۹، نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد، کارایی حذف سونوکاتالیستی دیازینون در شرایط عدم حضور ترکیبات آلی (۹۹/۸۱ درصد)، در حضور هیومیک اسید (۶۲/۷۳ درصد)، فنل (۷۸/۴۱ درصد)، اتیلن دی آمین تتراستیک اسید (۸۲/۳۲ درصد)، اگرالیک اسید (۸۰/۱۲ درصد)، فولیک اسید (۹۲/۲۱ درصد) و سیتریک اسید (۷۰/۱۱ درصد) بود.

جدول شماره ۳: پارامترهای سینتیکی در حذف سونوکاتالیستی دیازینون در غلظت‌های اولیه‌ی متفاوت (مقدار اولیه‌ی نانو کاتالیست برابر با ۲/۵ g/L و pH اولیه برابر با ۵)

غلظت		درجه صفر		درجه یک		درجه دو	
R ²	K ₀ (L.mol ⁻¹ .min ⁻¹)	E ₀₀ (KJ.mol ⁻¹)	R ²	K ₀₁ (min ⁻¹)	E ₀₁ (KJ.mol ⁻¹)	R ²	K ₀₂ (min ⁻¹)
۰/۸۴۸۷	۰/۶۳۳	۱۸۱/۰۷۳	۰/۹۸۵	۸/۱۳۰۱	۰/۱۲۳	۰/۴۹۶۶	۰/۵۵۴
۰/۷۳۳۷	۰/۱۴۲۷	۲۶۵/۷۷۶	۰/۹۹۱۸	۱۱/۹۳۳	۰/۰۸۲۸	۰/۶۲۱۶	۰/۱۲۳۱
۰/۴۴۸۵	۰/۲۷۵۱	۲۴۸/۰۱۸	۰/۹۳۳۴	۱۱/۱۳۶	۰/۰۸۹۸	۰/۷۲۹۳	۰/۲۶۹۶
۰/۹۹۹	۰/۰۰۳۱	۷۳۲/۶۲۲	۰/۹۴۶	۳۲/۸۹۵	۰/۰۳۰۴	۰/۷۸۶۲	۰/۳۶۷۱
۰/۹۶۶۶	۰/۰۰۰۷	۱۳۷۵/۸۱	۰/۹۲۳۹	۶۱/۷۲۸	۰/۰۱۶۲	۰/۸۵۶۷	۰/۳۸۹۵
۰/۹۴۱۹	۰/۰۰۰۲	۲۵۹۹/۷۷	۰/۹۱۵۲	۱۱۶/۲۸	۰/۰۰۸۶	۰/۸۸۰۷	۰/۳۲۵

اولتراسونیک بر کارایی حذف دیازینون در شرایط بهینه در زمان‌های مختلف بررسی شد. نتایج حاصله در نمودار شماره ۱۱ نشان داده شده است. همان طور که در این نمودار مشاهده می‌گردد، کارایی حذف برای دیازینون به ترتیب برابر با ۳/۸۳، ۶/۱۳، ۸/۰۵، ۲۳/۱۸، ۵۳/۸۳، ۸۰/۶۵، ۹۹/۸۱ درصد بود. به طور کلی، اکسیدروی-پلی اتیلن ترفتالات/ امواج اولتراسونیک برای حذف دیازینون دارای بیشترین کارایی بود.



نمودار شماره ۹: تأثیر ترکیبات آلی مختلف بر کارایی حذف سونوکاتالیستی دیازینون (غلظت اولیه ترکیبات آلی و دیازینون برابر با ۲۰ mg/L، مقدار اولیه نانو کامپوزیت برابر با ۲/۵ g/L و pH اولیه برابر با ۵)

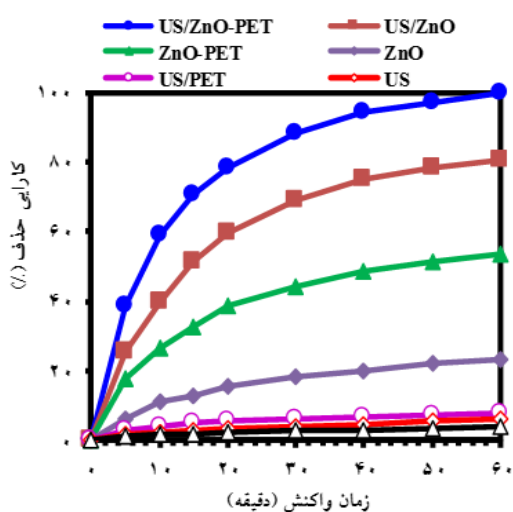
بررسی تأثیر انواع دام اندازه‌های رادیکال

برای بررسی تأثیر انواع به دام اندازه‌های رادیکال بر کارایی حذف دیازینون در سیستم مورد مطالعه، آزمایشات در حضور بنزوکینون (BQ)، آمونیوم اگزالات (AO)، تری بوتیل الکل (TBA)، به ترتیب به عنوان به دام اندازه سوپراکسید ($O_2^{\cdot-}$)، حفزه (h^+) و هیدروکسیل (OH)، در شرایط بهینه انجام شد و نتایج کارایی حذف در نمودار شماره ۱۰، نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌گردد، در حالت عدم حضور به دام اندازه‌ها، کارایی حذف دیازینون برابر با ۹۹/۸۱ درصد بود، اما در حضور بنزوکینون، آمونیوم اگزالات و تری بوتیل الکل به ترتیب به ۹۴/۰۶، ۸۰/۶۵ و ۵۷/۶۶ درصد کاهش یافت.

مقایسه‌ی تأثیر فرآیندهای مختلف

در مطالعه‌ی حاضر، قابلیت فرآیندهای مختلف شامل، پلی اتیلن ترفتالات، امواج اولتراسونیک، پلی اتیلن ترفتالات/ امواج اولتراسونیک، اکسیدروی، اکسید روی-پلی اتیلن ترفتالات، اکسیدروی/ امواج اولتراسونیک و اکسیدروی-پلی اتیلن ترفتالات/ امواج

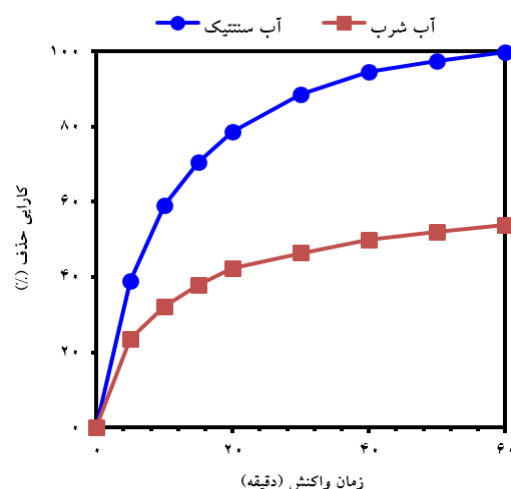
نمودار شماره ۱۰: تأثیر رادیکال خوارها بر کارایی حذف سونوکاتالیستی دیازینون (غلظت اولیه دیازینون برابر با ۲۰ mg/L، مقدار اولیه نانو کامپوزیت برابر با ۲/۵ g/L و pH اولیه برابر با ۵)



نمودار شماره ۱۱: تأثیر فرآیندهای مختلف بر کارایی حذف سونوکاتالیستی دیازینون (غلظت اولیه دیازینون برابر با ۲۰ mg/L، مقدار اولیه نانو کامپوزیت برابر با ۲/۵ g/L و pH اولیه برابر با ۵)

حذف دیازینون از نمونه‌ی آب شرب

برای ارزیابی کارایی نانوکاتالیست اکسیدروی-پلی اتیلن ترفتالات در حضور امواج اولتراسونیک در حذف دیازینون از نمونه‌ی آب شرب، از آب آشامیدنی سیستم توزیع شهر رشت، نمونه گرفته شد و سپس به‌طور جداگانه ۲۰ mg/L دیازینون و ۲/۵ g/L نانوکاتالیست به نمونه‌ی آب اضافه شد و در زمان‌های تماس مختلف، بررسی شد. به‌طور کلی مشخصات آب شرب نمونه‌برداری شده در مطالعه قبلی نشان داده شده است (۳۵). نتایج کارایی حذف در نمودار شماره ۱۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در این نمودار مشاهده می‌شود، کارایی حذف دیازینون در نمونه‌ی آب آشامیدنی در مقایسه با نمونه‌ی سنتتیک کاهش یافت و کارایی حذف، پس از ۶۰ دقیقه در نمونه‌های آب آشامیدنی برابر با ۵۳/۸۳ درصد بود.



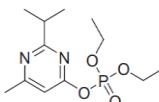
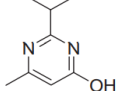
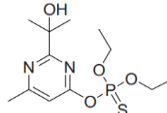
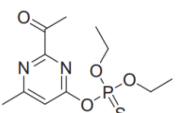
نمودار شماره ۱۲: تأثیر آب شرب بر کارایی حذف سونوکاتالیستی دیازینون (غلظت اولیه‌ی دیازینون برابر با ۲۰ mg/L، مقدار اولیه‌ی نانوکامپوزیت برابر با ۲/۵ g/L)

بررسی مواد واسطه تشکیل شده در شرایط بهینه با استفاده از دستگاه GC-MS

برای تعیین مواد واسطه تشکیل شده در شرایط بهینه با استفاده از دستگاه GC-MS در شرایط ثابت غلظت دیازینون برابر با ۲۰ mg/L، pH اولیه برابر با ۵ و غلظت

نانوکاتالیست برابر با ۲/۵ g/L و زمان تماس برابر با ۶۰ دقیقه در فرآیند حذف سونوکاتالیستی دیازینون توسط نانوکامپوزیت اکسیدروی-پلی اتیلن ترفتالات نمونه‌برداری شد، سپس نانوکامپوزیت از نمونه‌ها جداسازی شد، و نمونه‌ها برای تعیین مواد واسطه تشکیل شده در شرایط بهینه با استفاده از دستگاه GC-MS آنالیز گردید و در نهایت محصولات جانبی مطابق با دایره المعارف دستگاه مشخص شدند (جدول شماره ۴).

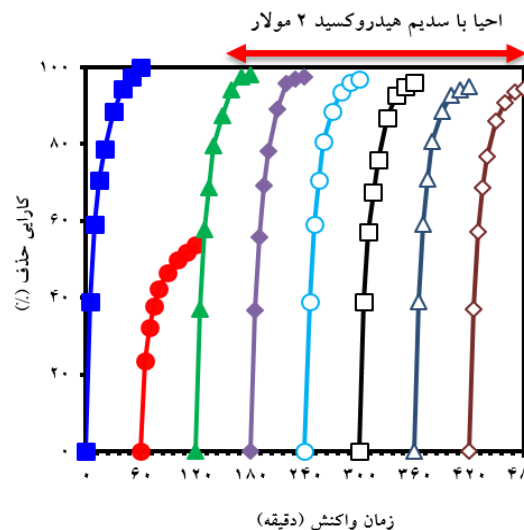
جدول شماره ۴: مواد واسطه تشکیل شده در شرایط بهینه با استفاده از دستگاه GC-MS در حذف سونوکاتالیستی دیازینون (غلظت اولیه‌ی دیازینون برابر با ۲۰ mg/L، مقدار اولیه‌ی نانوکامپوزیت برابر با ۲/۵ g/L، pH اولیه برابر با ۵)

نام ترکیب	ساخار مولکولی	جرم مولی (g mol ⁻¹)
دیازوکسون		۲۸۸
۲-ایزوپروپیل-۶-متیل-۴-یریمیدینول (IMP)		۱۵۲
هیدروکسی دیازینون		۳۲۰
دیازینون متیل کتون		۳۰۴

بررسی کارایی نانوکامپوزیت بازیافت شده

برای بررسی کارایی نانوکامپوزیت بازیافت شده برای استفاده‌ی مجدد از آن در فرآیندهای سونوکاتالیستی، نانوکاتالیست‌های جمع‌آوری شده از آزمایشات قبلی فقط با آب مقطر احیا شد و سپس آزمایشات مربوطه، در شرایط بهینه انجام گردید، همان‌طور که در نمودار شماره ۱۳ قابل مشاهده است در طی احیاء نانوکامپوزیت با آب مقطر برای آزمایش‌های سونوکاتالیستی دیازینون کارایی حذف سونوکاتالیستی کاهش یافت و در مرحله بعد با احیا دیازینون با سدیم هیدروکسید ۲ مولار در هر

مرحله کارایی حذف سونو کاتالیستی، با تغییر بسیار اندک حفظ شد. نتایج نشان داد که نانو کاتالیست بازیافت شده، قابلیت استفاده‌ی مجدد (بعد از ۶ مرحله) را برای حذف دیازینون را دارد.



نمودار شماره ۱۳: کارایی نانو کامپوزیت بازیافت شده بر حذف سونو کاتالیستی دیازینون (غلظت اولیه‌ی دیازینون برابر با ۲۰ mg/L، مقدار اولیه‌ی نانو کامپوزیت برابر با ۲/۵ g/L، pH اولیه برابر با ۵)

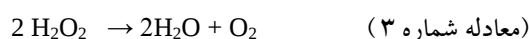
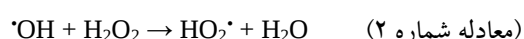
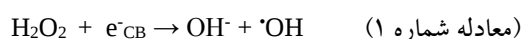
بحث

پراش اشعه X (XRD) پرکاربردترین تکنیک برای تعیین ساختار کریستالی و اندازه‌ی نانو ذرات استفاده می‌شود. پیک‌های پراش اصلی اکسید روی به‌عنوان مقادیر ۲-تا به ترتیب در ۳۱/۹۶، ۳۴/۶۸ و ۳۶/۴۸ درجه قرار دارند که مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲) و (۱۰۱) بود. این قله‌ها ساختار شش ضلعی و رتزیست نانو ذرات اکسید روی را تایید می‌کند (۳۶). همچنین ساختار کریستالی پلی اتیلن ترفتالات با پیک‌های غالب در صفحات (۰۱۱)، (۰۱۰)، (۱۱۰) و (۱۰۰) تایید شد (۳۷). علاوه بر این پیک‌های مربوط به اکسیدروی و پلی اتیلن ترفتالات در نانو کامپوزیت اکسیدروی-پلی اتیلن ترفتالات مشاهده شده است که نشان دهنده رشد موثر نانو ذرات اکسیدروی بر روی پلی اتیلن ترفتالات است. با توجه به فرمول Debye-Scherrer، میانگین

اندازه‌های اکسیدروی و نانو کامپوزیت اکسیدروی-پلی اتیلن ترفتالات به ترتیب ۱۹/۸۶ و ۲۰/۸۱ نانومتر به دست آمد. طبق نمودار شماره ۲-الف، طیف FT-IR دارای چند پیک جذب غالب در باندهای مختلف برای پلی اتیلن ترفتالات بود، که باند قرار گرفته در cm^{-1} ۷۲۶/۷۳ به گروه‌های استر قطبی و برهم کنش حلقه‌های بنزن (ارتعاش = حلقه بنزن C-H خارج از صفحه)، نسبت داده می‌شود. باندهای قرار گرفته در cm^{-1} ۱۱۲۷/۷۰ و cm^{-1} ۱۲۵۳/۴۷ با ارتعاش گروه استر مرتبط هستند. باند جذب در cm^{-1} ۱۷۱۷/۲۷ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=O استرهای اشباع شده است و در cm^{-1} ۲۹۶۸/۴۹، جذب مربوط به ارتعاشات پیوند C-H و باند در cm^{-1} ۳۴۳۰/۹۳ به گروه O-H تعلق دارد (۳۸). در پیک‌های جذب نانو ذرات اکسیدروی، باند واقع در cm^{-1} ۴۵۸/۸۹ به ارتعاش کششی نانو ذرات اکسیدروی نسبت داده می‌شود. هنگام تهیه اکسیدروی برای آنالیز FT-IR در هوای آزاد، رطوبت جذب شده باعث ایجاد حالت ارتعاش خمشی H-O-H می‌شود که باند مربوطه در cm^{-1} ۱۶۰۸/۹۰ نشان داده شده است (۳۹). علاوه بر این، باند قرار گرفته در cm^{-1} ۳۵۰۰/۲۴ مربوط به گروه‌های OH⁻ در نانو ذرات اکسید روی است (۴۰). به علاوه، در نمودار شماره ۲-ب باندهای مربوط به گروه‌های عاملی پلی اتیلن ترفتالات و اکسیدروی در نانو کامپوزیت اکسید روی-پلی اتیلن ترفتالات قابل مشاهده است که تثبیت نانو ذرات اکسیدروی بر روی پلی اتیلن ترفتالات را تایید می‌کند. آنالیز SEM ساختار میله‌ای نانو کامپوزیت اکسیدروی-پلی اتیلن ترفتالات تثبیت نانو ذرات اکسید روی بر روی پلی اتیلن ترفتالات را نشان می‌دهد. براساس آنالیز EDX، درصد وزن کربن (۵۴/۹۶ درصد) و اکسیژن (۴۵/۰۴ درصد) را در پلی اتیلن ترفتالات، درصد اکسیژن (۴۲/۷۲ درصد) و روی (۵۷/۲۸ درصد) را در اکسید روی و درصد کربن (۵۱/۴۸ درصد)، اکسیژن (۴۴/۴۱ درصد) و روی (۴/۱۱ درصد) را در نانو کامپوزیت اکسید روی-پلی اتیلن ترفتالات نشان

می‌دهد. بنابراین حضور تنها عناصر کربن، اکسیژن و روی در آنالیز نشان‌دهنده خلوص نانو کامپوزیت تولید شده است (۳۰). نتایج حاصل از تاثیر pH نشان می‌دهد که نانو کامپوزیت در شرایط اسیدی و بازی کارایی خوبی ندارد. یک علت اصلی برای این تاثیر، خوردگی نانو کامپوزیت اکسید روی-پلی اتیلن ترفتالات در شرایط اسیدی و بازی است. در pH پایین‌تر از pH نقطه صفر (نقطه ایزوالکتریک) که ۶/۷۶ محاسبه گردید، سطح نانو کامپوزیت دارای بار مثبت و دیازینون دارای بار منفی می‌شود. بنابراین با ایجاد نیروی جذب الکترواستاتیکی بین سطح نانو کامپوزیت و دیازینون بالاترین کارایی حذف دیازینون در pH ۵ رخ می‌دهد (۴۱، ۴۲). نتایج حاصل از تأثیر مقدار اولیه نانو کامپوزیت نشان می‌دهد که، کارایی حذف با افزایش مقدار اولیه نانو کامپوزیت افزایش یافت، که این امر به علت افزایش تعداد نقاط فعال موجود بر روی نانو کامپوزیت و هم‌چنین افزایش فعالیت کاتالیزوری ایجاد شده در سیستم سونوکاتالیستی، که منجر به افزایش تعداد رادیکال‌های فعال می‌شود، رخ می‌دهد (۴۳، ۴۴). نتایج تاثیر تغییرات غلظت اولیه دیازینون نشان‌دهنده این است که، کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه دیازینون از ۵ mg/L به ۵۰ کاهش می‌یابد. علت کاهش کارایی، جذب آلاینده‌ها بر سطح نانو کامپوزیت و محدود شدن جایگاه‌های فعال بر سطح نانو کامپوزیت است، به‌طوری که باعث کاهش تولید رادیکال‌های آزاد برای حذف دیازینون می‌شوند (۴۵، ۴۶). براساس نتایج حاصله از محاسبه مدل‌های سینتیکی، فرآیند سونوکاتالیستی حذف دیازینون توسط اکسید روی-پلی اتیلن ترفتالات، با مدل سینتیکی درجه‌ی اول تطابق بیش تری دارد. با افزایش غلظت اولیه‌ی رنگ، از ۵ mg/L به ۵۰، ضریب ثابت سینتیکی درجه‌ی یک از 0.123 min^{-1} به 0.0086 ، کاهش و مقدار انرژی مصرفی از $181.073 \text{ kWh.m}^{-3}$ به 2589.77 افزایش یافت. مقدار ثابت سینتیکی سطح واکنش (K_C) و ثابت جذب لانگمویر (K_{DZ}) براساس

معادله‌ی لانگمویر-هینشلوود، با رسم K_{obs}^{-1} در برابر غلظت اولیه‌ی دیازینون، به‌ترتیب برابر با 0.488 و 0.189 L.mg^{-1} به‌دست آمد. هم‌چنین میزان انرژی مصرفی، در فرآیند اکسید روی-پلی اتیلن ترفتالات/امواج اولتراسونیک ($213/42 \text{ kWh.m}^{-3}$) کم‌تر از فرآیندهای اکسید روی/امواج اولتراسونیک ($813/07 \text{ kWh.m}^{-3}$)، پلی اتیلن ترفتالات/امواج اولتراسونیک ($15921/27 \text{ kWh.m}^{-3}$)، و امواج اولتراسونیک ($21110/54 \text{ kWh.m}^{-3}$) بود. نتایج حاصل از تاثیر غلظت اولیه پراکسید هیدروژن بر روی کارایی حذف دیازینون نشان می‌دهد که با افزایش غلظت اولیه پراکسید هیدروژن از ۲ تا ۵ mmol/L افزایش یافت. دلیل افزایش کارایی حذف، افزایش واکنش بین پراکسید هیدروژن و الکترون‌ها در باندهای نانو کامپوزیت است. بر طبق معادله شماره ۱ پراکسید هیدروژن به‌طور موثری از ترکیب مجدد حفره-الکترون جلوگیری می‌کند. هم‌چنین با توجه به این که پراکسید هیدروژن نسبت به اکسیژن محلول پذیرنده الکترون بهتری است، بنابراین به عنوان پذیرنده خوب الکترون در واکنش‌های سونوکاتالیستی عمل می‌کند. اما با افزایش غلظت پراکسید هیدروژن به بالاتر از ۵ mmol/L در فرایند سونوکاتالیستی کارایی حذف کاهش یافت. کاهش در کارایی حذف را می‌توان به این صورت توضیح داد که در غلظت‌های بالا پراکسید هیدروژن با رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده ترکیب می‌شود (معادله شماره ۲) و موجب کاهش کارایی حذف دیازینون می‌شود، به علاوه دلیل دیگر این کاهش در کارایی حذف می‌تواند تجزیه خود به خودی پراکسید هیدروژن به آب و اکسیژن باشد (معادله شماره ۳) (۴۷، ۴۸).



کارایی حذف دیازینون در حضور گاز اکسیژن افزایش و در حضور گاز نیتروژن کاهش یافت. اکسیژن

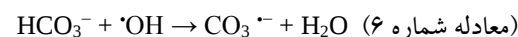
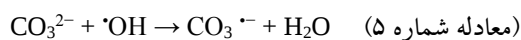
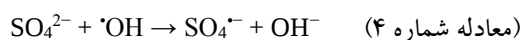
محلول می تواند از طریق واکنش با الکترون های برانگیخته در باند هدایت نانوکامپوزیت به رادیکال سوپراکسید تبدیل شود. دلیل دیگر افزایش کارایی حذف در حضور گاز اکسیژن افزایش اثر اسکاوندجری الکترون است. هم چنین الکترون های تولید شده در باند هادی ممکن است به طور موثری با اکسیژن محلول واکنش دهد، که باعث ممانعت از ترکیب مجدد بین حفره مثبت و الکترون می شود. گاز نیتروژن نیز با کاهش تولید رادیکال سوپراکسید باعث کاهش کارایی حذف دیازینون گردید (۴۹). کارایی حذف سونو کاتالیستی دیازینون در حضور ترکیبات آلی مختلف کاهش یافت. از آن جا که جایگاه های فعال نانوکامپوزیت با مواد آلی پر می شود، مکان های کمتری برای ترکیب هدف در دسترس باقی می ماند و تداخلی بین مولکول های آلی جذب شده و مولکول های آلاینده اتفاق می افتد. ساختار ترکیبات آلی شامل مولکول های آلی آلیفاتیک و آروماتیک است که می تواند مکان های فعال بر سطح نانوکامپوزیت را اشغال کند. بنابراین به دلیل رقابت بین مولکول ها و جلوگیری از تولید رادیکال های فعال، روند تخریب کندی اتفاق افتاد (۵۰، ۵۱). مشابه به مطالعه حاضر، Zhang و همکاران در سال ۲۰۱۹ گزارش دادند که کارایی حذف دیازینون در حضور ترکیبات اتیلن دی آمین تترا استیک اسید و اگزالات، کاهش یافت (۵۲). در بررسی تاثیر به دام اندازهای رادیکالی بر دیازینون مشاهده شد

که بیشترین اثر کاهشی بر کارایی حذف دیازینون را به دام انداز ترت بوتیل الکل داشته است که نشان می دهد فعال ترین رادیکال در حذف دیازینون رادیکال هیدروکسیل بوده است (۵۳). این کاهش می تواند از طریق اشغال نقاط فعال کاتالیست توسط رادیکال خوارها باشد (۵۴). بر طبق نمودار شماره ۱۱، مشاهده می گردد که فرایند نانوکامپوزیت اکسیدروی- پلی اتیلن ترفتالات/ امواج اولتراسونیک کارایی بالاتری در حذف دیازینون نسبت به فرایندهای دیگر دارد. بنابراین امواج اولتراسونیک به تنهایی نمی توانند آلاینده ها را حذف کند. اما با افزودن سونو کاتالیست، از طریق تشکیل هسته و افزایش کاویتاسیون و تولید رادیکال های مسئول و در نتیجه، پدیده سونولومینسانس، کارایی حذف آلاینده ها افزایش یافت (۵۵). حذف سونو کاتالیستی دیازینون با نانوکامپوزیت اکسیدروی- پلی اتیلن ترفتالات با سایر مطالعات مقایسه شده است که خلاصه ای از نتایج در جدول شماره ۵، مشاهده می شود. با توجه به نمودار شماره ۱۲، نمونه ی آب شرب کارایی حذف کمتری در تخریب سونو کاتالیستی دیازینون در مقایسه با آب مقطر را داشت که علت آن وجود مداخله کننده هایی مانند سولفات، کلراید، کربنات، بی کربنات، نیترات و نیتريت است که مکان های فعال بر سطح نانوکامپوزیت اکسیدروی- پلی اتیلن ترفتالات را پر کرده و از تولید رادیکال های فعال جلوگیری می کند و در نتیجه کاتالیست

جدول شماره ۵: مقایسه حذف دیازینون در مطالعه حاضر با سایر مطالعات

فرآیند	pH	مقدار کاتالیست (g/L)	غلظت دیازینون (mg/L)	قدرت	زمان تماس (دقیقه)	کارایی (درصد)	k_{obs} (min ⁻¹)	R ²	منبع
US/Ni-doped ZnO	۵	۱	۱۵	فرکانس: ۲۷ kHz	۱۵	۸۲/۲۹	-	-	(۵۶)
ZnO/Fe ₃ O ₄	۷	۱	۱۰	تور فرابنفش	۹۰	۹۹/۳	-	-	(۵۷)
Solar/N doped TiO ₂	۷	۲/۵	۱۰	لامپ زنون (۳۵۰ W)	۱۸۰	۸۵	-	۰/۹۵	(۵۸)
WO ₃ -doped ZnO	۷	۱۰	۲۰	تور فرابنفش	۱۲۰	۸۹	-	-	(۵۹)
Fe-TiO ₂ /Bent-Fe	۵/۶	۰/۵	۲۵	تور مرئی (۳۶ W)	-	۵۸/۳	-	-	(۶۰)
UV/MgO	۷	۰/۱	۵	تور فرابنفش	۱۲۰	۹۹/۴۶	-	-	(۶۱)
UV/Iron doped TiO ₂	۵/۵	۰/۴	۳۰	تور فرابنفش (۱۵ W)	۱۰۰	۷۶	-	-	(۴۱)
UV/ZnO- Scallop Shell	۷	۰/۵	۲۰	۱۲۵ W	۱۲۰	۹۸/۹۲	۰/۰۳۴۳	۰/۹۸۷	(۱۳)
UV/WO ₃	۷	۰/۵	۲۰	۱۲۵ W	۱۲۰	۹۹/۸۸	۰/۰۵۷	۰/۹۸۹۲	(۶۲)
UV/ZnO-TiO ₂	۷	۰/۵	۲۰	۱۲۵ W	۱۲۰	۹۶/۹۹	۰/۰۱۵۸	۰/۹۶۰۷	(۶۳)
β-Cyclodextrin /AGE /thermosensitive polymer /Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	۶	۰/۰۱	۱۰۰	-	۶۰	>۹۷	-	۱	(۶۴)
US/ZnO-PET	۵	۲/۵	۲۰	فرکانس: ۲۷ kHz	۶۰	۹۹/۸۱	۰/۰۸۹۸	۰/۹۳۳۴	مطالعه حاضر

را برای حذف آلاینده غیر فعال می‌کنند (معادلات شماره ۴ تا ۶) (۶۶،۶۵،۴۲).



به‌طور کلی، تجزیه سونوکاتالیستی آلاینده می‌تواند برخی از مواد واسطه را تولید کند. گاهی اوقات، سمیت این مواد واسطه قوی‌تر از آلاینده‌های اصلی است. بنابراین، تجزیه و تحلیل مواد واسطه تولید شده ضروری است. در این مطالعه، مواد واسطه دیازینون توسط نانوکامپوزیت اکسیدروی-پلی‌اتیلن ترفتالات تحت شرایط آزمایشگاهی بهینه پس از ۶۰ دقیقه تابش امواج مافوق صوت با استفاده از GC-MS مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت. براساس تجزیه و تحلیل GC-MS، ترکیبات اصلی در مسیر تخریب سونوکاتالیستی دیازینون شامل دیازوکسون، ۲-ایزوپروپیل-۶-متیل-۴-پیریمیدینول (IMP)، هیدروکسی دیازینون و دیازینون متیل کتون هستند، که شکل ساختاری این ترکیبات در جدول شماره ۴ قابل مشاهده است. در ابتدای واکنش سونوکاتالیستی از طریق اکسیداسیون باند P=S به باند P=O از طریق رادیکال‌های آزاد، دیازینون به دیازوکسان تبدیل می‌شود. سپس از طریق واکنش‌های هیدرولیز دیازینون و دیازوکسان از طریق شکستن باند P-O (گروه‌های پیریمیدین) IMP تولید می‌شود. هم‌چنین واکنش‌های هیدروکسیل‌دار کردن در فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به منظور حذف دیازینون ضروری است و از طریق حمله هیدروکسیل (OH) به گروه عاملی (ایزوپروپیل) منجر به تشکیل هیدروکسی دیازینون می‌شود. سپس، ترکیب دیازینون متیل کتون از اکسیداسیون بیش‌تر هیدروکسی دیازینون حاصل می‌شود. در نهایت از تجزیه مولکول‌های دیازینون آب (H₂O) و کربن‌دی‌اکسید (CO₂) تولید می‌شود. بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت استفاده از نانوکامپوزیت اکسید روی-

پلی‌اتیلن ترفتالات موجب تولید محصولات بی‌خطر در مسیر حذف سونوکاتالیستی دیازینون می‌شود (۶۷،۵۲،۵). قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست‌ها در پایان واکنش یک پارامتر مهم است. همان‌طور که مشاهده گردید، کارایی حذف سونوکاتالیستی دیازینون توسط نانوکامپوزیت بازیافت شده پس از هر بار تکرار در شرایط بهینه، تغییر بسیار اندکی با کارایی حذف در مرحله‌ی اول داشت. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که نانوذرات اکسید روی پوشش داده شده بر روی پلی‌اتیلن ترفتالات، قابلیت استفاده‌ی مجدد برای حذف دیازینون را از محیط‌های آبی دارد.

در این تحقیق از نانوکامپوزیت اکسید روی-پلی‌اتیلن ترفتالات در حضور امواج مافوق صوت در حذف دیازینون از محیط‌های آبی استفاده گردید. نانوکامپوزیت اکسید روی-پودر پلی‌اتیلن ترفتالات با روش هم‌رسوبی سنتز شد. آنالیز SEM، FT-IR، XRD و EDX ساختار نانوکامپوزیت را تأیید کرد. بیش‌ترین کارایی حذف در pH برابر با ۵ مشاهده گردید. کارایی حذف با افزایش غلظت اولیه دیازینون کاهش یافت و کارایی حذف از سینتیک درجه یک پیروی کرد. با افزایش غلظت اولیه‌ی رنگ، از ۵ mg/L به ۵۰، ضریب ثابت سینتیکی درجه‌ی یک از ۰/۱۲۳ min⁻¹ به ۰/۰۰۸۶، کاهش و مقدار انرژی مصرفی از ۱۸۱/۰۷۳ kWh.m⁻³ به ۲۵۸۹/۷۷ افزایش یافت. کارایی حذف دیازینون با افزایش تأثیر غلظت اولیه پراکسید هیدروژن از ۲ تا ۵mM افزایش و سپس کاهش یافت. استفاده از گاز اکسیژن فعالیت سونوکاتالیستی بالاتری را برای حذف دیازینون نسبت به شرایط محیطی نشان می‌دهد. به‌طور کلی کارایی حذف رنگ برابر با سیکل اول بعد از زمان تماس ۶۰ دقیقه بعد از سیکل ششم مشاهده گردید. در مجموع نتایج حاصل از انجام آزمایشات مشخص ساخت که می‌توان از فرآیند مورد مطالعه به‌عنوان یک روش موثر با قابلیت بازیابی کاتالیست به صورت ثقل و استفاده مجدد و کاهش

انرژی مصرفی در جهت حذف دیازینون از محیط‌های آبی استفاده کرد.

سپاسگزاری

مقاله حاضر حاصل از پایان نامه دانشجویی کارشناسی

ارشد مهسا پور رحمتی - شیراز با کد کمیته اخلاق IR.GUMS. REC.1401.125 است. نویسندگان از معاونت تحقیقات و فناوری و مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست دانشگاه علوم پزشکی گیلان (GUMS)، رشت، ایران، بابت تمامی حمایت‌ها بابت این کار تشکر می‌کنند.

References

- Ghanbari F, Kiani Sadr M, Kouckakian M, Melhosseini Darani K. Diazinon Residues in Rice and Associated Health Risks for Human; A Case Study in Rasht, Iran. *Journal of Advances in Environmental Health Research* 2021; 9(2): 169-166 (Persian).
- Dehghan S, Shakeri A, Tahergoorabi M, Dadban Shahamat Y. Synthesis of Zinc Oxide/Reduced Graphene Oxide Nanocatalyst and Its Efficiency in Photocatalytic Degradation of Paraquat Herbicide. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2021; 31(201): 39-58 (Persian).
- Khodadadi M, Samadi MT, Rahmani AR, Maleki R, Allahresani A, Shahidi R. Determination of Organophosphorous and Carbamate Pesticides Residue in Drinking Water Resources of Hamadan in 2007. *IJHE* 2010; 2(4): 250-257 (Persian).
- Paneru S, Kumar D. CeO₂ and PEDOT: PSS modified conducting paper for organophosphate pesticide detection. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2024: 1-11.
- Wang C, Shih Y. Degradation and detoxification of diazinon by sono-Fenton and sono-Fenton-like processes. *Sep Purif Technol* 2015; 140: 6-12.
- Balela MDL, Vega GZD, Suyat YYA. Malathion Detection Using Molecularly-Imprinted Polymer Quartz Crystal Microbalance Sensor. *Applied Mechanics and Materials* 2024; 918(4): 147-154.
- Rasoulifard MH, Akrami M, Eskandarian MR. Degradation of organophosphorus pesticide diazinon using activated persulfate: Optimization of operational parameters and comparative study by Taguchi's method. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2015; 57: 77-90.
- Zarei S, Ghafouri H, Vahdatiraad L, Moghaddam VA, Sohrabi T, Heidari B. Using heat shock protein (HSP) inducers as an approach to increase the viability of sterlet (*Pisces; Acipenseridae; Acipenser ruthenus*) cells against environmental diazinon toxicity. *J Hazard Mater* 2024; 465: 133194.
- Dianati Tilaki R, yazdani charati J, bavandi S. Efficiency of Modified Zeolite with Cationic Surfactant Hexadecyltrimethylammonium Bromide in Removal of Diazinon from Aqueous Solutions. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2020; 29(182): 50-61 (Persian).
- Júnior FER, Fernandes FA. Degradation of diazinon by dielectric barrier discharge plasma. *J Environ Chem Eng* 2024; 12(1): 111539.
- Rodrigues FE, Fernandes FA. Diazinon degradation in water applying glow discharge plasma technology. *Braz J Chem Eng* 2024: 1-13.
- Bazrafshan E, Mohammadi L, Balarak D, Keikhaei S, Mahvi AH. Optimization of diazinon removal from aqueous environments by electrocoagulation process using response

- surface methodology. J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(138): 118-130 (Persian).
13. Shirzad-Siboni M, Khataee A, Vahid B, Joo SW. Synthesis, characterization and immobilization of ZnO nanosheets on scallop shell for photocatalytic degradation of an insecticide. Science of Advanced Materials 2015; 7(4): 806-814.
 14. Pandis PK, Kalogirou C, Kanellou E, Vaitis C, Savvidou MG, Sourkouni G, et al. Key points of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment: A mini review. ChemEngineering 2022; 6(1): 8.
 15. Mahbub P, Duke M. Scalability of advanced oxidation processes (AOPs) in industrial applications: A review. J Environ Manage 2023; 345: 118861.
 16. Camargo-Perea AL, Rubio-Clemente A, Peñuela GA. Use of ultrasound as an advanced oxidation process for the degradation of emerging pollutants in water. Water 2020; 12(4): 1068.
 17. Meroni D, Djellabi R, Ashokkumar M, Bianchi CL, Boffito DC. Sonoprocessing: From concepts to large-scale reactors. Chem Rev 2021; 122(3): 3219-3258.
 18. Li Z, Dong J, Zhang H, Zhang Y, Wang H, Cui X, et al. Sonochemical catalysis as a unique strategy for the fabrication of nano-/micro-structured inorganics. Nanoscale Adv 2021; 3(1): 41-72.
 19. Kamani H, Nasser S, Nabizadeh R, Khoobi M, Ashrafi D, Bazrafshan E, et al. Sonocatalytic oxidation of reactive blue 29 by N-doped TiO₂ from aqueous solution. J Mazandaran Univ Med Sci 2018; 28(166): 157-169 (Persian).
 20. Krishna S, Sathishkumar P, Pugazhenthiran N, Guesh K, Mangalaraja R, Kumaran S, et al. Heterogeneous sonocatalytic activation of peroxomonosulphate in the presence of CoFe₂O₄/TiO₂ nanocatalysts for the degradation of Acid Blue 113 in an aqueous environment. J Environ Chem Eng 2020; 8(5): 104024.
 21. Ghodke S, Sonawane S, Gaikwad R, Mohite K. TiO₂/Nanoclay nanocomposite for phenol degradation in sonophotocatalytic reactor. The Canadian Journal of Chemical Engineering 2012; 90(5): 1153-1159.
 22. Pang YL, Abdullah AZ, Bhatia S. Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater. Desalination 2011; 277(1-3): 1-14.
 23. Li X-q, Elliott DW, Zhang W-x. Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. Crit Rev Solid State Mater 2006; 31(4): 111-122.
 24. 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.
 25. Vinitha V, Preeyanghaa M, Vinesh V, Dhanalakshmi R, Neppolian B, Sivamurugan V. Two is better than one: Catalytic, sensing and optical applications of doped zinc oxide nanostructures. Emergent Materials 2021; 4(2): 1093-124.
 26. Gholami M, Farzadkia M, Zandsalimi Y, Sadeghi S, Abouee Mehrizi E. Efficacy of Cr-doped ZnO nanoparticles in removal of reactive black 5 dye from aqueous solutions in presence of solar radiation. J Mazandaran Univ Med Sci 2016; 26(141): 59-69 (Persian).
 27. Yu J, Yu X. Hydrothermal synthesis and photocatalytic activity of zinc oxide hollow

- spheres. *Environ Sci Technol* 2008; 42(13): 4902-4907.
28. Aslani H, Pashmtab P, Shaghaghi A, Mohammadpoorasl A, Taghipour H, Zarei M. Tendencies towards bottled drinking water consumption: Challenges ahead of polyethylene terephthalate (PET) waste management. *Health Promot Perspect* 2021; 11(1): 60-68.
 29. Evode N, Qamar SA, Bilal M, Barceló D, Iqbal HM. Plastic waste and its management strategies for environmental sustainability. *Case Stud Chem Environ Eng* 2021; 4: 100142.
 30. Yasin SA, Zeebaree SYS, Sharaf Zeebaree AY, Haji Zebari OI, Saeed IA. The Efficient Removal of Methylene Blue Dye Using CuO/PET Nanocomposite in Aqueous Solutions. *Catalysts* 2021; 11(2): 241.
 31. Mohagheghian A, Hooshmand Rad S, Ayagh K, Shirzad-Siboni M. Photocatalytic Removal of Acid Blue 113 Dye from Aqueous Solutions Using Zinc Oxide-Kaolin Nanocomposite under Visible Light Irradiation. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2022; 32(209): 146-162 (Persian).
 32. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th ed. Washington, DC: APHA;1999.
 33. 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.
 34. Farrokhi M, Hosseini S-C, Yang J-K, Shirzad-Siboni M. Application of ZnO-Fe₃O₄ nanocomposite on the removal of azo dye from aqueous solutions: kinetics and equilibrium studies. *Water Air Soil Pollut* 2014; 225: 1-12.
 35. Pourrahmati-Shiraz M, Mohagheghian A, Shirzad-Siboni M. Synthesis of ZnO immobilized on recycled polyethylene terephthalate for sonocatalytic removal of Cr (VI) from synthetic, drinking waters and electroplating wastewater. *J Environ Manage* 2022; 324: 116395.
 36. Premalatha N, Miranda LR. Surfactant modified ZnO-Bi₂O₃ nanocomposite for degradation of lambda-cyhalothrin pesticide in visible light: A study of reaction kinetics and intermediates. *J Environ Manage* 2019; 246: 259-266.
 37. Ali MK, Ibrahim K, Hamad OS, Eisa M, Faraj M, Azhari F. Deposited indium tin oxide (ITO) thin films by dc-magnetron sputtering on polyethylene terephthalate substrate (PET). *Rom J Phys* 2011; 56(5-6): 730-741.
 38. Silva E, Fedel M, Deflorian F, Cotting F, Lins V. Properties of post-consumer polyethylene terephthalate coating mechanically deposited on mild steels. *Coatings* 2019; 9(1): 28.
 39. Babu KS, Narayanan V. Hydrothermal synthesis of hydrated zinc oxide nanoparticles and its characterization. *Chem Sci Trans* 2013; 2(S1): S33-S36.
 40. Hong R, Li J, Chen L, Liu D, Li H, Zheng Y, et al. Synthesis, surface modification and photocatalytic property of ZnO nanoparticles. *Powder Technol* 2009; 189(3): 426-432.
 41. Tabasideh S, Maleki A, Shahmoradi B, Ghahremani E, McKay G. Sonophotocatalytic degradation of diazinon in aqueous solution using iron-doped TiO₂ nanoparticles. *Sep Purif Technol* 2017; 189: 186-192.
 42. Daneshvar N, Aber S, Dorraji MS, Khataee A, Rasoulifard M. Photocatalytic degradation of the insecticide diazinon in the presence of prepared nanocrystalline ZnO powders under irradiation of UV-C light. *Sep Purif Technol* 2007; 58(1): 91-98.

43. Guo R, Jiao T, Li R, Chen Y, Guo W, Zhang L, et al. Sandwiched Fe_3O_4 /carboxylate graphene oxide nanostructures constructed by layer-by-layer assembly for highly efficient and magnetically recyclable dye removal. *ACS Sustainable Chem Eng* 2018; 6(1): 1279-1288.
44. Jyothi K, Yesodharan S, Yesodharan E. Ultrasound (US), Ultraviolet light (UV) and combination(US+UV) assisted semiconductor catalysed degradation of organic pollutants in water: Oscillation in the concentration of hydrogen peroxide formed in situ. *Ultrason Sonochem* 2014; 21(5): 1787-1796.
45. Yang J-K, Lee S-M. Removal of Cr (VI) and humic acid by using TiO_2 photocatalysis. *Chemosphere* 2006; 63(10): 1677-1684.
46. Goel M, Hongqiang H, Mujumdar AS, Ray MB. Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds—a comparative study. *Water Res* 2004; 38(19): 4247-4261.
47. Daneshvar N, Rasoulifard MH, Khataee AR, Hosseinzadeh F. Removal of C.I. Acid Orange 7 from aqueous solution by UV irradiation in the presence of ZnO nanopowder. *J Hazard Mater* 2007; 143(1-2): 95-101.
48. Kazemizad L, Ghaffari Y, Kermani M, Farzadkia M, Hajizadeh A. Investigation of Photo-Fenton-Like Process Efficiency in Diazinon Pesti-cide Removal from Aqueous Solutions. *Journal of Safety, Environment, and Health Research* 2016; 1(1): 17-22.
49. Jonidi-Jafari A, Shirzad-Siboni M, Yang J-K, Naimi-Joubani M, Farrokhi M. Photocatalytic degradation of diazinon with illuminated ZnO– TiO_2 composite. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2015; 50: 100-107.
50. Adams WA, Impellitteri CA. The photocatalysis of N, N-diethyl-m-toluamide (DEET) using dispersions of Degussa P-25 TiO_2 particles. *J Photochem Photobiol A: Chem* 2009; 202(1): 28-32.
51. Hussien A. PANI/g- C_3N_4 /CeO₂ nanocomposite for photodegradation of diazinon in aqueous solution. *Middle East Journal of Applied Science & Technology* 2021; 4(1): 1-22.
52. Zhang H, Qiao J, Li G, Zhang M, Li S, Wang J, et al. Construction of coated Z-scheme Pd-BaZrO₃@ WO_3 composite with enhanced sonocatalytic activity for diazinon degradation in aqueous solution. *Sci Total Environ* 2019; 663: 97-109.
53. Khataee A, Saadi S, Safarpour M, Joo SW. Sonocatalytic performance of Er-doped ZnO for degradation of a textile dye. *Ultrason Sonochem* 2015; 27: 379-388.
54. Jorfi S, Kakavandi B, Motlagh HR, Ahmadi M, Jaafarzadeh N. A novel combination of oxidative degradation for benzotriazole removal using TiO_2 loaded on $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{O}_4$ @ C as an efficient activator of peroxymonosulfate. *Applied Catalysis B: Environmental* 2017; 219: 216-230.
55. Geng N, Chen W, Xu H, Ding M, Xie Z, Wang A. Removal of tetracycline hydrochloride by Z-scheme heterojunction sono-catalyst acting on ultrasound/ H_2O_2 system. *Process Saf Environ Prot* 2022; 165: 261-272 .
56. Naimi-Joubani M, Ayagh K, Tahergorabi M, Shirzad-Siboni M, Yang J-K. Design and modeling of diazinon degradation in hydrous matrix by Ni-doped ZnO nanorods under ultrasonic irradiation: process optimization using RSM (CCD), kinetic study, reaction pathway, mineralization, and toxicity assessment. *Environ Sci Pollut Res Int* 2023; 30(2): 3527-3548.
57. Kalantar S, Bemani A, Sayadi MH, Chamanehpour E. Visible light-driven

- ZnO/Fe₃O₄ magnetic nanoparticles for detoxification of diazinon: the photocatalytic optimization process with RSM-BBD model. *Environ Sci Pollut Res Int* 2023; 30(42): 95634-95647.
58. Salarian A-A, Hami Z, Mirzaei N, Mohseni SM, Asadi A, Bahrami H, et al. N-doped TiO₂ nanosheets for photocatalytic degradation and mineralization of diazinon under simulated solar irradiation: Optimization and modeling using a response surface methodology. *J Mol Liq* 2016; 220: 183-191.
 59. Maleki A, Moradi F, Shahmoradi B, Rezaee R, Lee S-M. The photocatalytic removal of diazinon from aqueous solutions using tungsten oxide doped zinc oxide nanoparticles immobilized on glass substrate. *J Mol Liq* 2020; 297: 111918.
 60. Phuong NM, Chu NC, Van Thuan D, Ha MN, Hanh NT, Viet HDT, et al. Novel removal of diazinon pesticide by adsorption and photocatalytic degradation of visible light-driven Fe-TiO₂/Bent-Fe photocatalyst. *Journal of Chemistry* 2019; 2019: 1-7.
 61. Ahmadifard T, Heydari R, Tarrahi MJ, Khorramabadi GS. Photocatalytic degradation of diazinon in aqueous solutions using immobilized MgO nanoparticles on concrete. *Int J Chem React Eng* 2019; 17(9): 20180154.
 62. Mohagheghian A, Karimi S-A, Yang J-K, Shirzad-Siboni M. Photocatalytic degradation of diazinon by illuminated WO₃ nanopowder. *Desalination and Water Treatment* 2016; 57(18): 8262-8269.
 63. 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.
 64. Tizro N, Moniri E, Saeb K, Ahmad Panahi H, Sobhanardakani S. Grafting β -Cyclodextrin/allyle glycidyl ether/thermosensitive containing polymer onto modified Fe₃O₄@ SiO₂ for adsorption of diazinon from aqueous solution. *J Environ Anal Chem* 2023; 103(1): 123-139.
 65. Shang J, Zong M, Yu Y, Kong X, Du Q, Liao Q. Removal of chromium (VI) from water using nanoscale zerovalent iron particles supported on herb-residue biochar. *J Environ Manage* 2017; 197: 331-337.
 66. Khan S, Han C, Sayed M, Sohail M, Jan S, Sultana S, et al. Exhaustive photocatalytic lindane degradation by combined simulated solar light-activated nanocrystalline TiO₂ and inorganic oxidants. *Catalysts* 2019; 9(5): 425.
 67. Malakootian M, Shahamat YD, Mahdizadeh H. Novel catalytic degradation of Diazinon with ozonation/mg-Al layered double hydroxides: optimization, modeling, and dispersive liquid-liquid microextraction. *J Environ Health Sci Eng* 2021; 19(2): 1299-1311.