

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

Samaneh Dehghan^{1,2*},

Alireza Shakeri³,

Mahsa Tahergoorabi⁴,

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/cm²), 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 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)

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

سمانه دهقان^{2,1}

علیرضا شاکری³

مهسا طاهر گورابی⁴

یوسف دادبان شهامت^{6,5}

چکیده

سابقه و هدف: پاراکوات سومین علوفه کش از لحاظ گستردگی مصرف در جهان است. این علوفه کش بتناسیل آسیب به غشای سلولی را از طریق پراکسید کردن لیبید به واسطه حمله رادیکال های آزاد دارد. در این پژوهش، فتوکاتالیست هتروژن اکسید روی/اکسید گرافن (ZG) برای اکسیداسیون آفت کش پاراکوات در محلول آبی و تحت نور فرابنفش مورد استفاده قرار گرفت.

مواد و روش‌ها: در این مطالعه تجربی، برای تعیین مشخصات کاتالیست سنتز شده آنالیزهای EDS, FE-SEM, BET, XRD, FTIR انجام شد. تاثیر پارامترهای بهره‌برداری شامل pH محلول، غلظت کاتالیست، درصد بارگذاری GO، غلظت پاراکوات و شدت نور فرابنفش بر تخریب پاراکوات در یک محیط ناپیوسته مطالعه شد. سنجش غلظت باقیمانده آفت کش و نوع و سمیت ترکیبات واسطه به ترتیب توسط آنالیز نمونه‌ها با دستگاه HPLC، GC-MS و آزمون سمیت توسط دافنیا ممکنا انجام شد. مطالعات مربوط به قابلیت استفاده مجدد کاتالیست و تاثیر عوامل بهداشت رادیکال و آنیون‌های معدنی نیز انجام گرفت.

یافته‌ها: در شرایط بهینه (pH=7)، بارگذاری کاتالیست=10 درصد، غلظت کاتالیست=5 گرم در لیتر، غلظت پاراکوات=10 میلی گرم در لیتر و شدت نور فرابنفش (220 mw/cm²)، نرخ تخریب و معدنی سازی به ترتیب 91/61 و 51 درصد در مدت زمان 120 دقیقه بود. آزمایشات مربوط به ترکیبات بهداشت 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 سنتیک برابر با 58/27 درصد بود. بر طبق نتایج تست سمیت زیستی، واحد سمیت در نمونه‌های حاوی آفت کش بعد از مدت زمان 96 ساعت، از 61/72 در نمونه‌های خام به 12/19 در نمونه‌های تصفیه شده کاهش یافت.

استنتاج: فرایند ZG/UV به عنوان بالا و فعالیت کاتالیستی عالی می‌تواند به طور موفقیت‌آمیزی برای تخریب آلانینده‌های آلی بهویژه آفت کش‌ها در فاضلاب استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: پاراکوات، کاتالیست، ZnO/rGO، تخریب فتوکاتالیستی

مقدمه

و جهش‌زایی، مساله بسیار مهمی محسوب می‌شود. آفت کش‌ها دسته‌ای از این ترکیبات آلی هستند که استفاده

آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی به ترکیبات شیمیابی آلی به دلیل اثراتی چون سمیت بالقوه، سرطان‌زاگی

E-mail:sdehghan2010@gmail.com

مولف مسئول: سمانه دهقان - ساری: دانشگاه علوم پزشکی مازندران، دانشکده بهداشت

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، 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 چوت اصلاحات: 1400/3/28 تاریخ تصویب: 1400/5/24

میکروبی در شرایط هوایی و بیهوایی 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 هیچ گونه تجزیه‌ای بر روی آن اتفاق نیفتاد. در آزمایشی دیگر، این آفت کش با غلظت 4/32 میلی گرم در لیتر در خاک لومی شنی انکوبه شده در شرایط هوایی در دمای 20 درجه سانتی گراد 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 آفت کش با ذرات خاک از نظر زیست محیطی در دسترس قرار گرفته و مشکل‌ساز شود. با این وجود، از آنجا که پاراکوات ترکیبی پایدار است، به طور 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 وزیرزمنی $1\text{ }\mu\text{g/l}$ - $2\text{ }\mu\text{g/l}$ و در آب‌های آشامیدنی بالای $5\text{ }\mu\text{g/l}$ 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) به ترتیب حداقل غلظت مجاز پاراکوات در آب آشامیدنی را $0/1\text{ }\mu\text{g/l}$ و $3\text{ }\mu\text{g/l}$ 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 ۱ سمیت (بالاترین رده در

گسترده و دفع آن‌ها به محیط توسط کشاورزان، موسسات و عموم مردم به عنوان منابع مصرف کنندگان این ترکیبات، سبب آلودگی محیط زیست شده است. آفت کش یک اصطلاح عمومی است که طیف گسترده‌ای از ترکیبات بیولوژیکی فعال، از جمله علف کش‌ها، قارچ کش‌ها و حشره‌کش‌ها را شامل می‌شود (1). به طور متوسط سالانه حدود 14000 تن سوموم کشاورزی در ایران مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این میان، علف کش‌ها بیشترین مقدار مصرف سوموم را شامل می‌شود (43 درصد) و بدنیال آن حشره‌کش‌ها و کنه‌کش‌ها (37 درصد) و قارچ کش‌ها (19 درصد) قرار می‌گیرند. علف کش‌های پاراکوات، گلایفوسیت و بوتاکلر و حشره‌کش‌های دیازینون و کلرپیریفوس، نیمی از کل سوموم وارد شده در کشور را تشکیل می‌دهند (2). پاراکوات یکی از متداول‌ترین علف کش‌های مورد استفاده در جهان می‌باشد. این ترکیب با نام شیمیایی ۱-۴ دی متیل-۴-بی‌پیریدیلیوم دی کلراید، علف کشی تماسی و غیرانتخابی از گروه بی‌پیریدیل‌ها است که برای کنترل علف‌های هرز خشکی‌زی و آبریزی 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 (3-5). 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).

mekanisim عملکرد این علف کش دhalt در فعالیت فوستتر بخش‌های سبز رنگ گیاه در اثر جذب سم توسط برگ‌ها می‌باشد که با افزایش شدت نور و رطوبت افزایش می‌باید. پاراکوات برای انسان‌ها و حیوانات سمی است و عملکرد آن به علت 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 بی‌حرکت است. این آفت کش، هیدرولیز نمی‌شود، در محلول‌های آبی تجزیه نوری نمی‌شود و به تخریب

فرایند با تولید رادیکال از مسیرهای مختلف شناخته می‌شود(14). 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 تخریب آلاینده‌ها و تبدیل آن‌ها به محصولات نهایی بی‌ضرر مثل دی اکسید کربن، آب و نمک می‌شوند. در بین ترکیبات نیمه‌رسانا، ZnO راندمان کاتالیستی قوی و قابلیت جذب بالای دارد و به عنوان یک فتوکاتالیست در حضور تابش UV، تولید گونه‌های اکسیژن فعال (ROS) را در سطح کاتالیست تسهیل می‌کند. به علاوه به علت 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 کوانتمومی بالا می‌باشد(15). اگرچه ترکیب مجدد سریع الکترون‌های برانگیخته در سطح نیمه‌رسانا توسط نور و حفرات تولید شده، سبب تضعیف فعالیت فتوکاتالیستی ZnO می‌شود، اما حضور ترکیباتی با ساختار نانو مثل نانولوله‌ها یا نانوفیرهای کربنی در ارتباط با فرایندهای فتوکاتالیستی به عنوان 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-حرفه و در نتیجه راندمان فرایند فتوکاتالیستی را افزایش می‌دهند(16,17). گرافن و بالاخص اکسید گرافن احیا شده (GO) نیز به علت تحرک بالای الکترون بر روی آن‌ها و طبیعت ارتقای صفحات آن‌ها، کاندیدهای خوبی برای کاربردهای فتوکاتالیستی می‌باشند(17-19). بعلاوه، این ترکیبات نیز همانند سایر

بین 4 رده سمیت) قرار می‌گیرد. پاراکوات از راه دهانی نسبتاً 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، انتقاد 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 به علت قابلیت تجزیه پایین آفت‌کش‌ها این روش‌ها چندان موثر نبوده‌اند(5). به علاوه فرایندهای تصفیه میکروبی بسیار آهسته هستند و به زمان انکوباسیون طولانی نیاز دارند(6). تکنولوژی غشا (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 تکیک‌های اکسیداسیون پیشرفت، 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 به طور موفقیت‌آمیزی برای اکسیداسیون بسیاری از آلاینده‌های آلی موجود در محیط‌های آبی استفاده می‌شود. این

در ابتدا $0/3$ گرم اکسید گرافن در 50 میلی لیتر 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 سانتی گراد 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.

سنتر نانو کاتالیست $(ZG) ZnO/rGO$ بر طبق روش Saleh و همکاران (2015) و با اندکی تغییرات به روش ترسیب حرارتی همزمان و به صورت زیر انجام شد: در ابتدا مقداری 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 میلی لیتر حاوی $6/975$ گرم نیترات رودی 6 آبه $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ به آهستگی به آن اضافه شد. مخلوط حاصل به مدت 2 ساعت در دمای محیط همزده شد. pH مخلوط با محلول هیدروکسید سدیم بین $8-9$ تنظیم شد و در همین محدوده نیز حفظ شد. دمای مخلوط در حالی که عمل رفلکس انجام می شد و مخلوط همزده می شد 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 350 جهت کلینینه شدن در کوره تحت خلاء در دمای 350 درجه سانتی گراد به مدت 4 ساعت قرار گرفت. نمونه های سنتر شده در حضور 5 , 10 و 20 درصد وزنی از rGO به ترتیب $ZG-1$, $ZG-2$ و $ZG-3$ نامگذاری شدند.

تعیین مشخصات نانو کاتالیست سنتر شده آنالیز FTIR برای تعیین گروه های عاملی بر روی

ترکیبات کربنی ترکیب مجدد حفره الکترون را کاهش و راندمان فرایند فتو کاتالیستی را افزایش می دهدن (13-15). هدف از این پژوهش، سنتر نانو کاتالیست اکسید روی / اکسید گرافن احیا شده و ارزیابی کارایی آن در تخریب فتو کاتالیستی آفت کش پاراکوات از محیط های آبی در حضور نور فرابنفش با در نظر گرفتن تاثیر متغیر هایی چون بارگذاری کاتالیست، غلظت کاتالیست، شدت نور فرابنفش، pH محلول و غلظت پاراکوات بر فرایند تخریب می باشد. در این مطالعه همچنین، ساختار کریستالی نانو کاتالیست سنتر شده، توسط آنالیز XRD، مساحت سطح ویژه و حجم و اندازه حفرات از طریق داده های BET، حاصل از جذب و واجدب نیتروژن توسط آنالیز BET، مورفولوژی سطحی و شکل ظاهری نانو کاتالیست توسط آنالیز FE-SEM و آنالیز عنصری اجزای نانو کاتالیست توسط آنالیز EDS تعیین گردید. برای تعیین گروه های 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 آفت کش پاراکوات با خلوص 98 درصد از شرکت گل سم گرگان (واقع در تهران) تهیه شد. اکسید گرافن از شرکت نانومواد ایرانیان (واقع در مشهد) خریداری شد. سایر مواد شیمیایی مصرفی همگی با درجه خلوص آنالیتیکال از شرکت فروشنده برنده سامچون (Samchun) در تهران خریداری شدند.

روش انجام کار

سنتر اکسید گرافن احیا شده (rGO) سنتر rGO با استفاده از روش Nipane و همکاران (2014) با اندکی تغییرات به صورت زیر انجام شد (20):

ظرف نمونه گیری منتقل می شد. در پایان، غلظت آلاینده باقیمانده در نمونه پس از فرایند فتوکاتالیستی، با تریتی (CECIL,CE 4100) HPLC (ستون C18، دبی = 1 میلی لیتر در دقیقه، فاز متحرک شامل بافر پاراکوات (بعنوان فاز A) شامل ترکیب 0/5 لیتر آب دیونیزه، 13/5 میلی لیتر اسیدفسفریک، 10/3 میلی لیتر دی متیل آمین و 3 گرم نمک سدیم هگزان سولفونیک اسید به متابول (بعنوان فاز B)، به صورت گرادیان (از زمان شروع به مدت 3 دقیقه A/B = 80/20، 18-20 دقیقه A/B = 0/100 و 0-3 دقیقه A/B = 257)، 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 می باشند.

آزمایشات انجام شده در شرایط بهینه در شرایط بهینه از فرایند حذف آفت کش پاراکوات در سیستم ZG/UV آزمایشات زیر انجام شد: در این پژوهش از عوامل مصرف کننده رادیکال شامل ترت بوتان، بنزوکوئینون، نیترات نقره و اتین دی آمین ترا استیک اسید دو سدیمی در غلظت برابر با 2 میلی مولار، جهت تعیین موثرترین رادیکال در فرایند تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات در فرایند ZG/UV استفاده شد. به طوری که 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 میران معدنی سازی آفت کش پاراکوات در فرایند ZG/UV، در زمان صفر تا 120 دقیقه و در

سطح کاتالیست توسط دستگاه Perkin Elmer Frontier XRD انجام شد. تعیین ساختار کریستالی مواد با آنالیز Cu-K α و توسط دستگاه Shimadzu 7000 diffractometer سطحی و ترکیب نانوکاتالیست سنتز شده با آنالیز FE-SEM مجهر به اسپکترومتر اشعه ایکس متفرق کننده Carl Zeiss SUPRA 55 (EDS) توسط دستگاه BET انجام شد. مساحت سطح ویژه کاتالیست بهوسیله روش اندازه گیری شد، این آنالیز با استفاده از جذب و اجذب Micromeritics ASAP 2020 نیتروژن توسط دستگاه 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 میلی لیتر انجام شد. در این پژوهش عملکرد فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت ZG برای تخریب آفت کش پاراکوات توسط 4 عدد لامپ UVA-LED برسی 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 سانتی متر و شدت نور فرابخش تابش شده در محدوده 60 تا 220 میلی وات در سانتی متر مریخ بوده است. سایر متغیرهای واکنش شامل (11.7, 3) pH بارگذاری rGO بر روی ZnO_{10, 5} در صد)، غلظت کاتالیست (0/1-1 گرم در لیتر) و غلظت آلاینده (0.5-10 میلی گرم در لیتر) بوده است. در هر مرحله تغییرات یک متغیر، در حالی که سایر متغیرها ثابت نگه داشته می شوند، بر فرایند تخریب فتوکاتالیستی پاراکوات بررسی شد. به این صورت که تحت دمای 150 درجه سلسیوس و سرعت همزنی ثابت (0.5 میلی لیتر با سرنگ از محلول موجود در راکتور که تحت فرایند فتوکاتالیستی قرار داشت برداشته شده و پس از عبور از فیلتر سرسرنگی 0/22 میکرون به

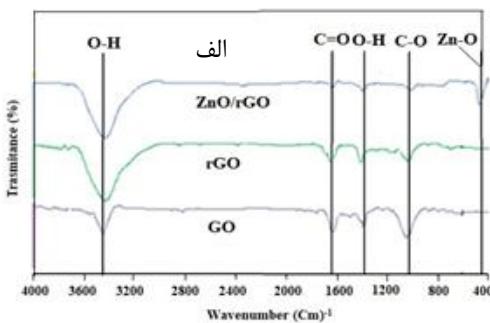
کشاورزی اطراف شهر ساری برداشت شد و بلافاصله به آزمایشگاه جهت آنالیز منتقل شد. در ادامه نمونه‌ها جهت شناسایی سموم کشاورزی موجود به دستگاه GC-MS تزریق شدند. نمونه‌های فاقد آفت‌کش مورد مطالعه حذف و نمونه‌های منتخب (حاوی پارکوات)، در سیستم ZG/UV تحت فرایند حذف قرار گرفته و سپس HPLC برای تعیین باقیمانده غلظت آلاینده به دستگاه تزریق شدند.

برای تعیین تغییرات سمیت پساب تصفیه شده، در صد مرگ و میر دافینا 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 دافینا مگنا وارد نرم‌افزار SPSS 25 شد. در ادامه، توسط رگرسیون پرسیت مورد آنالیز قرار گرفت و با توجه به نتایج حاصل، LC_{50} محاسبه شد. در نهایت با استفاده از رابطه زیر واحد سمیت (TU) Toxicity Unit (TU)

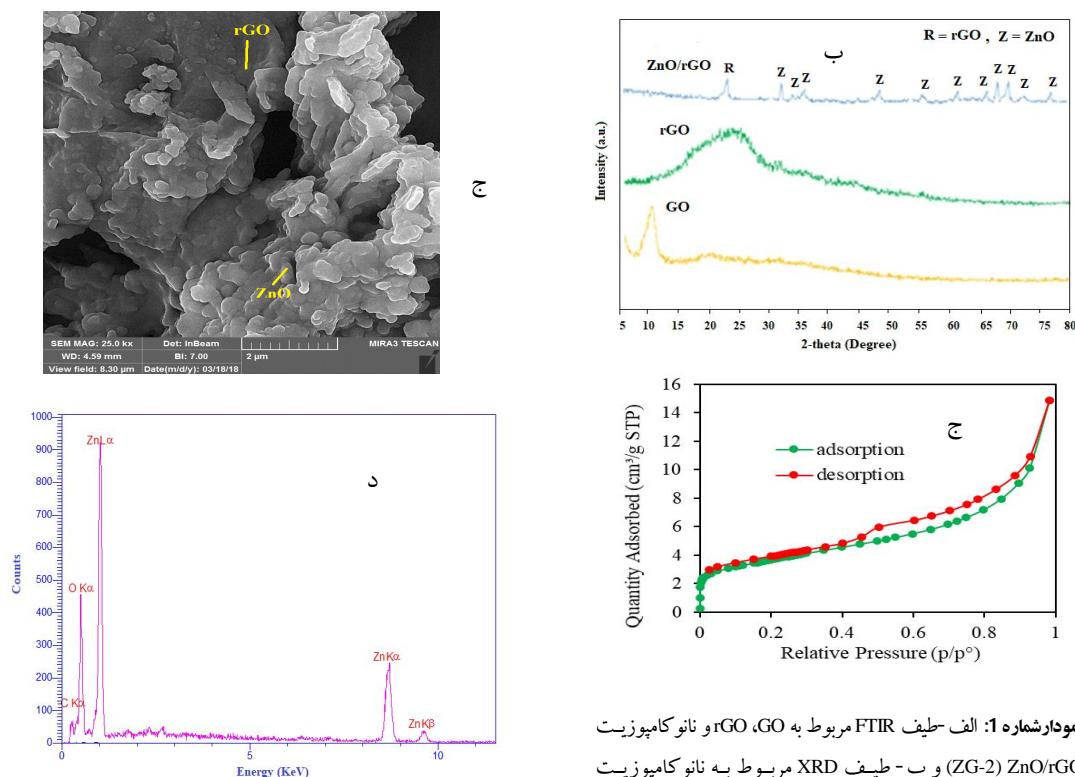
محاسبه شد:

$$TU = \frac{100}{LC_{50}}$$

تعیین مشخصات نانوکامپوزیت سنتز شده همان‌طوری که در روش کار نیز ذکر شد، برای تعیین مشخصات نانوکاتالیست سنتز شده، آنالیزهای BET، EDS، XRD، FTIR، FE-SEM بر روی کاتالیست انجام شد. نتایج آنالیزهای انجام شده بر روی نانوکاتالیست در نمودار شماره ۱، تصویر شماره و جدول شماره ۱ نشان داده شده است.



فاصله زمانی ۲۰ 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 فرایند ZG/UV برای تخریب آفت‌کش مورد مطالعه، شامل یکریبات سدیم، سولفات سدیم، کلرید سدیم، کربنات سدیم، نیترات سدیم و فسفات سدیم در غلظت‌های برابر با ۰/۱ مولار و در شرایط بهینه بررسی شد. به منظور تعیین میزان پایداری کاتالیست ZG، قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست در شرایط بهینه آزمایشات، برای ۵ 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 حجم ۱۰۰ میلی لیتر، توسط شیکر به مدت ۵ ساعت با سرعت ۲۵۰ 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 (۲۱). برای تعیین محصولات نهایی حاصل از تخریب پاراکوات در سیستم ZG/UV، یک نمونه در زمان ۱۲۰ دقیقه از راکتور فتوکاتالیستی برداشته شد و به روش استخراج مایع-مایع (Liquid-Liquid Extraction) در حضور حلal ان-هگزان (n-Hexane)، استخراج و به یک لوله آزمایش منتقل شد. در ادامه نمونه توسط شیکر لوله به مدت ۵ دقیقه با سرعت ۴۰۰ دور در دقیقه کاملاً مخلوط شد. پس از طی ۵ دقیقه زمان سکون، یک میکرولیتر نمونه از فاز حلal برداشته شد و به دستگاه GC-MS (Agilent 5975C) (جهت اندازه‌گیری محصولات نهایی تزریق شد (۲۳,۲۲)). 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



تصویر شماره ۱: آنالیز FE-SEM برای الف- rGO و ب- ZnO و ج- ZnO/rGO (ZG-2) د- طیف EDS برای نانو کامپوزیت ZnO/rGO (ZG-2) (ZG-2) به همراه آنالیز عنصری نانو کامپوزیت های سنتز شده (ZG-2)

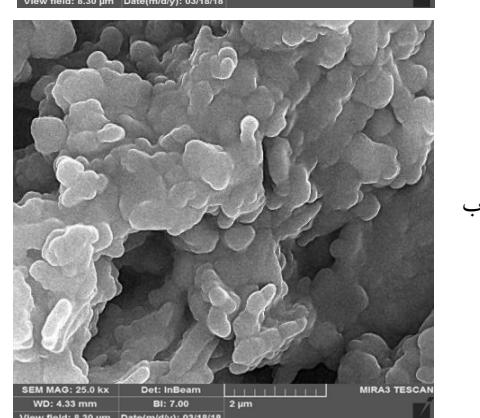
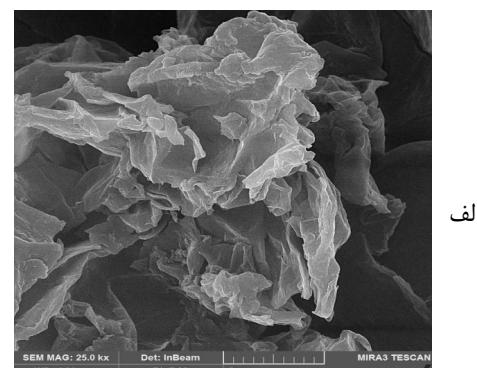
جدول شماره ۱: خصوصیات فیزیکی نانو کامپوزیت ZnO/rGO (ZG-2)

	اندازه حفره (Å)	حجم حفره (cm ³ g ⁻¹)	مساحت سطح (m ² g ⁻¹) BET	قطر (فیکامت) (nm)	نموده
41062	0.6527	186/23	64		rGO
12354	0.2331	85/51	953		(ZG-2) ZnO/rGO

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

تأثیر روند تغییرات بارگذاری rGO در محدوده ۵-۱۰ درصد وزنی بر تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات در فرایند ZG/UV در نمودار شماره ۲-الف نمایش داده شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش بارگذاری rGO، راندمان تخریب در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت، به طوری که وقتی بارگذاری از ۵ درصد به ۱۰ درصد و سپس به ۲۰ درصد وزنی افزایش یافت، به ترتیب راندمان تخریب طی مدت زمان ۱۲۰ دقیقه از 47/64 به 60/73 درصد افزایش و سپس به

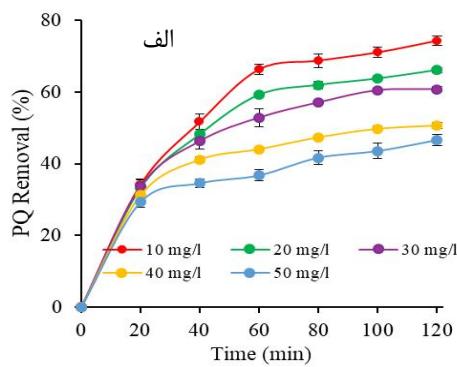
نمودار شماره ۱: الف- طیف FTIR مربوط به rGO و نانو کامپوزیت (ZG-2) ب- طیف XRD مربوط به نانو کامپوزیت (ZG-2) ZnO/rGO (ZG-2) ج- ایزوترم جذب و اجذب مربوط به نانو کامپوزیت (ZG-2) ZnO/rGO



تاثیر غلظت‌های مختلف کاتالیست ZG و پاراکوات بر تخریب این آفت‌کش در فرایند ZG/UV

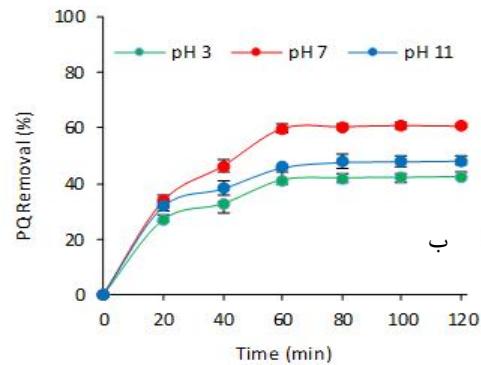
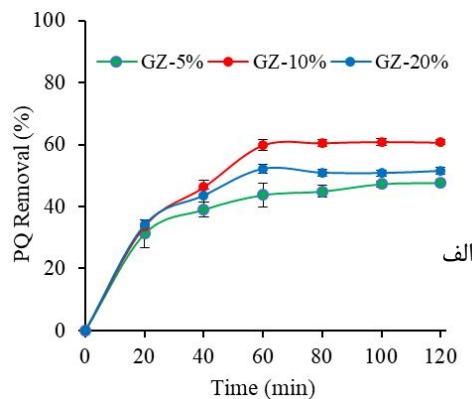
تاثیر غلظت اولیه کاتالیست ZG در محدوده ۰/۱-۱/۰ گرم در لیتر بر تخریب آفت‌کش پاراکوات در فرایند ZG/UV در نمودار شماره ۳-الف نمایش داده شده است. بر طبق تصویر، با افزایش غلظت اولیه کاتالیست، در ابتدا راندمان تخریب افزایش و بعد از آن کاهش یافت. به طوری که با افزایش غلظت اولیه کاتالیست از ۰/۰۵ به ۰/۰۱ گرم در لیتر و سپس با افزایش بیشتر آن تا ۱ گرم در لیتر، راندمان تخریب طی مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به ترتیب از ۴۱ درصد به ۶۱ درصد افزایش یافت و سپس به ۱۱/۵۱ درصد کاهش یافت. لذا غلظت کاتالیست برابر با ۰/۰۵ گرم در لیتر به عنوان غلظت بهینه کاتالیست در مراحل بعدی آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت.

رونده تغییرات غلظت‌های مختلف آفت‌کش پاراکوات در محدوده ۵۰-۱۰ میلی گرم در لیتر بر تخریب فتوکاتالیستی این آفت‌کش در فرآیند ZG/UV در نمودار شماره ۳-ب نشان داده شده است. بر طبق شکل، با افزایش غلظت اولیه، راندمان تخریب کاهش یافت، به طوری که وقتی غلظت اولیه پاراکوات از ۱۰ به ۵۰ میلی گرم در لیتر افزایش یافت، راندمان تخریب بعد از مدت زمان ۱۲۰ دقیقه از ۷۴/۳ به ۴۶/۶۲ درصد کاهش یافت. لذا غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم در لیتر به عنوان غلظتی از آلاینده که با بالاترین راندمان تخریب می‌شود، برای مراحل بعدی آزمایشات انتخاب شد.



۵/۱ درصد کاهش یافت. لذا بارگذاری ۱۰ درصد از rGo به عنوان بارگذاری بهینه در مراحل بعدی آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت.

نمودار شماره ۲-ب تاثیر روند تغییرات pH بر تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش پاراکوات را در محدوده pH برابر ۱-۱۱ در فرایند ZG/UV نمایش می‌دهد. بر طبق شکل، با افزایش pH، راندمان تخریب در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. به طوری که وقتی pH از ۳ به ۷ و سپس به ۱۱ افزایش یافت، به ترتیب راندمان تخریب طی مدت زمان ۱۲۰ دقیقه از ۴۲/۳۳ به ۶۰/۷۳ درصد افزایش و سپس به ۴۸/۴ درصد کاهش یافت. لذا برابر ۷ به عنوان بهینه در مراحل بعدی آزمایشات مورد استفاده قرار گرفت.

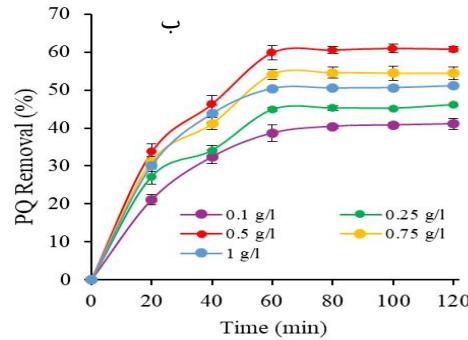


نمودار شماره ۲-الف - تاثیر بارگذاری کاتالیست ZG و ب - تاثیر pH بر تخریب پاراکوات در فرایند ZG/UV (بارگذاری کاتالیست = ۱۰٪، غلظت کاتالیست = ۰/۵ گرم در لیتر، غلظت آلاینده = ۳۰ میلی گرم در لیتر، شدت نور فرابنفش = ۱۱۵ mw/cm²)

تاثیر ترکیبات مصرف کننده رادیکال و آنیون های اصلی آب بر تخریب پاراکوات در سیستم ZG/UV در این پژوهش از عوامل مصرف کننده رادیکال شامل ترت بو تائل، بنزوکوئینون، نیترات نقره و اتیلن دی آمین ترا استیک اسید دو سدیمی به ترتیب به عنوان ترکیبات مصرف کننده رادیکال هیدروکسیل، رادیکال سوپراکسید، الکترون و حفره، در غلظت برابر با ۲ میلی مولار، جهت تعیین موثرترین رادیکال در فرایند تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات در فرایند ZG/UV استفاده شد. در نمودار شماره ۵-الف نتایج حاصل از این بررسی نمایش داده شده است. بر طبق این شکل، کمترین راندمان تخریب (۴۹/۲۵ درصد) در حضور نیترات نقره (مصرف کننده الکترون) مشاهده شد، لذا می توان گفت که موثرترین عامل در فرایند تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات در سیستم ZG/UV، الکترون بوده است.

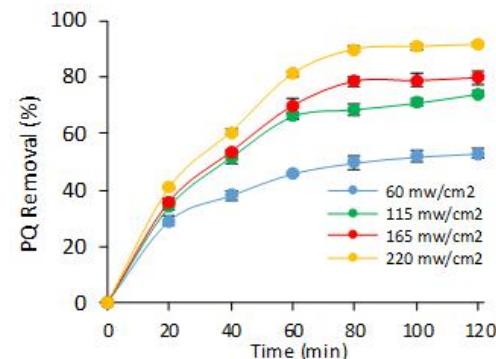
از آنجایی که در شرایط واقعی فرایند اکسیداسیون تحت تاثیر آنیون های آب به علت تاثیر رادیکال خواری این آنیون ها- قرار می گیرد، لذا فرایند ZG/UV برای تخریب آفت کش مورد مطالعه، در حضور بعضی از ترکیبات رادیکال خوار معدنی شامل بیکربنات سدیم، سولفات سدیم، کلرید سدیم، کربنات سدیم، نیترات سدیم و فسفات سدیم در غلظت های برابر با ۰/۱ مولار و در شرایط یهینه انجام شد و نتایج حاصل در نمودار شماره ۵-ب نمایش داده شده است. در این نمودار، راندمان تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات در حضور آنیون های سولفات، بیکربنات، کلراید، کربنات، نیترات و فسفات، طی مدت زمان ۱۲۰ دقیقه به ترتیب از ۹۱/۶ درصد (بدون حضور آنیون ها) به ۷۸/۶، ۷۱، ۵۶/۳، ۵۹/۷۲ و ۵۱/۸۲ درصد کاهش یافت.

تعیین میزان معدنی سازی آفت کش پاراکوات و بررسی قابلیت استفاده مجده کاتالیست ZG نمودار شماره ۶-الف روند تغییرات درصد تخریب کربن آلی و عبارت دیگر نرخ معدنی سازی آفت کش

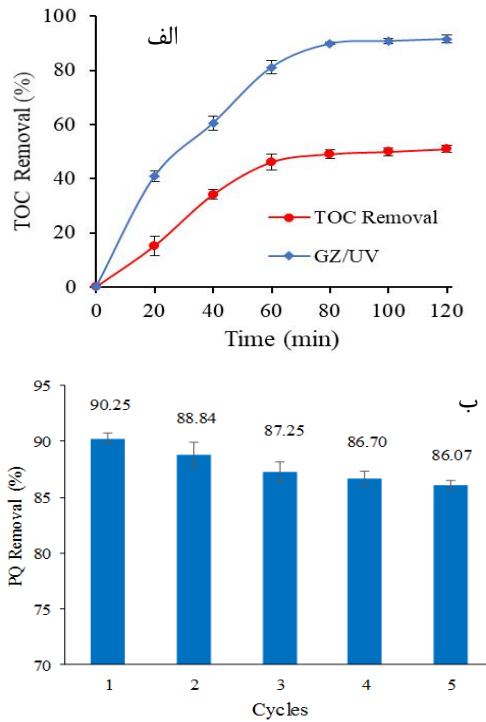


نمودار شماره ۳: الف - تاثیر غلظت کاتالیست ZG/UV پاراکوات بر تخریب آن در فرایند ZG/UV (pH=7، بارگذاری کاتالیست=۱۰/۵ گرم در لیتر، غلظت کاتالیست=۰/۵ گرم در لیتر، شدت نور فرابنفش ۱۱۵ mw/cm²)

تاثیر شدت نور فرابنفش بر تخریب پاراکوات در فرایند ZG/UV روند تغییرات شدت نور فرابنفش در تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات در فرایند ZG/UV در نمودار شماره ۴ نمایش داده شده است. بر طبق شکل، با افزایش شدت تابش نور فرابنفش راندمان تخریب افزایش یافت، بطوری که با افزایش شدت نور از ۶۵ به ۲۲۰ mw/cm²، راندمان تخریب پاراکوات از ۹۱/۶ درصد افزایش یافت. لذا شدت نور برابر با ۲۲۰ mw/cm² به عنوان مقدار بهینه در مراحل بعدی آزمایشات مورد استفاده گرفت.



نمودار شماره ۴: تاثیر روند تغییرات شدت نور فرابنفش بر تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات در فرایند ZG/UV (pH=7، بارگذاری کاتالیست=۱۰ درصد، غلظت کاتالیست=۰/۵ گرم در لیتر، غلظت آلانینه=۱۰ میلی گرم در لیتر)

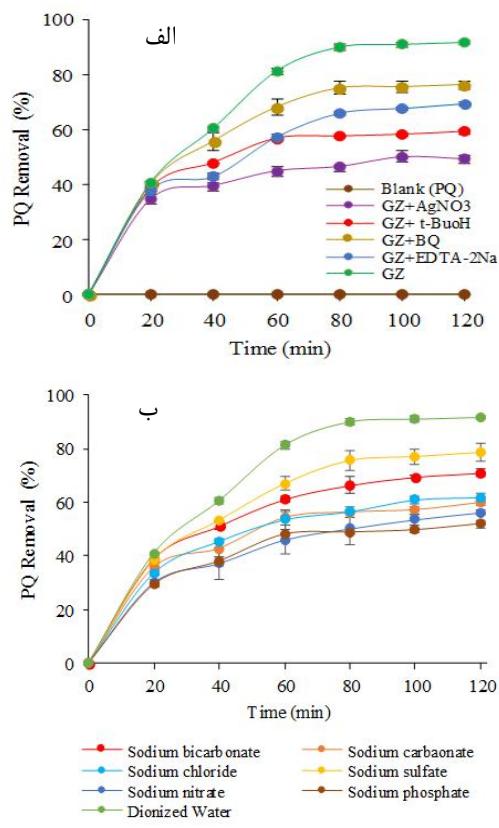


نمودار شماره ۶: الف - روند تغییرات درصد تخریب کربن آلی در تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات و ب - بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست ZG در تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات در فرایند ZG/UV، در شرایط بهینه آب (pH=7)، بارگذاری کاتالیست ۰/۵ گرم در لیتر، غلظت کاتالیست ۱۰ میلی گرم در لیتر، شدت نور فرابنفش (220 mw/cm²)

تعیین محصولات نهایی حاصل از تخریب آفت کش پاراکوات در فرایند ZG/UV
محصولات نهایی شناسایی شده حاصل از تخریب
پاراکوات در سیستم ZG/UV در جدول شماره ۲
گزارش شده‌اند.

مقایسه راندمان تخریب پاراکوات توسط فرایند ZG/UV
در آب دیونیزه و زهاب واقعی کشاورزی
در نمودار شماره ۷، مقایسه راندمان تخریب
فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات توسط فرایند ZG/UV
در آب دیونیزه و زهاب واقعی کشاورزی ارائه شده
است. همان‌طور که در این تصویر مشاهده می‌شود،
راندمان تخریب آفت کش پاراکوات در نمونه‌های

پاراکوات را در فرایند ZG/UV در شرایط بهینه نشان می‌دهد. بر طبق این نمودار، پس از طی مدت زمان 120 دقیقه ۵۱/۱۷ درصد از آفت کش پاراکوات تبدیل به ترکیبات معدنی (دی‌اکسید کربن، آب و اسیدهای معدنی) شده است. به منظور تعیین میزان پایداری کاتالیست ZG، قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست در شرایط بهینه آزمایشات، برای ۵ مرحله متوالی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در نمودار شماره ۶-ب نمایش داده شده است. بر طبق نتایج نمودار، راندمان تخریب آفت کش پاراکوات در سیستم ZG/UV بعد از ۵ مرحله متوالی از ۹۰/۲۵ به ۸۶/۰۷ درصد رسید، یعنی حدود ۴ درصد کاهش راندمان مشاهده شد.



نمودار شماره ۵: الف - تاثیر عوامل مصرف کننده رادیکال و ب - تاثیر آنیون‌های اصلی آب، بر تخریب پاراکوات در فرایند ZG/UV (۰/۵ گرم در لیتر، غلظت کاتالیست ۱۰ میلی گرم در لیتر، شدت نور فرابنفش (220 mw/cm²)

جدول شماره 3: مشخصات زهاب واقعی کشاورزی قبل و بعد از

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

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 آفت کش پاراکوات در جدول شماره 4 ارائه شده است. بر طبق نتایج، با گذشت زمان درصد مرگ و میر در دافنیا نیز افزایش یافته است. به علاوه، واحد سمیت بعد از 24، 48 و 96 ساعت به ترتیب از 4/67، 12/51، 12/51 و 22/83، 48 و 96 ساعت در نمونه‌های خام حاوی آفت کش پاراکوات، 51/22 در نمونه‌های 15/17 و 4/62 و 0/88، 0/62 و 0/62 در نمونه‌های تصفیه شده به سیستم ZG/UV کاهش یافت که یانگر این است که سمیت حد طی 96 ساعت 3/76 مرتبه کاهش یافته است.

جدول شماره 4: مقادیر LC₅₀ و TU برای نمونه‌های خام و تصفیه شده پاراکوات تحت فرایند UV طی مدت زمان 96 ساعت

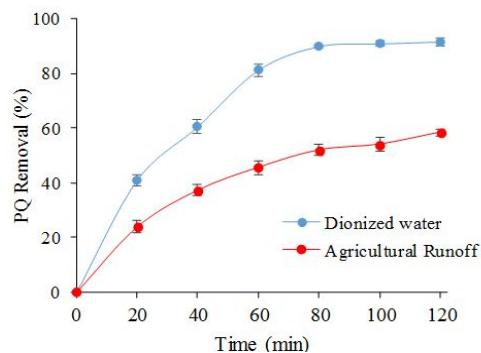
(TU) واحد سمیت	% حدود اطمینان 95		LC ₅₀ % (v:v)	زمان (h)	نمونه
	حد بالا	حد پایین			
3/83	13/23	17/8/01	26/1	24	خام
16/61	2/78	45/09	6/02	48	
31/64	0/99	19/11	3/16	72	
61/72	0/1	8/67	1/62	96	
0/52	36/03	24/49/7	19/2/31	24	تصفیه شده
0/76	20/26	132/7/8	131/5/7	48	
3/32	4/38	27/22	20/0/8	72	
12/19	1/59	12/29	8/2	96	

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

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 آفت کش پاراکوات در شرایط بهینه و در مدت زمان 120 دقیقه

نام ترکیب	فرمول شیمیایی	ساختار ملکولی	جزم ملکولی (g/mol)
4-carboxy-1-Methylpyridinium chloride	(C ₆ H ₅ NO ₂) ⁺ .Cl ⁻		1735
4-methyl-pyridine	C ₆ H ₅ N		93
3-Hydroxypicolinic acid	C ₆ H ₅ NO ₃		139
Picolinic acid	C ₆ H ₅ NO ₂		123
Succinic acid	C ₄ H ₆ O ₄		118
Oxalic acid	C ₂ H ₂ O ₄		90
Nitric Acid	HNO ₃		63
Nitrous Acid	HNO ₂		47
Hydrochloric acid	HCl		36/5



نمودار شماره 7: مقایسه راندمان تخریب فتوکاتالیستی آفت کش 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/cm²

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)			
	>100	100-11	10-1	1>
سمیت	غیر سمی	آلدکنی 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 می شود، مربوط به ارتعاشات کششی O-H می باشد. باندهایی که در ناحیه 1060، 1385 و 1660 سانتی متر/1 مشاهده می شوند به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی O-H، C-O و C=O (کربونیل) می باشند(24). طیف IR مربوط به GO مشابه GO است ولی شدت پیکها به علت فرآیند احیا کمتر است. اگرچه باندهای جذبی در نواحی 1385 و 1660 سانتی متر/1 به طور چشمگیری کاهش یافته است که بیانگر احیای GO به باشد. در مورد کاتالیست 2 ZG-2، علاوه بر باندهای کششی مرتبط با GO، یک پیک کششی در ناحیه 470 cm^{-1} مشاهده می شود که مربوط به باند Zn-O می باشد(25).

نمودار شماره 1-ب یک الگوی متعارف XRD را برای GO، rGO، و کاتالیست 2 ZG-2 نشان می دهد. در مورد GO پیک ظاهر شده در ناحیه 10/8 درجه، مطابق با کد استاندارد 001 بوده و مربوط به گروههای عاملی اکسیژن دار متصل به لبهها و طرفین صفحات کربنی می باشد(26). در الگوی XRD مربوط به GO، یک پیک انکسار پهن در ناحیه 24/1 درجه مشاهده می شود که کاهش تعداد زیادی از گروههای عاملی اکسیژن دار و در نتیجه احیای موفقیت آمیز GO به rGO را تایید می کند(27). در مورد کاتالیست 2 ZG، پیکهای انکسار یافت شده در زوایای 47/5، 36/09، 34/27، 31/59 و 77/34 درجه، 66/5، 63، 56/44

مریبوط به ZnO در ساختار کاتالیست ZG-2 می باشند که به ترتیب مطابق با الگوی پیکهای 100، 002، 101، 110، 103، 200، 112، 201، 004 و 202 در ZnO است.

استاندارد می باشد (JCPDS card No. 36-1451). با توجه به نمودار منحنی های جذب و واجدب نیتروژن (نمودار شماره 1-ج)، می توان اذعان نمود که کامپوزیت 2 ZG از ایزو ترم نوع 4 مربوط به ترکیبات مزوفور می باشد تبعیت می کند. در جدول شماره 1 اندازه حفرات برای rGO و ZG-2 به ترتیب 123/54 و 410/62 و 123/54 به ترتیب rGO و ZG-2 آنکستروم ذکر شده است. بنابراین بر طبق دسته بندی IUPAC، ترکیبات مذکور در دسته ترکیبات مزوفور قرار می گیرند(28,29). به علاوه، 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 2 ZG-2 در مقایسه با rGO، به سبب انسداد حفرات GO توسط نانوذرات ZnO بوده است(30).

نتایج آنالیز FE-SEM که مورفو لوژی ظاهری کاتالیست ستر شده را نشان می دهد، در تصویر شماره 1-الف، ب و ج، به ترتیب برای ZG-2، ZnO و rGO و ZG-2 نشان داده شده است. در تصویر شماره 1-الف مورفو لوژی صفحات rGO به صورت صاف و چین دار و با ظاهری لایه لایه می باشد که میانگین قطر صفحات 64 نانومتر برآورد شده است. در تصویر شماره 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 نانو صفحات rGO توزیع شده اند و ساختار کروی شکل متراکم نانوذرات ZnO که با نانو صفحات rGO احاطه شده اند، ترکیب خوب این دو را تأیید می کند(31).

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

پاراکوات برابر با $1/4$ بوده است. لذا در pH کمتر از $7/2$ سطح کاتالیست بار مثبت به خود می‌گیرد و از طرفی پاراکوات در pHهای بالاتر از $1/4$ بار منفی دریافت می‌کند، بنابراین در pH برابر با 7 که بین این اعداد قرار دارد جذب الکترواستاتیک قوی بین آلاندنه و کاتالیست اتفاق می‌افتد که در نتیجه سبب افزایش راندمان تخریب فتوکاتالیستی آفت کش می‌شود. بر طبق نتایج بالا، pH برابر 7 به عنوان pH بهینه برای مراحل بعدی آزمایشات انتخاب شد. همانی و فدایی (2012) در مطالعه خود بر روی تخریب فتوکاتالیستی دیازینون ZnO توسط ZnO گزارش نمودند که حداکثر اثربخشی pH برابر 6 و 8 اتفاق می‌افتد.⁽³⁴⁾

نمودار شماره **3-الف** تاثیر غلظت‌های اولیه نانوکاتالیست ZG را در تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت کاتالیست تا یک حدی، راندمان تخریب افزایش و سپس کاهش می‌یابد. با افزایش غلظت کاتالیست به علت افزایش مساحت سطح فعال در دسترس برای جذب آلاندنه و سپس افزایش فعل و افعالات با فتونهای نور و بنابراین تولید گونه‌های رادیکالی بیشتر، راندمان حذف افزایش می‌یابد.⁽³⁵⁾ در مقابل غلظت‌های بسیار زیاد کاتالیست هم می‌تواند سبب تفرق و پخش نور و ایجاد کدورت در سوسپانسیون شود که این امر از نفوذ نور بیشتر بر روی سطح کاتالیست ممانعت می‌کند.⁽³⁶⁾ نتایج حاصل، با یافته‌های پژوهش خود کار و همکاران (2018) مطابقت داشته است.⁽³⁷⁾

در این مطالعه همچنین تاثیر غلظت‌های اولیه آفت کش پاراکوات بر روی تخریب فتوکاتالیستی این آفت کش برسی شد و نتایج در نمودار شماره **3-ب** نمایش داده شده است. بر طبق نمودار، نرخ تخریب آلاندنه با افزایش غلظت اولیه آن از 10 تا 50 میلی‌گرم در لیتر کاهش یافت. با افزایش غلظت اولیه آلاندنه، مقدار آلاندنه جذب شده بر روی سطح کاتالیست افزایش یافته و در نتیجه مقدار نور جذب شده بر روی سطح کاتالیست

به عناصر ناخواسته احتمالی در ساختار کاتالیست ZG باشد، شناسایی نشد. این مسئله خلوص بالای نانوکامپوزیت ستنر شده را نشان می‌دهد. درصد وزنی عناصر مربوط به کاتالیست‌های ستنر شده نیز در تصویر شماره **1-د** (جدول الحاق شده در داخل تصویر) نشان داده شده است.

تأثیر تغییرات بارگذاری وزنی rGO در محدوده 5 و 20 درصد وزنی بر فرآیند تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات در نمودار شماره **2-الف** نمایش 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 بارگذاری rGO به دلیل خاصیت رباش الکترون‌های برانگیخته نوری توسط صفحات rGO می‌باشد که در نتیجه از ترکیب مجدد جفت الکترون - حفره جلوگیری می‌کند و در نهایت منجر به افزایش راندمان تخریب فتوکاتالیستی می‌شود. از سویی دیگر، rGO سبب ایجاد مساحت سطح بالاتر و قابلیت جذب بیشتر در نانوکامپوزیت می‌شود که در ZnO جذب بیشتر آلاندنه‌ها قبل از تخریب آنها توسط rGO موثر است.⁽³⁰⁾

در این مطالعه آزمایشات مربوط به تأثیر pH محلول بر فرآیند تخریب فتوکاتالیستی پاراکوات، در مقادیر pH برابر 3 ، 7 و 11 انجام شد و نتایج در نمودار شماره **2-ب** نمایش داده است. بر طبق شکل، با افزایش pH، راندمان تخریب در ابتدا افزایش و سپس کاهش یافت. اکسید روی، در محلول‌های اسیدی و قلیایی، دچار پدیده خوردگی نوری (photocorrosion) می‌شود که رخداد این پدیده در pH خنثی حداقل است.⁽³³⁾ لذا از آنجایی که تخریب نوری ZnO در محلول‌های اسیدی و قلیایی می‌تواند اتفاق بیفتد، بالاترین کارایی ZnO در pH بین 6 و 8 گزارش شده است.⁽³⁴⁾ در این مطالعه pH_{zpc} کاتالیست ZG برابر با $7/2$ تعیین شد. از طرف دیگر مقدار pKa یا ثابت تفکیک اسیدی برای

فرابنفش توسط این آنیون‌ها باشد که از فتوولیز بیشتر ملکول‌های آب و تولید رادیکال هیدروکسیل جلوگیری می‌کند و بنابراین مقدار رادیکال هیدروکسیل در دسترس برای اکسیداسیون آلایینده کاهش می‌یابد(42,43). به طور خلاصه اثر بازدارندگی این آنیون‌ها به علت ۱- مصرف گونه‌های واکنش‌پذیر در یک مسیر غیر رادیکالی و ۲- تغییر گونه‌های واکنش‌پذیر به آنیون‌های رادیکالی با قدرت اکسیداسیون کمتر و ۳- کاهش مساحت سطح و مکان‌های فعلی بر روی سطح کاتالیست به وسیله جذب شدن بر روی آن‌ها می‌باشد(44). نتایج حاصل با یافته‌های سایر محققین در این زمینه مطابقت دارد(41).

با توجه به نتایج آزمایشات صورت گرفته در ارتباط با روند تغییرات درصد تخریب کربن آلی در تخریب ZG/UV فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات در سیستم (نمودار شماره ۶-الف)، معدنی‌سازی کامل پاراکوات در سیستم مذکور نیازمند مدت زمانی بیش از ۱۲۰ دقیقه می‌باشد. این امر می‌تواند به علت تولید محصولات واسطه و رقبت آن‌ها با ملکول‌های آلایینده در فرآیند تخریب فتوکاتالیستی باشد(45). در پژوهش Eleburuike (2013)، در بررسی تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات دی‌کلراید توسط نانولله‌های TiO_2 اصلاح شده با CeO_2 ($Ce-TNTs$)، راندمان معدنی‌سازی پاراکوات در شرایط بهینه برابر با ۵۱/۱ درصد گزارش شده است(46).

بر طبق نمودار شماره ۶-ب راندمان تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات بعد از ۵ مرحله متواتی استفاده از کاتالیست ZG در فرایند فتوکاتالیستی حدود ۴ درصد کاهش یافت که قابلیت تکرار پذیری بالای کاتالیست مورد استفاده را به علت 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

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 ۶۰ تا ۲۲۰ وات در مترمربع بر تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات بررسی گردید و نتایج در نمودار شماره ۴ 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 یافته‌های حاصل از پژوهش ابراهیمی و همکاران (2020) در ارتباط با تخریب فتوکاتالیستی آفت کش ۲و۴-دی در حضور کامپوزیت $Mn\Box doped ZnO/Graphene$ مطابقت دارد(40).

در نمودار شماره ۵-الف، نتایج حاصل از بررسی تاثیر عوامل مصرف کننده رادیکال بر تخریب فتوکاتالیستی پاراکوات نمایش داده شده است. بر طبق نتایج، راندمان تخریب در حضور تمامی ترکیبات مصرف کننده رادیکال در مقایسه با آب دیونیزه (تنها حاوی کاتالیست ZG) کاهش یافت. اما این کاهش راندمان در حضور نیترات نقره (به عنوان مصرف کننده 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 مصرف کننده رادیکال بر فرآیند تخریب فتوکاتالیستی آفت کش مورد مطالعه در حضور نانوکاتالیست ZG در نمودار شماره ۵-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

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 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 آنجایی که مقدار این پارامتر برای آفت کش پاراکوات پس از 48 ساعت به زیر 1 رسیده است، لذا می‌توان پساب تصفیه شده را در رده اندکی سمی طبقه‌بندی نمود. در خاتمه، یافته‌های این مطالعه اثبات نمود که فرآیند ZG/UV، قابلیت کاهش موثر سمیت آفت کش پاراکوات را دارد و این فرآیند می‌تواند به عنوان یک روش موثر در سمیت‌زدایی سوموم موجود در زهاب کشاورزی و پساب صنایع مورد استفاده قرار گیرد. نتایج حاضر با یافته‌های سایر محققین در این زمینه مطابقت دارد (51-53).

سپاسگزاری

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

References

- Dehghan S, Tahergorabi M, Norzaee S, Boorboor Azimi E, Hasham Firooz M, Dadban Shahamat Y. Preparation and photocatalytic

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 شدن 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 آفت کش پاراکوات در مطالعه حاضر با نتایج حاصل از مطالعه Desipio و همکاران (Marien 2018) و همکاران (2018) مطابقت داشته است (49,48).

در این مطالعه، راندمان تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات توسط فرآیند ZG/UV در آب دیونیزه و زهاب واقعی کشاورزی مقایسه شده و نتایج (نمودار شماره 7) بیانگر کاهش راندمان تخریب آفت کش 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 رادیکال خواری آن‌ها و همچنین اثر بازدارندگی بر روی عملکرد کاتالیست ZG در فرآیند ZG/UV می‌باشد (50). ضمن این که مقادیر بالای COD، حضور ترکیبات آلی در مقادیر بالا در نمونه زهاب کشاورزی نشان می‌دهد که می‌تواند اثر منفی بر راندمان تخریب آفت کش 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

performance of reduced graphene oxide/ZnO nanocatalyst for degradation of metalaxyl from aqueous solution: effect of operational

- 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, Esrafil 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, Kaewbudddee 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-Estevez 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 Mater 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

- 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 AP, 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

- 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. Shabin 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. Dehghan M, Fadaei A. Photocatalytic oxidation of organophosphorus 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 -Fe₂O₃@MIL-101 (Cr)@ TiO₂ 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 TiO₂ 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, Kıransan 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. Eleburuik NA, Bakar WAWA, Ali R, Omar MF. Photocatalytic degradation of paraquat dichloride over CeO₂-modified TiO₂ nanotubes and the optimization of parameters

- 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 TiO₂/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 FeIIFe₂III₂O₄@ C as an efficient activator of peroxyomonosulfate. 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, Esrafil 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.