

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%. Biototoxicity 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 آفت کش پاراکوات

سمانه دهقان²
علیرضا شاکری³
مهسا طاهرگورابی⁴
یوسف دادبان شهامت^{5,6}

چکیده

سابقه و هدف: پاراکوات سومین علف کش از لحاظ گستردگی مصرف در جهان است. این علف کش پتانسیل آسیب به غشای سلولی را از طریق پراکسید کردن لیپید به واسطه حمله رادیکال‌های آزاد دارد. در این پژوهش، فتوکاتالیست هتروژن اکسید روی/اکسید گرافن ZnO/rGO (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 rGO، 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 مگنا انجام شد. مطالعات مربوط به قابلیت استفاده مجدد کاتالیست و تاثیر عوامل به دام‌انداز رادیکال و آنیون‌های معدنی نیز انجام گرفت.

یافته‌ها: در شرایط بهینه (pH=7، بارگذاری کاتالیست=10 درصد، غلظت کاتالیست=0/5 گرم در لیتر، غلظت پاراکوات=10 میلی گرم در لیتر و شدت نور فرابنفش=220 mw/cm^2)، نرخ تخریب و معدنی‌سازی به ترتیب 91/61 و 51 درصد در مدت زمان 120 دقیقه بود. آزمایشات مربوط به ترکیبات به دام‌انداز رادیکال نشان داد که الکترون، موثرترین عامل در فرآیند اکسیداسیون پاراکوات در سیستم ZG/UV بوده است. در نمونه‌های مربوط به زهاب کشاورزی، راندمان تخریب در مقایسه با نمونه‌های سنتتیک برابر با 58/27 درصد بود. بر طبق نتایج تست سمیت زیستی، واحد سمیت در نمونه‌های حاوی 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 علت راندمان بالا و فعالیت کاتالیستی عالی می‌تواند به طور موفقیت آمیزی برای تخریب آلاینده‌های آلی به ویژه آفت کش‌ها در فاضلاب استفاده شود.

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

مقدمه

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

E-mail: sdehghan2010@gmail.com

مؤلف 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، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی جیرفت، جیرفت، ایران
5. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران
6. مرکز تحقیقات بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی گلستان، گرگان، ایران

تاریخ دریافت: 1400/2/13 تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: 1400/3/28 تاریخ تصویب: 1400/5/24

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 حشره کش‌ها را شامل می‌شود (1). به طور متوسط سالانه حدود 14000 تن سموم کشاورزی در ایران مورد استفاده قرار می‌گیرند. در این میان، علف کش‌ها بیشترین مقدار مصرف سموم را شامل می‌شود (43 درصد) و بدنال آن حشره کش‌ها و کنه کش‌ها (37 درصد) و قارچ کش‌ها (19 درصد) قرار می‌گیرند. علف کش‌های پاراکوات، گلایفوسیت و بوتاکلر و حشره کش‌های دیازینون و کلرپیریفوس، نیمی از کل سموم وارد شده در کشور را تشکیل می‌دهند (2). پاراکوات یکی از متداولترین علف کش‌های مورد استفاده در جهان می‌باشد. این ترکیب با نام شیمیایی 1-1 دی متیل 4-4 بی پیریدیلوم دی کلراید، علف کشی تماسی و غیرانتخابی از گروه بی پیریدیل‌ها است که برای کنترل علف‌های هرز خشکی‌زی و آبی‌زی 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).

مکانیسم عملکرد این علف کش دخالت در فعالیت فتوسنتز بخش‌های سبز رنگ گیاه در اثر جذب سم توسط برگ‌ها می‌باشد که با افزایش شدت نور و رطوبت افزایش می‌یابد. پاراکوات برای انسان‌ها و حیوانات سمی است و عملکرد آن 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 کلراید در خاک بسیار بی حرکت است. این آفت کش، هیدرولیز نمی‌شود، در محلول‌های آبی تجزیه نوری نمی‌شود و به تخریب

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 مشکل ساز 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 و زیرزمینی 2-19 $\mu\text{g/l}$ و در آب‌های آشامیدنی بالای 5/3 $\mu\text{g/l}$ برآورد شده است که این میزان بیش تر از حد مجاز استاندارد پاراکوات در اتحادیه اروپاست (9). دستورالعمل اتحادیه اروپا (EC 83/98) و سازمان حفاظت محیط زیست (US EPA) به ترتیب حداکثر غلظت مجاز پاراکوات در آب آشامیدنی را 0/1 و 3 میکروگرم بر لیتر دانسته‌اند (10-12).

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

بین 4 رده سمیت) قرار می گیرد. پاراکوات از راه دهانی نسبتاً سمی (رده 2) و از راه پوستی اندکی سمی (رده 3) می باشد. این سم سبب تحریک متوسط تا شدید چشم و اندکی تحریک پوستی می شود و برای این اثرات به ترتیب در رده 2 و 4 سمیت قرار می گیرد. این ترکیب شیمیایی از لحاظ سرطانزایی در رده E (عدم وجود شواهد برای سرطانزایی) دسته بندی شده است (7). روش های مختلفی برای حذف آفت کش ها از منابع آبی و پساب وجود دارد. اما روش های متداول تصفیه مانند ترسیب شیمیایی، استخراج حلال، انعقاد، انعقاد الکتریکی و غیره آنها آلاینده ها را از یک فاز به فاز دیگر انتقال می دهند (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 آفت کش ها اذعان نموده اند که به علت قابلیت تجزیه پایین آفت کش ها این روش ها چندان موثر نبوده اند (5). به علاوه فرایندهای تصفیه میکروبی بسیار آهسته هستند و به زمان انکوباسیون طولانی نیاز دارند (6). تکنولوژی غشایی (میکرو فیلتراسیون، اولترافیلتراسیون، نانو فیلتراسیون و اسمز معکوس) و فرایندهای جذب نیز برای حذف آفت کش ها استفاده شده اند اما گرفتگی غشاها و هزینه بالای مصرف انرژی برای احیای جاذب ها از مشکلات این روش ها محسوب می شوند (1).

تحقیقات صورت گرفته در سال های اخیر برای آلودگی زدایی از آب و غلبه بر مشکلات مذکور منجر به معرفی فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته شد. در میان تکنیک های اکسیداسیون پیشرفته، روش های فتوکاتالیستی در حضور نور طبیعی یا مصنوعی مانند فرایندهای فتوکاتالیستی ناهمگن برای تخریب آفت کش ها عملکرد موثری داشته اند (5). فرایند فتوکاتالیستی ناهمگن یک فرایند اکسیداسیون پیشرفته غیرانتخابی می باشد که به طور موفقیت آمیزی برای اکسیداسیون بسیاری از آلاینده های آلی موجود در محیط های آبی استفاده می شود. این

فرایند با تولید رادیکال از مسیرهای مختلف شناخته می شود (13،14). اکسیدهای نیمه رسانا مثل اکسید روی (ZnO) و دی اکسید تیتانیوم (TiO_2)، معمول ترین کاتالیست های مورد استفاده در فرایندهای فتوکاتالیستی می باشند که به طور گسترده ای برای تصفیه و پالایش آب های آلوده به آفت کش ها استفاده می شوند.

فرایندهای فتوکاتالیستی بر خلاف روش های متداول تصفیه، سبب تخریب آلاینده ها و تبدیل آن ها به محصولات نهایی بی ضرر مثل دی اکسید کربن، آب و نمک می شوند. در بین ترکیبات نیمه رسانا، ZnO راندمان کاتالیستی قوی و قابلیت جذب بالایی دارد و به عنوان یک فتوکاتالیست در حضور تابش UV، تولید گونه های اکسیژن فعال (ROS) را در سطح کاتالیست تسهیل می کند. به علاوه به علت پایداری شیمیایی بالا و عدم سمیت برای سلول های انسانی، ماده مناسبی برای حذف آلاینده ها از آب و پساب محسوب می شود. از خصوصیات دیگر این ترکیب، گپ باند انرژی بالا (3/37 الکترون ولت)، هزینه پایین، سازگاری زیستی، فراوانی در طبیعت، مورفولوژی های متعدد و راندمان کوانتومی بالا می باشد (15،16). اگرچه ترکیب مجدد سریع الکترون های برانگیخته در سطح نیمه رسانا توسط نور و حفرات تولید شده، سبب تضعیف فعالیت فتوکاتالیستی ZnO می شود، اما حضور ترکیباتی با ساختار نانو مثل نانولوله ها یا نانوفیبرهای کربنی در ارتباط با فرایندهای فتوکاتالیستی به عنوان پذیرنده الکترون و مواد حامل الکترون، مهاجرت الکترون های تولید شده در اثر تابش نور (از باند ظرفیت به باند هدایت) را تسهیل نموده، ترکیب مجدد بار را کاهش داده و بنابراین نیمه عمر جفت الکترون-حفره و در نتیجه راندمان فرایند فتوکاتالیستی را افزایش می دهند (17،18). گرافن و بالاکس اکسید گرافن احیا شده (rGO) نیز به علت تحرک بالای الکترون بر روی آن ها و طبیعت ارتجاعی صفحات آن ها، کاندیدهای خوبی برای کاربردهای فتوکاتالیستی می باشند (19-17). به علاوه، این ترکیبات نیز همانند سایر

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

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

مواد و روش‌ها

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 گل‌سم 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

سنتز اکسید گرافن احیا شده (rGO)

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

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

سنتز نانوکاتالیست ZnO/rGO (ZG)

نانوکاتالیست ZnO/rGO بر طبق روش Saleh و همکاران (2015) و با اندکی تغییرات به روش ترسیب حرارتی همزمان و به صورت زیر انجام شد: در ابتدا مقادیر مختلفی از rGO (5، 10 و 20 درصد وزنی) در 150 میلی‌لیتر آب دیونیزه به وسیله سونیکیت با حمام اولتراسونیک پراکنده شد. یک محلول به حجم 50 میلی‌لیتر حاوی 6/975 گرم نیترات روی 6 آب‌به $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ 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 رفلاکس انجام می‌شد و مخلوط همزده می‌شد تا 90 درجه سلسیوس افزایش یافت و مخلوط در همین دما به مدت 6 ساعت همزده شد. بعد از پایان واکنش به مخلوط اجازه داده شد تا خنک شود. سپس چند بار با استون و متانول شستشو داده شد. در ادامه مخلوط حاصل به مدت یک شبانه روز در دمای 110 درجه سلسیوس در فور خلاء خشک شد و در پایان جهت کلسینه شدن در کوره تحت خلاء در دمای 350 درجه سانتی‌گراد به مدت 4 ساعت قرار گرفت. نمونه‌های سنتز شده در حضور 5، 10 و 20 درصد وزنی از rGO به ترتیب ZG-1، ZG-2 و ZG-3 نامگذاری شدند.

تعیین مشخصات نانوکاتالیست سنتز شده

آنالیز FTIR برای تعیین گروه‌های عاملی بر روی

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

روش انجام آزمایشات فتوکاتالیستی

این مطالعه از نوع تجربی بوده و در مقیاس پایلوت در یک راکتور ناپیوسته مستطیلی شکل و به حجم تقریبی 400 میلی لیتر انجام شد. در این پژوهش عملکرد فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت ZG برای تخریب آفت کش پاراکوات توسط 4 عدد لامپ UVA-LED بررسی شد. توان و حداکثر طول موج هر لامپ به ترتیب 3 وات و 360 نانومتر بوده است. فاصله بین سطح محلول در راکتور با منبع نور 9 سانتی متر و شدت نور فرابنفش تابش شده در محدوده 60 تا 220 میلی وات در سانتی متر مربع بوده است. سایر متغیرهای واکنش شامل pH (۱۱،۷،۳) بارگذاری rGO بر روی ZnO (5، 10، 20 درصد)، غلظت کاتالیست (1-0 گرم در لیتر) و غلظت آلاینده (50-10 میلی گرم در لیتر) بوده است. در هر مرحله تغییرات یک متغیر، در حالی که سایر متغیرها ثابت نگه داشته می شدند، بر فرایند تخریب فتوکاتالیستی پاراکوات بررسی شد. به این صورت که تحت دمای محیط (25 درجه سلسیوس) و سرعت همزنی ثابت (150 دور در دقیقه) در فواصل زمانی 20 دقیقه یک نمونه به حجم تقریبی 0/5 میلی لیتر با سرنگ از محلول موجود در راکتور که تحت فرایند فتوکاتالیستی قرار داشت برداشته شده و پس از عبور از فیلتر سر سرنگی 0/22 میکرون به

ظرف نمونه گیری منتقل می شد. در پایان، غلظت آلاینده باقیمانده در نمونه پس از فرایند فتوکاتالیستی، با تزریق نمونه به دستگاه HPLC (CECIL, CE 4100) (ستون C18، دبی = 1 میلی لیتر در دقیقه، فاز متحرک شامل بافر پاراکوات (به عنوان فاز A) شامل ترکیب 0/5 لیتر آب دیونیزه، 13/5 میلی لیتر اسید فسفریک، 10/3 میلی لیتر دی متیل آمین و 3 گرم نمک سدیم هگزان سولفونیک اسید به متانول (به عنوان فاز B)، به صورت گرادیان (از زمان شروع به مدت 3 دقیقه A/B = 80/20، دقیقه 3-18، 0/100=A/B و دقیقه 18-20، 100/0=A/B)، در طول موج دکتور UV برابر با 257 نانومتر) و به کمک معادله خط حاصل از ترسیم منحنی استاندارد در غلظت های 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 تروت بوتانل، بنزو کوئینون، نیترات نقره و اتیلن دی آمین تترا 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

فواصل زمانی 20 دقیقه یک نمونه برداشت شد و مقدار کل کربن آلی توسط دستگاه TOC آنالایزر (multi N/C 3100) اندازه گیری شد. تاثیر نمک های معدنی بر کارایی فرایند ZG/UV برای تخریب آفت کش مورد مطالعه، شامل بیکربنات سدیم، سولفات سدیم، کلرید سدیم، کربنات سدیم، نیترات سدیم و فسفات سدیم در غلظت های برابر با 0/1 مولار و در شرایط بهینه بررسی شد. به منظور تعیین میزان پایداری کاتالیست ZG، قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست در شرایط بهینه آزمایشات، برای 5 مرحله متوالی مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور، پس از پایان هر یک از مراحل مذکور، کاتالیست توسط سانتریفوژ از محلول جداسازی شده و پس از انتقال به محلول متانول موجود در یک ارلن به حجم 100 میلی لیتر، توسط شیکر به مدت 5 ساعت با سرعت 250 دور در دقیقه هم زده شد تا عمل واجذب آلاینده اتفاق بیفتد. در ادامه کاتالیست توسط سانتریفوژ از متانول جدا گردید، چند مرتبه با آب دیونیزه شستشو داده شد و پس از خشک شدن در فور، برای مراحل بعدی فرایند تخریب واجذب مورد استفاده قرار گرفت (21). برای تعیین محصولات نهایی حاصل از تخریب پاراکوات در سیستم ZG/UV، یک نمونه در زمان 120 دقیقه از راکتور فتوکاتالیستی برداشته شد و به روش استخراج مایع-مایع (Liquid-Liquid Extraction) در حضور حلال ان-هگزان (n-Hexane)، استخراج و به یک لوله آزمایش منتقل شد. در ادامه نمونه توسط شیکر لوله به مدت 5 دقیقه با سرعت 400 دور در دقیقه کاملاً مخلوط شد. پس از طی 5 دقیقه زمان سکون، یک میکرولیتر نمونه از فاز حلال برداشته شد و به دستگاه GC-MS (Agilent 5975C) جهت اندازه گیری محصولات نهایی تزریق شد (22، 23). برای ارزیابی راندمان فرایند حذف در کاربردهای میدانی، راندمان تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات توسط فرایند ZG/UV در آب دیونیزه و زهاب واقعی کشاورزی مقایسه شد. به این منظور نمونه های زهاب کشاورزی از زمین های

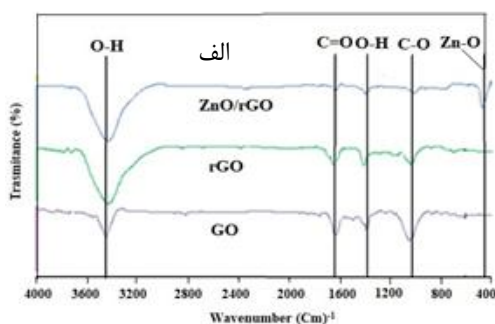
کشاورزی اطراف شهر ساری برداشت شد و بلافاصله به آزمایشگاه جهت آنالیز منتقل شد. در ادامه نمونه ها جهت شناسایی سموم کشاورزی موجود به دستگاه GC-MS تزریق شدند. نمونه های فاقد آفت کش مورد مطالعه حذف و نمونه های منتخب (حاوی پارکوات)، در سیستم ZG/UV تحت فرایند حذف قرار گرفته و سپس برای تعیین باقیمانده غلظت آلاینده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

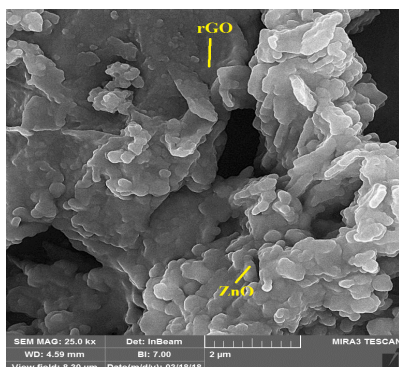
برای تعیین تغییرات سمیت پس از تصفیه شده، درصد مرگ و میر دافنیا مگنا، در رقت های مختلف از آفت کش پاراکوات و در زمان های مختلف، قبل و بعد از فرایند فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت و سپس داده های مربوط به مرگ و میر دافنیا مگنا وارد نرم افزار SPSS 25 شد. در ادامه، توسط رگرسیون پرویت مورد آنالیز قرار گرفت و با توجه به نتایج حاصل، LC_{50} محاسبه شد. در نهایت با استفاده از رابطه زیر واحد سمیت Toxicity Unit (TU) محاسبه شد:

$$\text{رابطه (2): } TU = 100 / LC_{50}$$

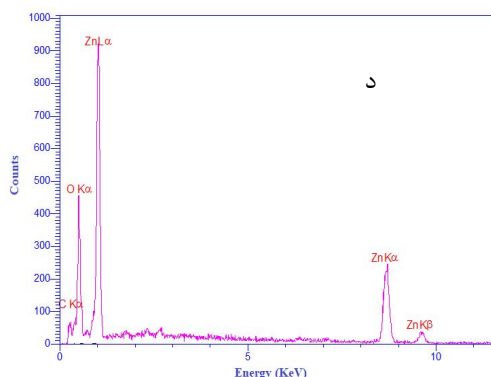
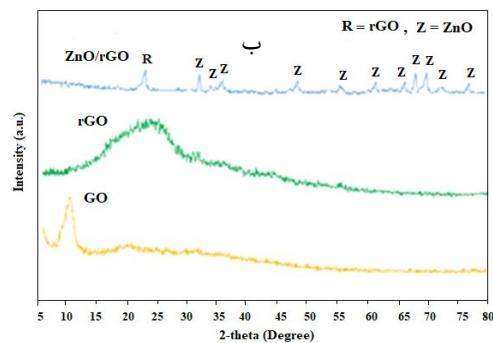
تعیین مشخصات نانوکامپوزیت سنتز شده

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

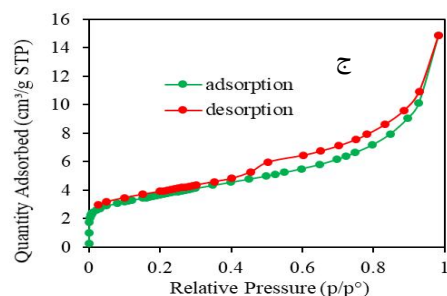




ج



د



ج

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

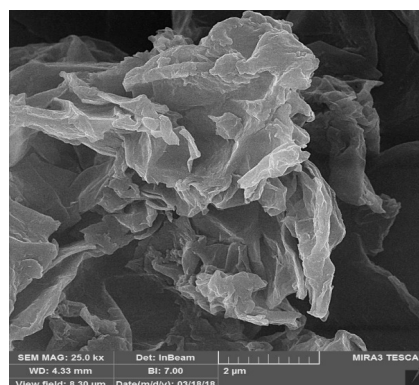
نمودار شماره 1: الف -طیف FTIR مربوط به rGO، GO، و نانوکامپوزیت ZnO/rGO (ZG-2) و ب - طیف XRD مربوط به نانوکامپوزیت ZnO/rGO (ZG-2) ج - ایزوترم جذب-واحد مربوط به نانوکامپوزیت ZnO/rGO (ZG-2)

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

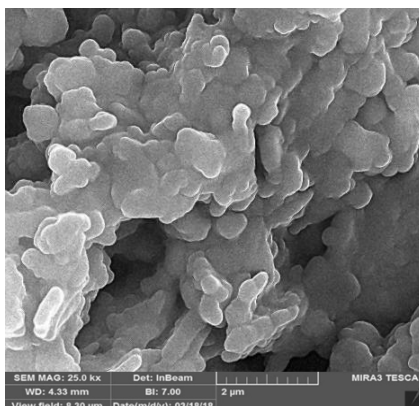
اندازه حفره	حجم حفره	مساحت سطح	قطر (ضخامت)	نمونه
(Å)	(cm ³ g ⁻¹)	(m ² g ⁻¹) BET	(nm)	
410/62	0.6527	186/23	64	rGO
123/54	0.2331	85/51	95/3	(ZG-2) ZnO/rGO

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

تاثیر روند تغییرات بارگذاری rGO در محدوده 5، 10 و 20 درصد وزنی بر تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات در فرایند ZG/UV در نمودار شماره 2-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 5 درصد به 10 درصد و سپس به 20 درصد وزنی افزایش یافت، به ترتیب راندمان تخریب طی مدت زمان 120 دقیقه از 47/64 به 60/73 درصد افزایش و سپس به



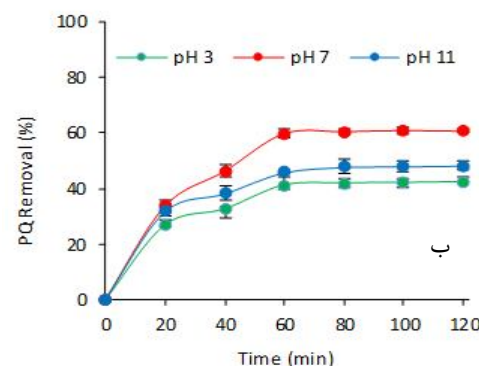
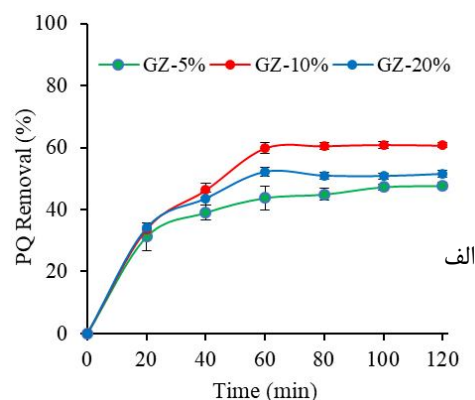
الف



ب

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

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

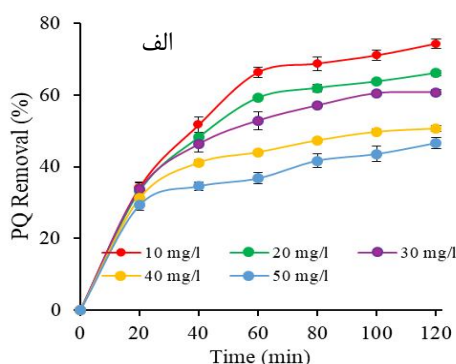


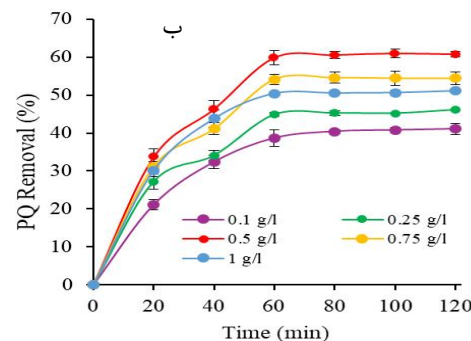
نمودار شماره 2-الف - تاثیر بارگذاری کاتالیست ZG و ب - تاثیر pH بر تخریب پاراکوات در فرایند ZG/UV (بارگذاری کاتالیست = 10٪، pH=7، غلظت کاتالیست = 0/5 گرم در لیتر، غلظت آلاینده = 30 میلی گرم در لیتر، شدت نور فرابنفش 115 mw/cm^2)

تاثیر غلظت های مختلف کاتالیست ZG و پاراکوات بر تخریب این آفت کش در فرایند ZG/UV

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

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

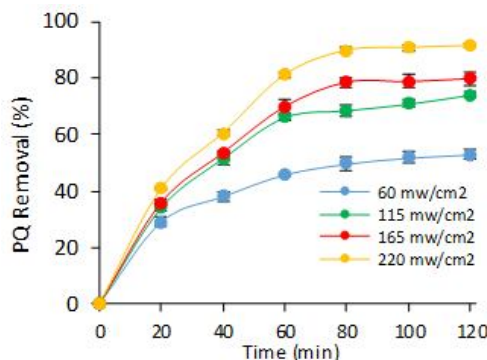




نمودار شماره 3: الف - تاثیر غلظت کاتالیست ZG و ب - تاثیر غلظت پاراکوات بر تخریب آن در فرایند ZG/UV (pH=7، بارگذاری کاتالیست=10، غلظت کاتالیست=0/5 گرم در لیتر، غلظت آلاینده=30 میلی گرم در لیتر، شدت نور فرابنفش 115 mw/cm^2)

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

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



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

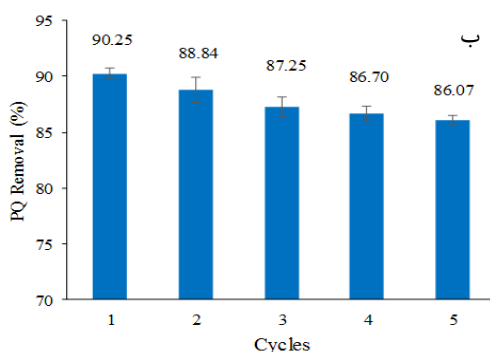
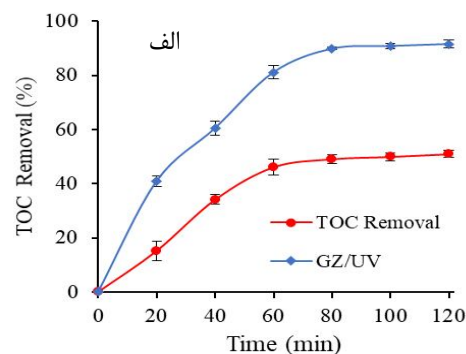
تاثیر ترکیبات مصرف کننده رادیکال و آنیون های اصلی آب بر تخریب پاراکوات در سیستم ZG/UV

در این پژوهش از عوامل مصرف کننده رادیکال شامل تری بوتائل، بنزو کوئینون، 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 2 میلی مولار، جهت تعیین موثرترین رادیکال در فرایند تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات در فرایند ZG/UV استفاده شد. در نمودار شماره 5-الف نتایج حاصل از این بررسی نمایش داده شده است. بر طبق این شکل، کم ترین راندمان تخریب (49/25 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 0/1 مولار و در شرایط بهینه انجام شد و نتایج حاصل در نمودار شماره 5-ب نمایش داده شده است. در این نمودار، راندمان تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات در حضور آنیون های سولفات، بیکربنات، کلراید، کربنات، نیترات و فسفات، طی مدت زمان 120 دقیقه به ترتیب از 91/6 درصد (بدون حضور آنیون ها) به 78/6، 71، 61/89، 59/72، 56/3 و 51/82 درصد کاهش یافت.

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

نمودار شماره 6-الف روند تغییرات درصد تخریب کربن آلی و عبارت دیگر نرخ معدنی سازی آفت کش



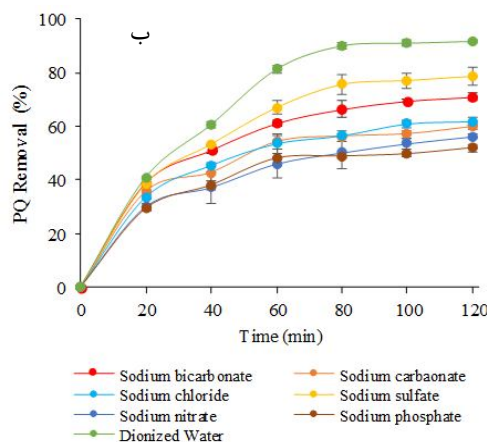
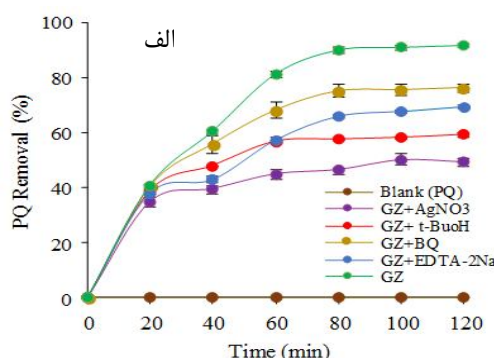
نمودار شماره 6: الف - روند تغییرات درصد تخریب کربن آلی در تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات و ب - بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست ZG در تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات در فرایند ZG/UV، در شرایط بهینه (pH=7، بارگذاری کاتالیست=10٪، غلظت کاتالیست=0/5 گرم در لیتر، غلظت آلاینده=10 میلی گرم در لیتر، 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 2 گزارش شده‌اند.

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

در نمودار شماره 7، مقایسه راندمان تخریب فتوکاتالیستی 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 51/17 درصد از آفت کش پاراکوات تبدیل به ترکیبات معدنی (دی اکسید کربن، آب و اسیدهای معدنی) شده است. به منظور تعیین میزان پایداری کاتالیست ZG، قابلیت استفاده مجدد از کاتالیست در شرایط بهینه آزمایشات، برای 5 مرحله متوالی مورد بررسی قرار گرفت و نتایج در نمودار شماره 6-ب نمایش داده شده است. بر طبق نتایج نمودار، راندمان تخریب آفت کش پاراکوات در سیستم ZG/UV بعد از 5 مرحله متوالی از 90/25 به 86/07 درصد رسید، یعنی حدود 4 درصد کاهش راندمان مشاهده شد.



نمودار شماره 5: الف -تاثیر عوامل مصرف کننده رادیکال و ب - تاثیر آنیون‌های اصلی آب، بر تخریب پاراکوات در فرایند ZG/UV (pH=7، بارگذاری کاتالیست=10 درصد، غلظت کاتالیست=0/5 گرم در لیتر، غلظت آلاینده=10 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

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

بررسی اثر سمیت زیستی باقیمانده پاراکوات بر روی

دافنیا مگنا، قبل و پس از فرایند تصفیه

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

جدول شماره 4: مقادیر LC₅₀ و TU برای نمونه های خام و تصفیه

شده پاراکوات تحت فرایند ZG/UV طی مدت زمان 96 ساعت

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

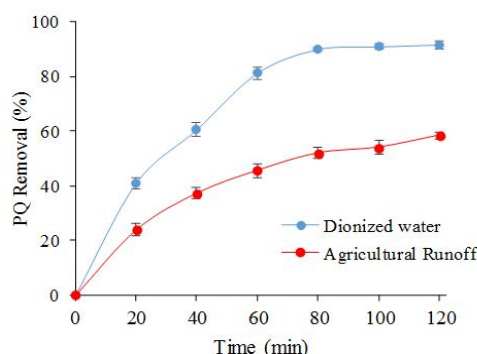
با توجه به داده‌های به دست آمده، بقای دافنیا مگنا متأثر از سمیت آفت کش پاراکوات بوده و میزان سمیت این آفت کش در پساب تصفیه شده خروجی از فرایند فتوکاتالیستی نیز بسیار کم‌تر از پساب خام بوده است.

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 مولکولی	جرم مولکولی (g/mol)
4-carboxy-1-Methylpyridinium chloride	(C ₇ H ₆ NO ₂) ⁺ .Cl ⁻		1735
4-methyl-pyridine	C ₆ H ₇ 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 ₄ 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)

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

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 cm^{-1} مشاهده می شوند به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی O-H، C-O، خمشی و C=O (کربونیل) می باشند (24). طیف IR مربوط به rGO مشابه GO است ولی شدت پیک ها به علت فرآیند احیا کم تر است. اگرچه باندهای جذبی در نواحی 1060، 1385 و 1660 cm^{-1} به طور چشم گیری کاهش یافته است که بیانگر احیای GO به rGO می باشد. در مورد کاتالیست ZG-2، علاوه بر باندهای کششی مرتبط با GO، rGO 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 ZG-2 نشان می دهد. در مورد GO پیک ظاهر شده در ناحیه $10/8^\circ$ درجه، مطابق با کد استاندارد 001 بوده و مربوط به گروه های عاملی اکسیژن دار متصل به لبه ها و طرفین صفحات کربنی می باشد (26). در الگوی XRD مربوط به rGO، یک پیک انکسار پهن در ناحیه $24/1^\circ$ درجه مشاهده می شود که کاهش تعداد زیادی از گروه های عاملی اکسیژن دار و در نتیجه احیای موفقیت آمیز GO به rGO را تایید می کند (27). در مورد کاتالیست ZG-2، پیک های انکسار یافت شده در زوایای $31/59^\circ$ ، $34/27^\circ$ ، $36/09^\circ$ ، $47/5^\circ$ ، $56/44^\circ$ ، 63° ، $66/5^\circ$ ، $67/88^\circ$ ، $69/07^\circ$ و $77/34^\circ$ درجه،

مربوط به ZnO در ساختار کاتالیست ZG-2 می باشند که به ترتیب مطابق با الگوی پیک های 100، 002، 101، 102، 110، 103، 200، 112، 201، 004 و 202 در ZnO استاندارد می باشد (JCPDS card No. 36-1451) (25).

با توجه به نمودار منحنی های جذب و واجذب نیتروژن (نمودار شماره 1-ج)، می توان اذعان نمود که کامپوزیت ZG-2 از ایزوترم نوع 4 که مربوط به ترکیبات مزوپور می باشد تبعیت می کند. در جدول شماره 1 اندازه حفرات برای rGO و ZG-2 به ترتیب 410/62 و 123/54 آنگستروم ذکر شده است. بنابراین بر طبق دسته بندی IUPAC، ترکیبات مذکور در دسته ترکیبات مزوپور 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 ZG-2 مقایسه با rGO، به سبب انسداد حفرات rGO توسط نانوذرات ZnO بوده است (30).

نتایج آنالیز FE-SEM که مورفولوژی ظاهری کاتالیست سنتز شده را نشان می دهد، در تصویر شماره 1-الف، ب و ج، به ترتیب برای rGO، ZnO و ZG-2 نشان داده شده است. در تصویر شماره 1-الف مورفولوژی 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 نانوصفحات rGO توزیع شده اند و ساختار کروی شکل متراکم نانوذرات ZnO که با نانوصفحات rGO احاطه شده اند، ترکیب خوب این دو را تأیید می کند (31، 32).

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

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

تاثیر تغییرات بارگذاری وزنی rGO در محدوده 5، 10 و 20 درصد وزنی بر فرایند تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش 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 ربایش 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 جذب بیش‌تر آلاینده‌ها قبل از تخریب آن‌ها توسط ZnO موثر است (30).

در این مطالعه آزمایشات مربوط به تاثیر 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 بین pH برابر 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

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 آلاینده و کاتالیست اتفاق می‌افتد که در نتیجه سبب افزایش راندمان تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش می‌شود. بر طبق نتایج بالا، pH برابر 7 به عنوان pH بهینه برای مراحل بعدی آزمایشات انتخاب شد. دهقانی و فدایی (2012) در مطالعه خود بر روی تخریب فتوکاتالیستی دیازینون توسط ZnO گزارش نمودند که حداکثر اثربخشی ZnO بین pH برابر 6 و 8 اتفاق می‌افتد (34).

نمودار شماره 3-الف تاثیر غلظت‌های اولیه نانوکاتالیست ZG را در تخریب فتوکاتالیستی آفت‌کش 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 آلاینده و سپس افزایش فعل و انفعالات 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 خودکار و همکاران (2018) مطابقت داشته است (37).

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

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

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

در مطالعه حاضر همچنین، تاثیر شدت نور فرابنفش در محدوده 60 تا 220 وات در مترمربع بر تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات بررسی گردید و نتایج در نمودار شماره 4 نمایش داده شده است. بر طبق نتایج، با افزایش شدت نور تابشی، راندمان تخریب نیز افزایش می‌یابد. دلیل آن این است که تابش نور فرابنفش، فوتون‌های نوری مورد نیاز برای برانگیختگی کاتالیست ZG را فراهم می‌کند. بنابراین در شدت‌های تابش نور بیش‌تر، جفت الکترون-حفره بیش‌تری بر روی سطح نیمه‌رسانا تولید خواهد شد که در نتیجه آن نرخ واکنش افزایش می‌یابد (39). نتایج حاصل، با یافته‌های حاصل از پژوهش ابراهیمی و همکاران (2020) در ارتباط با تخریب فتوکاتالیستی آفت کش 2-4 دی در حضور کامپوزیت Mn²⁺doped ZnO/Graphene مطابقت دارد (40).

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

نتایج حاصل از تاثیر ترکیبات معدنی مصرف‌کننده رادیکال بر فرآیند تخریب فتوکاتالیستی آفت کش مورد مطالعه در حضور نانو کاتالیست ZG در نمودار شماره 5-ب نمایش داده شده است. بر طبق نتایج، راندمان تخریب پاراکوات در حضور تمامی آنیون‌ها کاهش یافته است (41). علت این کاهش راندمان می‌تواند جذب نور

فرابنفش توسط این آنیون‌ها باشد که از فتولیز بیش‌تر ملکول‌های آب و تولید رادیکال هیدروکسیل جلوگیری می‌کند و بنابراین مقدار رادیکال هیدروکسیل در دسترس برای اکسیداسیون آلاینده کاهش می‌یابد (42،43). به‌طور خلاصه اثر بازدارندگی این آنیون‌ها به‌علت 1- مصرف گونه‌های واکنش‌پذیر در یک مسیر غیر رادیکالی و 2- تغییر گونه‌های واکنش‌پذیر به آنیون‌های رادیکالی با قدرت اکسیداسیون کم‌تر و 3- کاهش مساحت سطح و مکان‌های فعال بر روی سطح کاتالیست به‌وسیله جذب شدن بر روی آن‌ها می‌باشد (44). نتایج حاصل با یافته‌های سایر محققین در این زمینه مطابقت دارد (41،44).

با توجه به نتایج آزمایشات صورت گرفته در ارتباط با روند تغییرات درصد تخریب کربن آلی در تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات در سیستم ZG/UV (نمودار شماره 6-الف)، معدنی‌سازی کامل پاراکوات در سیستم مذکور نیازمند مدت زمانی بیش از 120 دقیقه می‌باشد. این امر می‌تواند به علت تولید محصولات واسطه و رقابت آن‌ها با ملکول‌های آلاینده در فرآیند تخریب فتوکاتالیستی باشد (45). در پژوهش Eleburuike (2013)، در بررسی تخریب فتوکاتالیستی آفت کش پاراکوات دی کلراید توسط نانولوله‌های TiO₂ اصلاح شده با CeO₂ (Ce-TNTs)، راندمان معدنی‌سازی پاراکوات در شرایط بهینه برابر با 51/1 درصد گزارش شده است (46).

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

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

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

در این مطالعه، راندمان تخریب فتوکاتالیستی 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 می باشد. این کاهش راندمان به سبب حضور آنیون های مداخله گر، جامدات محلول و آلاینده های آلی در نمونه زهاب کشاورزی و اثر رادیکال خواری آن ها و همچنین اثر بازدارندگی بر روی عملکرد کاتالیستی کاتالیست ZG در فرآیند ZG/UV می باشد (50). ضمن این که مقادیر بالای COD، حضور ترکیبات آلی در مقادیر بالا را در نمونه زهاب کشاورزی نشان می دهد که می تواند 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

دافنیا مگنا انجام شد و نتایج حاصل در جدول شماره 4 ارائه شده است. با توجه به داده های جدول شماره 4، با گذشت زمان، واحد سمیت در نمونه های تصفیه شده حاوی پاراکوات در سیستم ZG/UV در مقایسه با نمونه های خام کاهش یافت که نشان می دهد سمیت حاد طی 96 ساعت، 3/37 مرتبه کاهش یافته است. بر طبق نتایج، سمیت آلاینده و پساب در طول زمان کاهش یافته که می تواند به علت نقش موثر فرآیند ZG/UV در تخریب آلاینده و همچنین تشکیل محصولات واسطه با سمیت کم تر باشد. بر اساس جدول طبقه بندی 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 می توان پساب تصفیه شده را در رده اندکی سمی طبقه بندی نمود. در خاتمه، یافته های این مطالعه اثبات نمود که فرآیند ZG/UV، قابلیت کاهش موثر سمیت آفت کش پاراکوات را دارد و این فرآیند می تواند به عنوان یک روش موثر در سمیت زدایی سموم موجود در زهاب کشاورزی و پساب صنایع مورد استفاده قرار گیرد. نتایج حاضر با یافته های 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 1397-2-15-12370 و کد اخلاق IR.IUMS.REC.1397.1153 می باشد. بدین وسیله از معاونت محترم پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی ایران تشکر و قدردانی به عمل می آید.

References

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

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

- 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, Kaewbuddee C, Wantala K. Photocatalytic paraquat degradation over TiO₂ modified by hydrothermal technique in alkaline solution. *J Adv Oxid Technol* 2017; 20(2): 1-12.
 6. Cantavenera MJ, Catanzaro I, Loddo V, Palmisano L, Sciandrello G. Photocatalytic degradation of paraquat and genotoxicity of its intermediate products. *J Photochem Photobiol A* 2007; 185(2-3): 277-282.
 7. EPA. Paraquat dichloride. 1997. Available from: <https://archive.epa.gov/pesticides/reregistration/web/pdf/0262fact.pdf>. Accessed May 2, 2021
 8. Rossi L. Reregistration Eligibility Decision (RED): Paraquat Dichloride. Washington DC. EPA. 1997.
 9. Fischer H, Summers LA. Synthesis, polarography and herbicidal activity of quaternary salts of 2(4 yridyl)1, 3, 5 riazines, 5(4 yridyl) pyrimidine, 2(4 yridyl) pyrimidine and related compounds. *J Heterocycl Chem* 1980; 17(2): 333-336.
 10. Carneiro M, Puignou L, Galceran M. Comparison of capillary electrophoresis and reversed-phase ion-pair high-performance liquid chromatography for the determination of paraquat, diquat and difenzoquat. *J Chromatogr A* 1994; 669(1-2): 217-224.
 11. Hodgeson J, Bashe W, Eichelberger JW. Method 549.2: Determination of Diquat and Paraquat in Drinking Water by Liquid-solid Extraction and High Performance Liquid Chromatography with Ultraviolet Detection. Washington DC: EPA. 1997.
 12. Rial-Otero R, Cancho-Grande B, Perez-Lamela C, Simal-Gándara J, Arias-Estévez M. Simultaneous determination of the herbicides diquat and paraquat in water. *J Chromatogr Sci* 2006; 44(9): 539-542.
 13. Astaraki H, Masoudpanah S, Alamolhoda S. Effects of fuel contents on physicochemical properties and photocatalytic activity of CuFe₂O₄/reduced graphene oxide (RGO) nanocomposites synthesized by solution combustion method. *J Materi Res Technol* 2020; 9(6): 13402-13410.
 14. Zhao L, Deng C, Xue S, Liu H, Hao L, Zhu M. Multifunctional g-C₃N₄/Ag NPs intercalated GO composite membrane for SERS detection and photocatalytic degradation of paraoxon-ethyl. *Chem Eng J* 2020; 402: 1-10.
 15. Chauhan PS, Kant R, Rai A, Gupta A, Bhattacharya S. Facile synthesis of ZnO/GO nanoflowers over Si substrate for improved photocatalytic decolorization of MB dye and industrial wastewater under solar irradiation. *Mater Sci Semicond Process* 2019; 89: 6-17.
 16. Garrido I, Aznar-Cervantes S, Aliste M, Yáñez-Gascón MJ, Vela N, Cenis JL, et al. Photocatalytic performance of electrospun silk fibroin/ZnO mats to remove pesticide

- residues from water under natural sunlight. *Catalysts* 2020; 10(1): 1-15.
17. Sun T, Fan Y, Fan P, Geng F, Chen P, Zhao F. Use of graphene coated with ZnO nanocomposites for microextraction in packed syringe of carbamate pesticides from juice samples. *J Sep Sci* 2019; 42(12): 2131-2139.
 18. György E, Logofatu C, del Pino ÁP, Datcu A, Pascu O, Ivan R. Enhanced UV-and visible-light driven photocatalytic performances and recycling properties of graphene oxide/ZnO hybrid layers. *Ceram Int* 2018; 44(2): 1826-1835.
 19. Rattan S, Kumar S, Goswamy J. In-situ one pot synthesis of graphene-ZnO nanohybrid and its application to UV light detection. *Mater Res Exp* 2020; 7(1): 015058.
 20. Nipane SV, Mali MG, Gokavi GS. Reduced graphene oxide supported silicotungstic acid for efficient conversion of thiols to disulfides by hydrogen peroxide. *Ind Eng Chem Res* 2014; 53(10): 3924-3930.
 21. Ahmadi E, Kakavandi B, Azari A, Izanloo H, Gharibi H, Mahvi AH, et al. The performance of mesoporous magnetite zeolite nanocomposite in removing dimethyl phthalate from aquatic environments. *Desalin Water Treat* 2016; 57(57): 27768-27782.
 22. Posecion NC, Ostrea EM, Bielawski DM. Quantitative determination of paraquat in meconium by sodium borohydride-nickel chloride chemical reduction and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). *J Chromatogr B Analyt Technol Biomed Life Sci* 2008; 862(1-2): 93-99.
 23. Abir K, Abdul RR, Mohamad AI, Daniel B, Hélène B, Farouk J. Multiresidue method for determination of 67 pesticides in water samples using solid-phase extraction with centrifugation and gas chromatography-mass spectrometry. *American J Anal Chem* 2012; 3(3): 257-265.
 24. Wang H, Yuan X, Wu Y, Chen X, Leng L, Wang H, et al. Facile synthesis of polypyrrole decorated reduced graphene oxide-Fe₃O₄ magnetic composites and its application for the Cr (VI) removal. *Chem Eng J* 2015; 262: 597-606.
 25. Thangavel S, Thangavel S, Raghavan N, Krishnamoorthy K, Venugopal G. Visible-light driven photocatalytic degradation of methylene-violet by rGO/Fe₃O₄/ZnO ternary nanohybrid structures. *J Alloys Compd* 2016; 665: 107-112.
 26. Bai S, Shen X, Zhong X, Liu Y, Zhu G, Xu X, et al. One-pot solvothermal preparation of magnetic reduced graphene oxide-ferrite hybrids for organic dye removal. *Carbon* 2012; 50(6): 2337-2346.
 27. Zhang M, Jia M, Jin Y. Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposite as high performance anode for lithium ion batteries. *Appl Surf Sci* 2012; 261: 298-305.
 28. Luo X, Wang C, Luo S, Dong R, Tu X, Zeng G. Adsorption of As (III) and As (V) from water using magnetite Fe₃O₄-reduced graphite oxide-MnO₂ nanocomposites. *Chem Eng J* 2012; 187: 45-52.
 29. Feng Q, Li S, Ma W, Fan H-J, Wan X, Lei Y, et al. Synthesis and characterization of Fe₃O₄/ZnO-GO nanocomposites with improved photocatalytic degradation methyl orange under visible light irradiation. *J Alloys Compd* 2018; 737: 197-206.
 30. Ong CB, Mohammad AW, Ng LY, Mahmoudi E, Azizkhani S, Hairom NHH. Solar photocatalytic and surface enhancement of ZnO/rGO nanocomposite: Degradation of

- perfluorooctanoic acid and dye. *Process Saf Environ Prot* 2017; 112: 298-307.
31. Sun Y-F, Chen W-K, Li W-J, Jiang T-J, Liu J-H, Liu Z-G. Selective detection toward Cd²⁺ using Fe₃O₄/RGO nanoparticle modified glassy carbon electrode. *J Electroanal Chem* 2014; 714: 97-102.
 32. Teo P, Lim H, Huang N, Chia CH, Harrison I. Room temperature in situ chemical synthesis of Fe₃O₄/graphene. *Ceram Int* 2012; 38(8): 6411-6416.
 33. Shibin O, Yesodharan S, Yesodharan E. Sunlight induced photocatalytic degradation of herbicide diquat in water in presence of ZnO. *J Environ Chem Eng* 2015; 3(2): 1107-1116.
 34. Dehghani M, Fadaei A. 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, Kırarşan M, Karaca S, Khataee A, Karimi A. Sonocatalytic removal of naproxen by synthesized zinc oxide nanoparticles on montmorillonite. *Ultrason Sonochem* 2016; 31: 250-256.
 43. Fenoll J, Flores P, Hellín P, Martínez CM, Navarro S. Photodegradation of eight miscellaneous pesticides in drinking water after treatment with semiconductor materials under sunlight at pilot plant scale. *Chem Eng J* 2012; 204: 54-64.
 44. Li B, Liu T, Wang Y, Wang Z. ZnO/graphene-oxide nanocomposite with remarkably enhanced visible-light-driven photocatalytic performance. *J Colloid Interface Sci* 2012; 377(1): 114-121.
 45. Eleburuike NA, Bakar WAWA, Ali R, Omar MF. Photocatalytic degradation of paraquat dichloride over 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 FeII/Fe2III/O₄@ C as an efficient activator of peroxymonosulfate. Appl Catal B 2017; 219: 216-230.
 50. Segura C, Zaror C, Mansilla HD, Mondaca MA. Imidacloprid oxidation by photo-Fenton reaction. J Hazard Mater 2008; 150(3): 679-686.
 51. Farzadkia M, Dadban Shahamat Y, Nasser 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.