



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی

ارزیابی کارایی حذف فوتوکاتالیستی فنیتروتیون از محیط‌های آبی توسط نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با دی اکسید سرب

سیدخبات نی نوا^۱، بهاره لرستانی^{۱*}، مهرداد چراغی^۱، سهیل سبحان اردکانی^۱، بهزاد شاهمرادی^۲

- ۱- گروه علوم و مهندسی محیط‌زیست، دانشکده علوم پایه، واحد همدان، دانشگاه آزاد اسلامی، همدان، ایران
۲- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

چکیده

زمینه و هدف: فنیتروتیون یکی از سموم فاسفرد است که از راه‌های مختلف از جمله توسط فاضلاب‌های صنعتی و زه‌آب‌های کشاورزی به منابع آبی وارد می‌شود. با توجه به اینکه این سم به دلیل ایجاد کمپلکس‌های قوی، غیرقابل تجزیه زیستی است، حذف آن با روش‌های اکسیداسیون پیشرفته ضروری است. لذا، این مطالعه با هدف بررسی کارایی حذف سم فنیتروتیون توسط نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی‌اکسید سرب ($\text{GO@Fe}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2$) از محلول آبی انجام شد.

روش بررسی: در این پژوهش، نانوکامپوزیت $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2$ سنتز و به عنوان فوتوکاتالیست برای حذف فنیتروتیون مورد استفاده قرار گرفت. خصوصیات ظاهری نانوکامپوزیت با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، آنالیز طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDX)، طیف‌سنجی مادون قرمز فوریه (FT-IR) و آنالیز خاصیت مغناطیسی (VSM) بررسی شد. همچنین، اثر متغیرهای pH (۹-۲)، غلظت فوتوکاتالیست (۴۰-۱۰ mg/L) و زمان تماس (۹۰-۰ min) بر کارایی حذف فنیتروتیون بررسی شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس تا ۶۰ min و غلظت فوتوکاتالیست تا ۲۰ mg/L، کارایی حذف فنیتروتیون افزایش یافت. از طرفی، بیشینه نرخ حذف فنیتروتیون در $\text{pH} = 4$ ثبت شد. نتایج بررسی سینتیک فرآیند فوتوکاتالیستی حذف فنیتروتیون توسط $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2$ نشان داد که فرآیند از سینتیک مرتبه اول پیروی کرده است.

نتیجه‌گیری: نانوکامپوزیت $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4@\text{CeO}_2$ می‌تواند به عنوان یک فوتوکاتالیست موثر و در دسترس برای حذف فنیتروتیون از پساب‌های صنعتی تحت تابش فرابنفش مورد استفاده قرار گیرد.

اطلاعات مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۳/۰۱
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۳/۰۵/۱۵
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۵/۲۰
تاریخ انتشار: ۱۴۰۳/۰۹/۲۱

واژگان کلیدی: فنیتروتیون، تابش فرابنفش، دی‌اکسید سرب، فاضلاب، فوتوکاتالیست

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

lorestanib@iauh.ac.ir

Please cite this article as: Naynava SKh, Lorestani B, Cheraghi M, Sobhanardakani S, Shahmoradi B. Assessment of efficient photocatalytic fenitrothion elimination from aqueous solution using magnetic graphene oxide functionalized with cerium dioxide nanocomposite. Iranian Journal of Health and Environment. 2024;17(3):531-46.



مقدمه

طی سال‌های اخیر، آلودگی منابع آب سطحی و زیرزمینی توسط آفت‌کش‌ها با توجه به کاربرد گسترده این مواد شیمیایی در کشاورزی و باغداری و اراضی جنگلی به یک مشکل محیط‌زیستی جدی تبدیل شده است. با توجه به حجم بالای کاربرد سموم آفت‌کش، مواجهه انسان با این گونه سموم تقریباً غیرقابل اجتناب بوده و در نتیجه بروز عوارض و اثرات سوء آن بر سلامت انسان‌ها از جمله سرطان‌زایی و جهش‌زایی نیز افزایش یافته است (۱، ۲). علی‌رغم این‌که، سموم ارگانوفسفره در ایجاد سمیت حاد، بیشتر از سموم ارگانوکلره اهمیت دارند، اما با سرعت بیشتری در محیط تجزیه می‌شوند. این دسته از آفت‌کش‌ها از راه‌های مختلفی همچون فاضلاب‌های صنعتی، زه‌آب کشاورزی و استفاده از مواد شیمیایی می‌توانند به منابع آب وارد شوند (۳، ۴).

فنیتروتیون ($C_9H_{12}NO_5PS$) از جمله سموم ارگانوفسفره و یک حشره‌کش به نسبت فرار است که برای از بین بردن مگس و کنه به مقدار زیاد مورد استفاده قرار می‌گیرد (۵، ۶). سازمان جهانی بهداشت این آفت‌کش را جزو سموم با درجه خطر متوسط در طبقه II طبقه‌بندی کرده است. این سم به وفور در مزارع کشاورزی استفاده و باقیمانده‌های آنها در منابع آب سطحی و زیرزمینی یافت می‌شود که ورود این مواد آلاینده به منابع تأمین آب شرب می‌تواند اثرات مخرب بر سلامت انسان و محیط‌زیست داشته باشد (۷). تحقیقات نشان داده است که سموم ارگانوفسفره بر روی استیل‌کولین استراز اثر گذاشته و باعث بروز عوارض عصبی بسیار شدید در جنین می‌شوند. همچنین، سردرد، تهوع، مشکلات گوارشی، عوارض پوستی، مشکلات کبدی، کلیوی، کاهش وزن، اختلالات جنسی، افزایش ناهنجاری، صدمات سلولی و ژنتیکی و حتی مرگ از جمله عوارضی است که پس از مواجهه با این سموم گزارش شده است (۸). حداکثر غلظت مجاز فنیتروتیون در آب توسط اتحادیه اروپا برابر با $0.100 \mu\text{g/L}$ و برای مجموع حشره‌کش‌ها برابر با $0.500 \mu\text{g/L}$ تعیین شده است (۷، ۹).

بیشتر سموم مورد استفاده به دلیل ایجاد کمپلکس‌های قوی، غیرقابل تجزیه زیستی بوده و فرآیندهای تصفیه متداول فاضلاب مانند فیلترهای غشایی، تبادل یونی، انعقاد و لخته‌سازی و جذب روش موثری برای حذف آنها محسوب نمی‌شوند (۱۰، ۱۱). به‌علاوه، این روش‌ها معمولاً مقادیر قابل توجهی لجن تولید می‌کنند که مشکلات محیط‌زیستی دیگری را به دنبال خواهد داشت (۱۲). از این‌رو و با توجه به محدودیت‌هایی که هر کدام از روش‌های مذکور دارند، به کارگیری روش‌های دوست‌دار محیط‌زیست و روش‌هایی که مصرف انرژی پایینی دارند، بسیار مورد توجه قرار گرفته است که یکی از این روش‌ها، تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها به عنوان فناوری ارزان و دوست‌دار محیط‌زیست است (۱۳). این سیستم‌ها مبتنی بر تولید رادیکال‌های آزاد به‌ویژه OH^\bullet هستند که به دلیل قدرت اکسیدکنندگی زیاد خود تمایل زیادی برای تجزیه ترکیبات دارند و با عنوان روش‌های اکسیداسیون پیشرفته نامیده می‌شوند. فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته شامل روش‌های وابسته به فنتون، فنتون‌تون، سونولیز، روش‌های وابسته به UV و ازن‌زنی، روش‌های فوتوکاتالیستی و یا ترکیبی از این روش‌ها هستند (۱۴). از مزایای این روش‌ها می‌توان به کارایی بالا، سهولت اجرا، قابلیت بازیابی و مدیریت آسان اشاره کرد که طی آن آلاینده‌ها به کمک کاتالیزورهای مناسب به‌طور کامل تجزیه و به مولکول‌های آب، دی‌اکسیدکربن و اسیدهای معدنی تجزیه می‌شوند (۱۵). واکنش‌های فوتوکاتالیستی از طریق تابش نوری با انرژی بزرگ‌تر یا مساوی با انرژی باند گپ (E_{bg})، به یک نیمه‌رسانا انجام می‌شود که باعث برانگیخته شدن الکترون‌های نوار ظرفیت و انتقال آنها به نوار رسانش می‌شود. الکترون برانگیخته شده می‌تواند مولکول‌های آلاینده را احیا کند یا با الکترون گیرنده نظیر O_2 جذب شده روی سطح کاتالیست یا حل شده در آب واکنش داده و آنیون رادیکالی سوپراکسید ($O_2^{\bullet-}$) را تولید کند. حفره ایجاد شده در نوار رسانش نیز می‌تواند به‌طور مستقیم مولکول‌های

اکسیژن محلول، توزیع شدت تابش، میزان فتوکاتالیست، نرخ جریان هوا، دما و غلظت هیدروژن پراکسید، تاثیرات افزایشی و غلظت اولیه واکنش دهنده، طول موج، میزان منبع انرژی نوری فتوکاتالیست، مدت زمان پرتو دهی و pH تاثیرات کاهشی بر عملکرد فرآیند فتوکاتالیست دارند (۱۵). بر این اساس، در این مطالعه نسبت به سنتز یک فتوکاتالیست ناهمگون بر پایه دی اکسید سریم اصلاح شده بر بستر گرافن اکساید مغناطیسی و ارزیابی کارایی آن در تخریب حشره کش فنیتروتیون از محلول آبی تحت تابش UV اقدام شد. بدیهی است که مگنتایت موجود در ساختار فتوکاتالیست ضمن اثرگذاری بر تخریب حشره کش، می تواند به جداسازی آسان تر فتوکاتالیست از محلول آبی نیز منجر می شود.

مواد و روش ها

مواد و دستگاه های مورد استفاده

این مطالعه کاربردی، در مقیاس آزمایشگاهی و در شرایط بسته طراحی شد. مواد مورد استفاده در این واکنش شامل پودر گرافیت، اسید سولفوریک، پتاسیم پرسولفاید، پنتا اکسید فسفر، نیترات سریم، دی کلرید آهن، تری کلرید آهن، اسید کلریدریک، هیدروکسید سدیم و فنیتروتیون بوده که همگی از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. استوک فنیتروتیون به وسیله انحلال ۱/۰ g از پودر جامد در ۱/۰ L آب دوبار تقطیر تهیه شد. به علاوه، دستگاه اسپکتروفوتومتر Perkin Elmer مدل CT 06484، دستگاه pH متر Jenway مدل ۳۵۱۰ و لامپ فرابنفش UV-C مورد استفاده قرار گرفتند.

آماده کردن گرافن اکساید مغناطیسی ($GO@Fe_3O_4$)

در این مطالعه، گرافن اکساید به روش هامر تولید شد. بدین منظور، ۴/۰ g پودر گرافیت با ۲۴ mL اسید سولفوریک، ۸/۰ g پتاسیم پرسولفات و ۸/۰ g پنتا اکسید فسفر ترکیب و به مدت ۶/۰ h در دمای ۸۰ °C همزده شد. سپس، محلول به آرامی در دمای اتاق سرد و با ۳۰۰ mL آب دوبار تقطیر رقیق و در نهایت توسط کاغذ صافی (واتمن، ۲۲ μm) فیلتر

آلاینده را اکسید کرده یا با H_2O یا OH^- واکنش داده و آنها را به رادیکال های هیدروکسیل (OH^*) تبدیل کند (۱۳، ۱۴).

Zandipak و همکاران (۲۰۲۴) کارایی فتوکاتالیست کربن نیتريد ترکیب شده با پلیمر آلی کووالانسی در تخریب آلاینده های آلی از محلول آبی را ۹۸ درصد گزارش کردند (۱۶). در مطالعه ای دیگر، Ghanbari و همکاران (۲۰۱۹) کارایی فتوکاتالیست ناهمگون مگنتایت مغناطیسی عامل دار شده با دی اکسید سریم در تخریب رنگ های مصنوعی از منابع آبی را قابل قبول گزارش کردند (۱۷).

فتوکاتالیست ها شامل موادی نظیر دی اکسید تیتانیوم، اکسید روی، اکسید سریم، دی اکسید زیرکونیوم، تری اکسید تنگستن، اکسید وانادیوم، اکسید آهن، سولفید کادمیوم، سولفید روی و غیره هستند (۱۸). در این میان، اکسید سریم (CeO_2)، اکسید فلزی نیمه رسانایی است که برای فعال سازی آن باید تابشی با انرژی بزرگ تر از ۳/۲ eV (طول موج کوچک تر از ۳۹۰ nm) به آن تابیده شود که تحت تابش فرابنفش تبدیل به یک کاتالیست برای انجام واکنش می شود (۱۹). اکسید سریم به عنوان کاتالیزور برای حذف گازهای سمی از آگزوز خودرو استفاده می شود. در سال های اخیر نیز این کاتالیزور به دلیل برخورداری از خصوصیات مانند غیرسمی بودن و نداشتن نقش زیستی به عنوان فتوکاتالیست برای تخریب آلاینده های آلی توجه محققین را به خود جلب کرده است (۲۰). از طرفی، گرافن دارای خصوصیات فیزیکوشیمیایی و الکتریکی منحصر به فردی است که به دلیل سطح بالای انرژی فعال در واحد وزن و سطح فعال خارجی می تواند ذرات را بیشتر پراکنده کند. از این رو، ترکیب اکسید گرافن با فتوکاتالیست های فلزی به دلیل افزایش جذب آلاینده ها بر روی سطح کاتالیزور، جداسازی و انتقال آسان تر الکترون ها و افزایش محدوده جذب نور قابل اهمیت است (۲۱). نتایج مطالعه بر روی متغیرهای موثر بر عملکرد فتوکاتالیست نشان داد که غلظت

مجدداً pH محلول‌ها اندازه‌گیری شد (۲۲).

آزمایش‌های حذف فوتوکاتالیستی فنیتروتیون

برای انجام آزمایشات حذف، از یک بشر با حجم ۴۵۰ mL حاوی مخلوط ۱۰۰ mL محلول فنیتروتیون و فوتوکاتالیست (GO@Fe₃O₄@CeO₂)، لامپ فرابنفش با پیک طول موج نشی ۲۴۷ nm از نوع UV/C با توان ۸/۰ W و طول ۳۰ cm ساخت شرکت فیلیپس و لوله کوارتز با قطر ۵/۷ cm به عنوان راکتور استفاده شد. در طی فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی فنیتروتیون، محتویات راکتور توسط همزن مغناطیسی مخلوط و فوتوکاتالیست پس از ۹۰ min با استفاده از آهنربای مغناطیسی از سطح محلول نمونه‌گیری جدا شد. پس از آن، طیف جذبی توسط دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۲۷۰ nm قرائت و در نهایت کارایی حذف حشره‌کش توسط فوتوکاتالیست با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد. لازم به ذکر است که به منظور افزایش دقت مطالعه، آزمایش‌ها برای هر متغیر، سه بار تکرار و میانگین حاصل در نظر گرفته شد. به منظور بررسی اثر pH بر حذف فنیتروتیون توسط نانوکامپوزیت (GO@Fe₃O₄@CeO₂)، محلول‌های با غلظت اولیه ۳۰ mg/L از ماده آلاینده تهیه و pH آنها با استفاده از محلول‌های اسیدکلریدریک و هیدروکسیدسدیم ۰/۰۱ M در دامنه ۲ تا ۹ تنظیم شد. با تعیین مقدار بهینه pH، محلول‌هایی با غلظت ۳۰ mg/L از فنیتروتیون و وزن‌های مختلف از فوتوکاتالیست در دامنه ۱۰ تا ۴۰ mg/L در دمای محیط تهیه شد. از طرفی، با تعیین مقدار بهینه pH، محلول‌هایی با غلظت ۳۰ mg/L از ماده آلاینده و مقادیر بهینه از فوتوکاتالیست (mg) در دامنه زمانی صفر تا ۹۰ min تهیه شد.

$$\%R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

در معادله ۱، R نشان‌دهنده نرخ حذف فنیتروتیون و C₀ و C_e نیز به ترتیب بیانگر غلظت اولیه و غلظت تعادلی فنیتروتیون و

شد. در ادامه، ۲/۰ g پودر گرافن به ۹۲ mL محلول اسید سولفوریک و ۱۲ g پرمنگنات پتاسیم اضافه و در حمام یخ قرار گرفت. پس از مدت زمان ۱۵ min، ۲/۰ g نیترات سدیم به محلول بالا اضافه و به مدت ۲/۰ h در دمای ۳۵ °C همزده و در ادامه ۵۶۰ mL آب دوبار تقطیر و ۱۰ mL آب اکسیژنه به آن اضافه شد. در پایان، محصول با آب دوبار تقطیر و اسید کلریدریک شسته و سانتریفیوژ شد (۲۱).

به منظور مغناطیسی کردن اکسیدگرافن، ۱/۳۴۴ g دی‌کلرید آهن و ۰/۸۱۱ g تری‌کلرید آهن در ۳۰ mL آب دوبار تقطیر حل و با ۳۰ mL سوسپانسیون اکسیدگرافن به مدت ۲/۰ h همزده شد (۲۱).

آماده کردن گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با

دی‌اکسیدسیریم (GO@Fe₃O₄@CeO₂)

به منظور آماده سازی GO@Fe₃O₄@CeO₂، ۰/۵ g از نیترات سیریم در ۳۰ mL محلول متانول حل و به ۳۰ mL سوسپانسیون گرافن اکساید مغناطیسی اضافه و به مدت ۲/۰ h اولتراسونیک شد.

سپس، ساختار نمونه تهیه شده با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD)، دستگاه طیف سنجی مادون قرمز فوریه (FTIR) و آنالیز خاصیت مغناطیسی (VSM) بررسی شد. همچنین، مشخصات ساختاری نانوکامپوزیت مغناطیسی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد سنجش قرار گرفت.

تعیین pH نقطه بار سطح صفر (pH_{pzc})

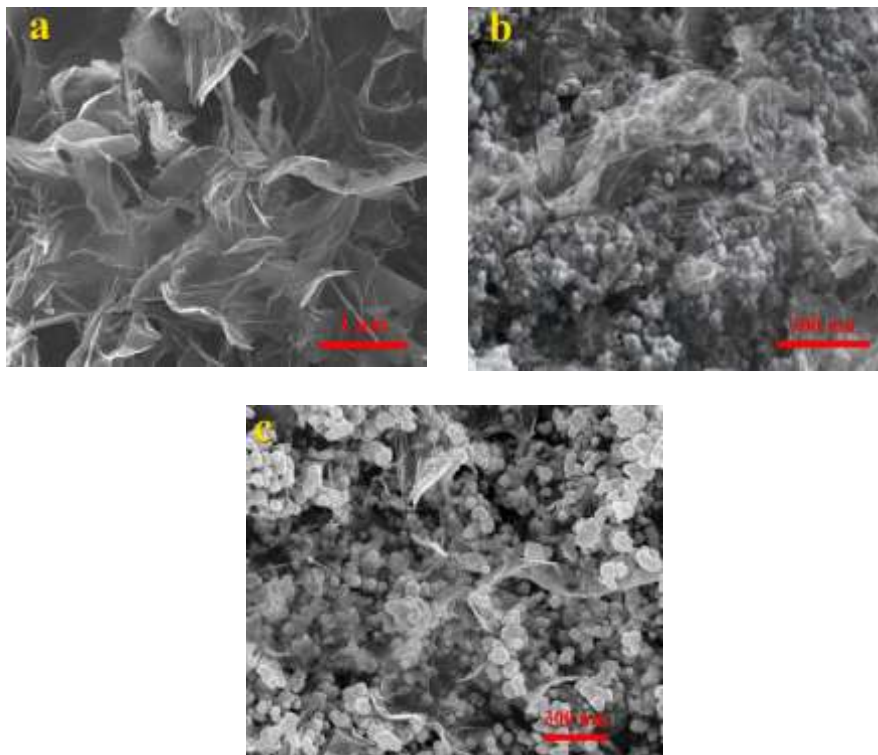
pH_{pzc} نقطه‌ای است که در آن بار سطحی جاذب خنثی است. برای تعیین pH_{pzc}، ۱۰۰ mL کلرید سدیم (۰/۰۱ M) در ظروف آزمایشگاه جداگانه ریخته شد و محلول‌هایی در هفت pH متفاوت (۳ تا ۹) تنظیم شد. از اسید کلریدریک و هیدروکسیدسدیم (۰/۱ M) برای تنظیم pH محلول‌ها استفاده شد. پس از آن، ۰/۰۳ g از فوتوکاتالیست به محلول‌ها افزوده شد و نمونه‌ها در شیکر با سرعت ۱۸۰ rpm قرار داده شدند. پس از گذشت ۲۴ h، نمونه‌ها از محلول جدا شده و

شکل ۱ آورده شده است. همچنین، آنالیزهای XRD، EDX، FTIR، منحنی VSM و آنالیز DRS که بر روی نانوکامپوزیت سنتز شده انجام شدند نیز به ترتیب در اشکال ۲ تا ۴ آورده شده‌اند.

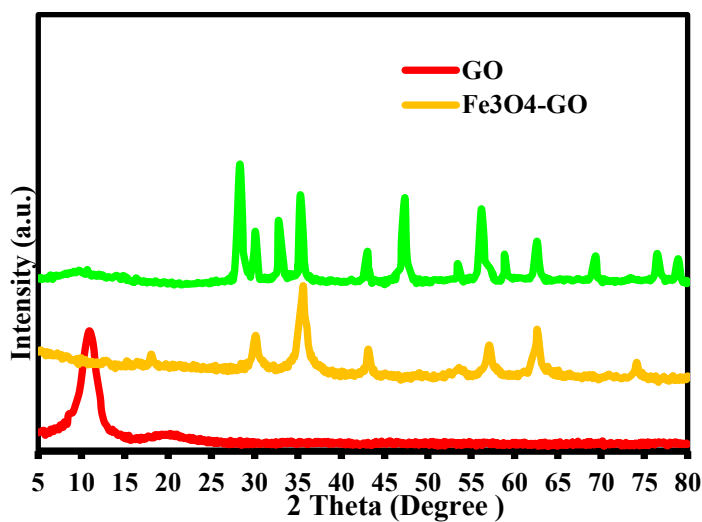
هر دو برحسب mg/L هستند (۱۶).

یافته‌ها

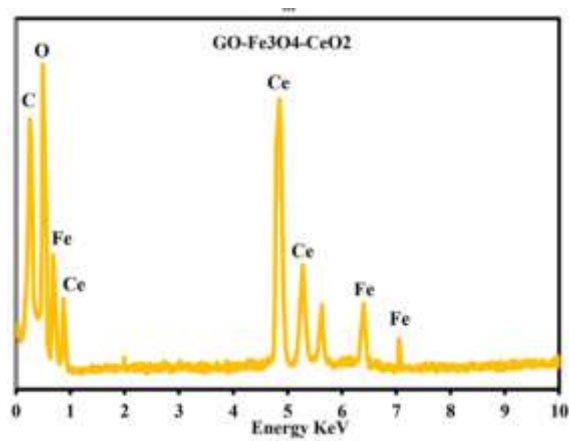
تصویر SEM از نانوکامپوزیت $GO@Fe_3O_4@CeO_2$ در



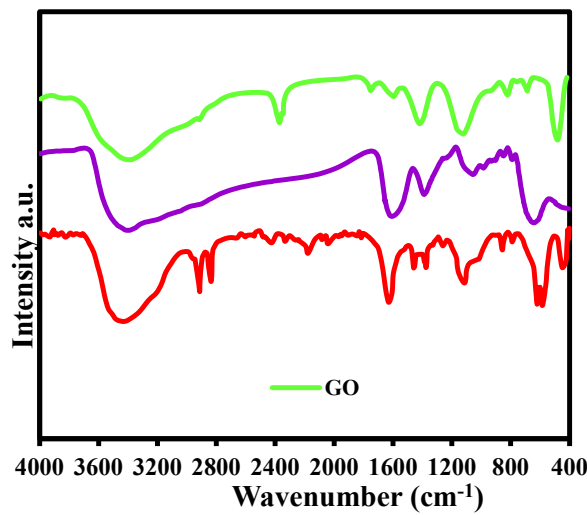
شکل ۱- تصویر SEM از (a) GO، (b) $GO@Fe_3O_4$ و (c) $GO@Fe_3O_4@CeO_2$



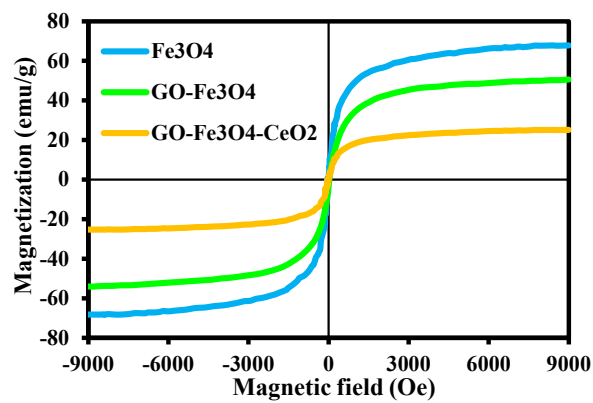
شکل ۲- تصویر XRD از $GO@Fe_3O_4$ ، $GO@Fe_3O_4@CeO_2$ و GO



شکل ۳- تصویر EDX از $GO@Fe_3O_4$ ، $GO@Fe_3O_4@CeO_2$ و GO

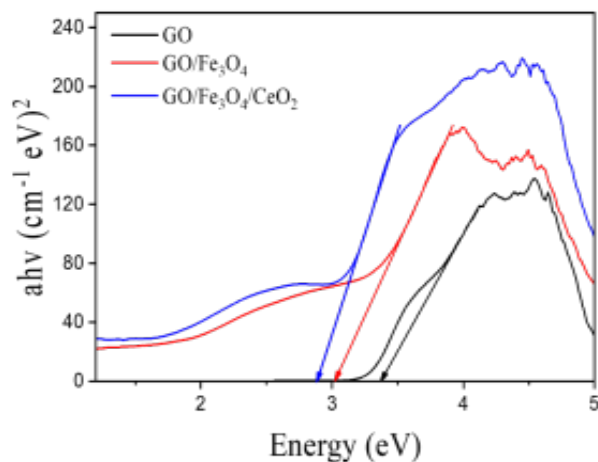


(الف)



(ب)

شکل ۴- تصاویر FTIR (الف)، VSM (ب) و نمودار Tau (ج) از $GO@Fe_3O_4@CeO_2$ و $GO@Fe_3O_4$ ، GO

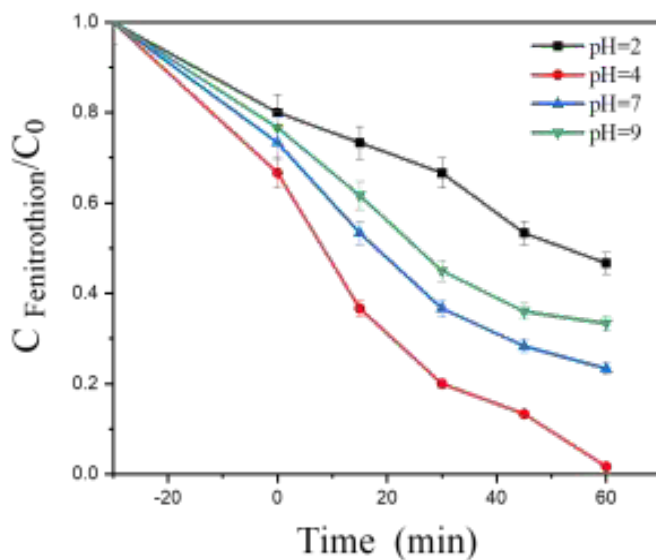


(ج)

ادامه شکل ۴- تصاویر FTIR (الف)، VSM (ب) و نمودار Tau (ج) از GO، GO@Fe₃O₄ و GO@Fe₃O₄@CeO₂

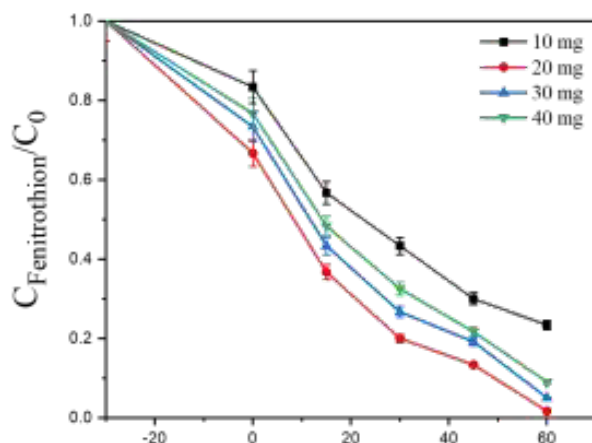
به ترتیب در شکل ۵ (الف تا ج) آورده شده است.

نتایج ارزیابی تاثیر پارامترهای pH، غلظت فوتوکاتالیست و مدت زمان تماس بر نرخ حذف فنیتروتیون

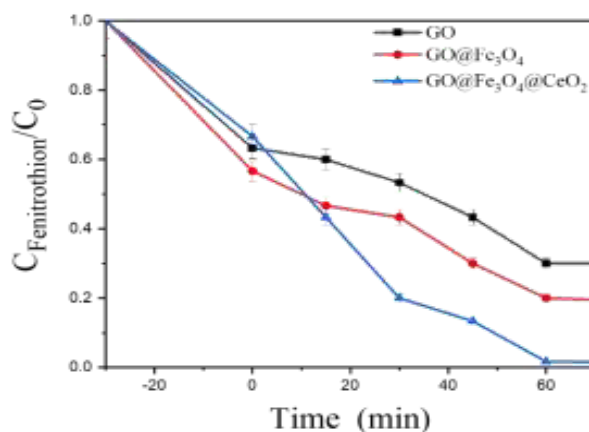


(الف)

شکل ۵- تاثیر pH اولیه محلول (الف)، غلظت فوتوکاتالیست (ب) و زمان تماس (ج) بر نرخ حذف فنیتروتیون توسط GO، GO@Fe₃O₄ و GO@Fe₃O₄@CeO₂ (غلظت اولیه فنیتروتیون = ۳۰ mg/L، غلظت فوتوکاتالیست = ۲۰ mg/L و pH = ۷)



(ب)



(ج)

ادامه شکل ۵- تاثیر pH اولیه محلول (الف)، غلظت فوتوکاتالیست (ب) و زمان تماس (ج) بر نرخ حذف فنیتروتیون توسط GO، GO@Fe₃O₄، GO@Fe₃O₄@CeO₂ (غلظت اولیه فنیتروتیون = ۳۰ mg/L، غلظت فوتوکاتالیست = ۲۰ mg/L و pH = ۷)

هر منحنی به عنوان معیار انتخاب، مدنظر قرار گرفت. مقادیر ثابت‌های سرعت سینتیک مرتبه اول برای حذف فنیتروتیون توسط گرافن اکساید، گرافن اکساید مغناطیسی و گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی‌اکسید سریم در جدول ۱ آورده شده است.

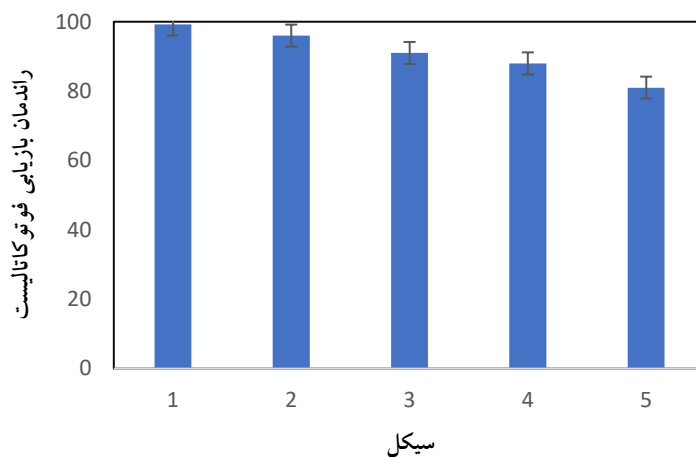
به منظور بررسی سینتیک حذف، نتایج حاصل از قرار گرفتن فوتوکاتالیست‌های مختلف در معرض ۳۰ mg/L حشره‌کش فنیتروتیون توسط مدل سینتیک مرتبه اول مورد بررسی قرار گرفت. پس از آن، معادله مرتبه اول $\ln Ct$ برحسب زمان برای فوتوکاتالیست‌های مختلف ترسیم شد و ضریب رگرسیون

جدول ۱- ثابت‌های سرعت سینتیک مرتبه اول برای حذف فنیتروتیون توسط گرافن اکساید، گرافن اکساید مغناطیسی و گرافن اکساید مغناطیسی عامل‌دار شده با دی‌اکسید سریم

پارامتر	GO	GO@Fe ₃ O ₄	GO@Fe ₃ O ₄ @CeO ₂
R ²	۰/۸۷۹	۰/۹۳۳	۰/۸۹۰
K	۰/۰۱۲	۰/۰۱۷	۰/۰۵۷

شده است. نتایج بیانگر آن است که پس از پنج بار استفاده، کارایی بازیابی فوتوکاتالیست برای فنیتروتیون برابر با ۸۱ درصد است.

نتایج آزمایش‌های بررسی قابلیت بازیابی (استفاده مجدد) فوتوکاتالیست در فرآیند حذف فنیتروتیون در شکل ۶ نشان داده



شکل ۶- نمودار قابلیت استفاده مجدد فوتوکاتالیست برای حذف فنیتروتیون

نتیجه آنالیز XRD (شکل ۲) نیز نشان‌دهنده ۶ پیک ۳۰/۳، ۳۵/۷، ۴۳/۳، ۵۳/۶، ۵۷/۲ و ۶۲/۷ مربوط به نانوذرات مگنتایت بر روی صفحات اکسیدگرافن است که به ترتیب موید بازتاب از صفحات (۲۲۰)، (۳۱۱)، (۴۰۰)، (۴۲۲)، (۵۱۱) و (۴۴۰) هستند. همچنین، وجود پیک‌های شارپ ۲۸/۵، ۳۳/۹، ۴۷/۸، ۵۶/۲، ۵۸/۵، ۶۱/۹ و ۶۹/۳ سنتز نانوذرات دی‌اکسیدسریم را بر روی سطح GO@Fe₃O₄ تأیید می‌کند. نتایج آنالیز EDX به منظور تعیین ترکیبات موجود در ساختار

بحث

نتایج تصویر SEM (شکل ۱) از GO (a)، GO@Fe₃O₄ (b) و GO@Fe₃O₄@CeO₂ (c) نشان‌دهنده ساختار ورقه‌ای گرافن و گرافن اکساید است. شکل ۱-b نانوذرات کروی شکل مگنتایت (Fe₃O₄) را نشان می‌دهد که به خوبی بر روی سطح گرافن اکساید قرار گرفته‌اند. همچنین، شکل ۱-c بیانگر آن است که نانوذرات CeO₂ به طور یکنواخت بر روی سطح GO@Fe₃O₄ پراکنده شده‌اند.

(۲۲). تاثیر pH بر روی حذف حشره‌کش فنیتروتیون نشان داد که با افزایش pH از دو به چهار، کارایی حذف فنیتروتیون از ۵۳/۳ به ۹۸/۵ درصد افزایش یافته است، به طوری که بیشینه ظرفیت حذف در pH برابر با چهار مشاهده شد (شکل ۵-الف). علاوه بر این، نتایج نشان داد که pH_{pzc} نانوکامپوزیت سنتز شده برابر با ۶ بوده است. در نتیجه، سطح فوتوکاتالیست در $pH > 6$ دارای بار منفی و در $pH < 6$ واجد بار مثبت بوده است. در $pH < 6$ ، گروه‌های عاملی کربوکسیل و هیدروکسیل موجود بر سطح نانوکامپوزیت $GO@Fe_3O_4@CeO_2$ پروتونه شده و سطح فوتوکاتالیست دارای بار مثبت می‌شود. همان‌طور که اشاره شد، بیشینه کارایی حذف در pH اسیدی یعنی pH برابر با چهار مشاهده شد. این موضوع را می‌توان با پروتونه بودن سطح فوتوکاتالیست در این pH و ساختار کاتیونی فنیتروتیون که به جذب این حشره‌کش بر روی فوتوکاتالیست توسط نیروهای الکتروستاتیک منجر می‌شود، مرتبط دانست. این نتایج با دستاورد پژوهش Kormali و همکاران (۲۰۰۴) که گزارش کردند در pH اسیدی، نرخ حذف فنیتروتیون از محیط آبی افزایش یافته است، مطابقت دارد (۲۳). نتایج پژوهش Gordi و همکار (۲۰۲۳) که با استفاده از فوتوکاتالیست MIL-100 (Fe)@biomaterial MIL-53 (Fe, Ni) نسبت به حذف فنیتروتیون از محلول آبی اقدام کردند نیز نشان داد که بیشینه کارایی حذف حشره‌کش در pH خنثی حادث شده است (۶).

غلظت فوتوکاتالیست، عامل مهمی در تعیین ظرفیت حذف فوتوکاتالیست برای غلظت اولیه آلاینده است. نتایج بررسی تاثیر غلظت فوتوکاتالیست بر فرآیند حذف آفت‌کش فنیتروتیون نشان داد که با افزایش غلظت فوتوکاتالیست تا 20 mg/L ، کارایی حذف فنیتروتیون به دلیل افزایش سطح و محل‌های جذب قابل دسترسی و همچنین تولید OH^\bullet افزایش یافته است (شکل ۵-ب). از سوی دیگر، افزایش مقدار اولیه فوتوکاتالیست با ایجاد کدورت به نوبه خود باعث کاهش شدت تابش UV و در نتیجه کاهش تولید OH^\bullet شده است. این

فوتوکاتالیست سنتز شده نشان داد که فقط کربن، اکسیژن، آهن و سریم در نمونه‌های فوتوکاتالیست سنتز شده مشاهده می‌شوند (شکل ۳).

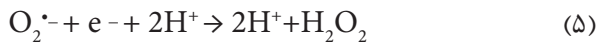
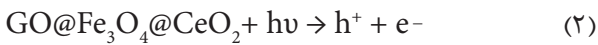
نتایج بررسی طیف‌های مادون قرمز (IR) که توسط اسپکترومتر FTIR در ناحیه $4000-400$ تهیه شدند (شکل ۴-الف)، نشان می‌دهد که پیک موجود در ناحیه 3377 cm^{-1} ناشی از ارتعاشات کششی پیوند OH است و همچنین، در ناحیه 631 cm^{-1} پیوند Fe-O شکل گرفته است. باند 2383 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی C-O از گروه‌های کربونیل و کربوکسیل نسبت داد و 1600 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی C-C و نیز 481 cm^{-1} مربوط به پیوند C-O-C از گروه آلکوکسی است. به علاوه، پیک‌های ناحیه 2177 cm^{-1} و 2913 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی Ce-O مرتبط دانست.

قدرت مغناطیسی مگنتایت، گرافن اکساید مغناطیسی و نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با دی‌اکسیدسیریم ($GO@Fe_3O_4@CeO_2$) به ترتیب حدود $68/6 \text{ emu/g}$ ، $45/5 \text{ emu/g}$ و 23 emu/g به دست آمد (شکل ۴-ب). در این خصوص، کاهش مشاهده شده در خاصیت مغناطیسی را می‌توان با پوشاندن سطح نانوساختار $GO@Fe_3O_4$ توسط لایه دی‌اکسیدسیریم مرتبط دانست.

برای سنجش شکافت انرژی و طول موج جذبی نانوکامپوزیت گرافن اکساید، گرافن اکساید مغناطیسی و گرافن اکساید مغناطیسی عامل دار شده با دی‌اکسیدسیریم از آنالیز DRS استفاده شد. نتایج نشان داد که انرژی باند گپ برابر با $3/37 \text{ eV}$ ، $2/01 \text{ eV}$ و $2/88 \text{ eV}$ به ترتیب برای $GO@Fe_3O_4$ ، $GO@Fe_3O_4@CeO_2$ و GO حاصل شده است (شکل ۴-ج).

pH محلول نقش مهمی در فرآیندهای حذف فوتوکاتالیستی و به ویژه ظرفیت حذف دارد که ناشی از بار سطحی فوتوکاتالیست، میزان یونیزاسیون مواد موجود در محلول و همچنین تفکیک گروه‌های عاملی موجود در جایگاه‌های فوتوکاتالیست است

دیگر سبب فعال شدن دیگر گونه‌های فعال در فرآیند حذف فوتوکاتالیستی می‌شوند. سازوکار مربوطه در معادلات ۲ تا ۷ آورده شده‌اند.



نتایج بررسی قابلیت استفاده مجدد از فوتوکاتالیست سنتز شده نشان داد که $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4\text{@CeO}_2$ بدون تغییر محسوس در کارایی حذف فنیتروتیون تا پنج بار از قابلیت استفاده مجدد برخوردار بوده (شکل ۶) و در چنین شرایطی استفاده از فوتوکاتالیست صرفه اقتصادی دارد. Tizro و همکاران (۲۰۱۹) با استفاده از نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@SiO}_2$ نسبت به حذف فنیتروتیون از محلول آبی اقدام و گزارش کردند که فوتوکاتالیست سنتز شده تا چندین بار از قابلیت استفاده مجدد برخوردار بوده است (۲۶). از جمله محدودیت‌های پژوهش حاضر می‌توان به محدودیت مالی و عدم دسترسی به اطلاعات الکتروشیمی مانند آنالیز امیدانس، فوتوکارنت و عدم تعیین باند رسانش و ظرفیت اشاره کرد. بنابراین، استفاده از این آنالیزها در تحلیل فرآیند حذف فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی از محلول‌های آبی در پژوهش‌های آتی توصیه می‌شود.

نتایج با دستاورد پژوهش Fakhri و همکاران (۲۰۲۰) که گزارش کردند حذف دیازینون از محیط آبی با افزایش غلظت فوتوکاتالیست اکسیدگرافن مغناطیسی ترکیب شده با چارچوب فلز-آلی آهن افزایش یافته است، مطابقت دارد (۲۴). از طرفی، Ghodsi و همکاران (۲۰۲۰) نیز گزارش کردند که حذف دیازینون از محیط آبی با افزایش میزان فوتوکاتالیست تا ۰/۰۵ g رابطه مستقیم داشته است (۲۵).

زمان تماس از دیگر متغیرهای بسیار مهم در فرآیند حذف فوتوکاتالیستی است. نتایج بررسی تاثیر زمان تماس بر فرآیند حذف آفت‌کش فنیتروتیون توسط نانوکامپوزیت $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4\text{@CeO}_2$ نشان داد که با افزایش زمان تماس تا ۶۰ min، با تابش فرابنفش، کارایی حذف فنیتروتیون افزایش یافته و در زمان‌های بالاتر ثابت شده است (شکل ۵-ج). بنابراین، می‌توان نتیجه گرفت که عملیات حذف در دو مرحله انجام شده است. مرحله اول، مرحله جذب روی سطح فوتوکاتالیست و مرحله دوم، حذف فنیتروتیون توسط رادیکال‌های آزاد تولید شده از جمله OH^{\cdot} ناشی از برانگیختگی الکترونی نانوکامپوزیت $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4\text{@CeO}_2$ در مدت زمان فرآیند بوده است. این نتایج با دستاورد مطالعه Jalali و همکاران (۲۰۲۲) که نشان دادند با افزایش زمان تماس، کارایی حذف فنیتروتیون توسط $\text{S-gC}_3\text{N}_4/\text{Ag-Au}$ افزایش یافته است، مطابقت دارد (۵).

نتایج حاصل از مطالعه سینتیکی مرتبه اول نشان داد که ثابت سرعت مدل مرتبه اول برای سه فوتوکاتالیست $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4$ ، $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4\text{@CeO}_2$ و $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4\text{@CeO}_2$ به ترتیب برابر با ۰/۰۱۲۱، ۰/۰۱۶۸ و $۰/۰۵۷ \text{ min}^{-1}$ بوده است. سازوکار تخریب فنیتروتیون با استفاده از فوتوکاتالیست $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4\text{@CeO}_2$ تحت تابش UV نشان داد که الکترون‌های برانگیخته شده و حفره‌های الکترونی تولید شده، نقش قابل توجهی در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی فنیتروتیون داشته است. علاوه بر این، الکترون‌های برانگیخته شده سبب کاهش O_2 به $\text{O}_2^{\cdot-}$ می‌شوند که در نهایت، $\text{O}_2^{\cdot-}$ تولید شده در فرآیند تخریب فوتوکاتالیستی شرکت کرده، و از سوی

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، نانوکامپوزیت $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4\text{@CeO}_2$ سنتز و از آن در حذف حشره‌کش فنیتروتیون استفاده شد. آنالیزهای FTIR و XRD تثبیت دی‌اکسیدسیریم را بر روی سطح نانوکامپوزیت گرافن اکساید مغناطیسی تأیید کرد. نتایج نشان داد که بیشینه کارایی حذف فنیتروتیون نیز در pH برابر با ۴، زمان تماس برابر با ۶۰ min و مقدار فوتوکاتالیست برابر با ۲۰ mg/L حاصل شد. در مجموع، نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4\text{@CeO}_2$ از ظرفیت حذف قابل توجه برای حذف حشره‌کش فنیتروتیون برخوردار بوده و کاربرد آن در تصفیه پساب حاوی این آفت‌کش پیشنهاد می‌شود.

ملاحظات اخلاقی

نویسندگان کلیه نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند.

تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از رساله دکتری تخصصی علوم و مهندسی محیط‌زیست با عنوان "تخریب فوتوکاتالیستی آفت‌کش‌های دیازینون و فنیتروتیون از محلول آبی با استفاده از اکسیدگرافن مغناطیسی عامل‌دار شده با دی‌اکسیدسیریم" و با کد ۱۷۱۴۸۰۰۶۲۶۵۶۲۲۸۱۴۰۰۱۶۲۵۴۳۳۰۲ است.

References

- Mohagheghian A, Besharati Givi N, Ayagh K, Shirzad Siboni M. Mineralization of diazinon by low-cost CuO-Kaolin nanocomposite under visible light based RSM methodology: Kinetics, cost analysis, reaction pathway and bioassay. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2022;116:276-92.
- Gusain R, Gupta K, Joshi P, Khatri OP. Adsorptive removal and photocatalytic degradation of organic pollutants using metal oxides and their composites: A comprehensive review. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2019;272:102009.
- Zhang Y, Zhou B, Chen H, Yuan R. Heterogeneous photocatalytic oxidation for the removal of organophosphorus pollutants from aqueous solutions: A review. *Science of The Total Environment*. 2023;856:159048.
- Naghdi S, Shahrestani MM, Zendeabad M, Djahaniani H, Kazemian H, Eder D. Recent advances in application of metal-organic frameworks (MOFs) as adsorbent and catalyst in removal of persistent organic pollutants (POPs). *Journal of Hazardous Materials*. 2023;442:130127.
- Jalali E, Maghsoudi S. Effective visible-

- light-driven photocatalytic degradation of fenitrothion by s-gC₃N₄/Ag-Au bimetallic nanocomposite. *Environmental Technology*. 2024;45(8):1483-96.
6. Gordi Z, Bayat A. Development and synthesis of a metal-organic framework on metal-organic framework composite as a novel catalyst for photodegradation of two organophosphorus pesticides under visible light. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2023;136(3):1673-88.
7. Intisar A, Ramzan A, Hafeez S, Hussain N, Irfan M, Shakeel N, et al. Adsorptive and photocatalytic degradation potential of porous polymeric materials for removal of pesticides, pharmaceuticals, and dyes-based emerging contaminants from water. *Chemosphere*. 2023;336:139203.
8. Maleki A, Moradi F, Shahmoradi B, Rezaee R, Lee SM. The photocatalytic removal of diazinon from aqueous solutions using tungsten oxide doped zinc oxide nanoparticles immobilized on glass substrate. *Journal of Molecular Liquids*. 2020;297:111918.
9. Nekooei A, Miroliaei MR, Shahabi Nejad M, Sheibani H. Enhanced visible-light photocatalytic activity of ZnS/S-graphene quantum dots reinforced with Ag₂S nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B*. 2022;284:115884.
10. Xu X, Meng L, Luo J, Zhang M, Wang Y, Dai Y, et al. Self-assembled ultrathin CoO/Bi quantum dots/defective Bi₂MoO₆ hollow Z-scheme heterojunction for visible light-driven degradation of diazinon in water matrix: Intermediate toxicity and photocatalytic mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021;293:120231.
11. Zandipak R, Sobhanardakani S. Novel mesoporous Fe₃O₄/SiO₂/CTAB-SiO₂ as an effective adsorbent for the removal of amoxicillin and tetracycline from water. *Clean Technologies and Environmental Policy* 2018;20:871-85.
12. Sobhanardakani S, Zandipak R, Sahraei R. Removal of Janus Green dye from aqueous solutions using oxidized multi-walled carbon nanotubes. *Toxicological & Environmental Chemistry*. 2013;95(6):909-18.
13. Ahmadi Y, Kim KH. Modification strategies for visible-light photocatalysts and their performance-enhancing effects on photocatalytic degradation of volatile organic compounds. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2024;189:113948.
14. Liu T, Zhou Y, Zheng W, Chang C, Dong J, Wen J, et al. FeS/MgO-biochar composites for boosting the adsorption-photocatalytic degradation of RhB. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2024;174:108178.
15. Akhter P, Ali F, Ali A, Hussain M. TiO₂ decorated CNTs nanocomposite for efficient photocatalytic degradation of methylene blue. *Diamond and Related Materials*. 2024;141:110702.

16. Zandipak R, Bahramifar N, Torabi M, Calero M, Muñoz Batista MJ, Solís RR. Synergistic effect of graphitic-like carbon nitride and sulfur-based thiazole-linked organic polymer heterostructures for boosting the photocatalytic degradation of pharmaceuticals in water. *Chemical Engineering Journal*. 2024;494:152843.
17. Ghanbari F, Ahmadi M, Gohari F. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate via nanocomposite $\text{CeO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$ for organic pollutants removal: The effect of UV and US irradiation and application for real wastewater. *Separation and Purification Technology*. 2019;228:115732.
18. Davari N, Farhadian M, Nazar ARS, Homayoonfal M. Degradation of diphenhydramine by the photocatalysts of $\text{ZnO/Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{TiO}_2\text{/Fe}_2\text{O}_3$ based on clinoptilolite: Structural and operational comparison. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017;5(6):5707-20.
19. Xiao Y, Ji Z, Zou C, Xu Y, Wang R, Wu J, et al. Construction of $\text{CeO}_2\text{/BiOI}$ S-scheme heterojunction for photocatalytic removal of elemental mercury. *Applied Surface Science*. 2021;556:149767.
20. Kusmierk E. A CeO_2 semiconductor as a photocatalytic and photoelectrocatalytic material for the remediation of pollutants in industrial wastewater: A review. *Catalysts*. 2020;10(12):1435.
21. Cheraghi M, Lorestani B, Zandipak R, Sobhanardakani S. $\text{GO@Fe}_3\text{O}_4\text{/ZnO@CS}$ nanocomposite as a novel adsorbent for removal of doxorubicin hydrochloride from aqueous solutions. *Toxin Reviews*. 2022;41(1):82-91.
22. Zandipak R, Sobhanardakani S. Synthesis of NiFe_2O_4 nanoparticles for removal of anionic dyes from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*. 2016;57(24):11348-60.
23. Kormali P, Dimoticali D, Tsipi D, Hiskia A, Papaconstantinou E. Photolytic and photocatalytic decomposition of fenitrothion by $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{-3}$ and TiO_2 : A comparative study. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2004;48(3):175-83.
24. Fakhri H, Farzadkia M, Boukherroub R, Srivastava V, Sillanpää M. Design and preparation of core-shell structured magnetic graphene oxide@ MIL-101 (Fe): Photocatalysis under shell to remove diazinon and atrazine pesticides. *Solar Energy*. 2020;208:990-1000.
25. Ghodsi S, Esrafil A, Kalantary RR, Gholami M, Sobhi HR. Synthesis and evaluation of the performance of $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{/Fe}_3\text{O}_4\text{/Ag}$ photocatalyst for the efficient removal of diazinon: Kinetic studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2020;389:112279.
26. Tizro N, Moniri E, Saeb K, Panahi HA, Ardakani SS. Preparation and application of grafted β -cyclodextrin/thermo-sensitive polymer onto modified $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{/SiO}_2$ nano-particles for

fenitrothion elimination from aqueous solution.

Microchemical Journal. 2019;145:59-67.



Available online: <https://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Assessment of efficient photocatalytic fenitrothion elimination from aqueous solution using magnetic graphene oxide functionalized with cerium dioxide nanocomposite

Seyed Khabat Naynava¹, Bahareh Lorestani^{1,*}, Mehrdad Cheraghi¹, Soheil Sobhanardakani¹, Behzad Shahmoradi²

1- Department of the Environment, College of Basic Sciences, Hamedan Branch, Islamic Azad University, Hamedan, Iran

2- Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 21 May 2024

Revised: 05 August 2024

Accepted: 10 August 2024

Published: 11 December 2024

Keywords: Fenitrothion, UV, Cerium dioxide, Wastewater, Photocatalyst

***Corresponding Author:**

lorestanib@iauh.ac.ir

ABSTRACT

Background and Objective: Fenitrothion is a phosphorus-based pesticide that enters water resources through various sources, including industrial wastewater and agricultural effluent. Its non-biodegradability, which results from the formation of strong chemical complexes, advanced oxidation methods are required to remove it from environmental matrices. This study aimed to evaluate the performance of a magnetic graphene oxide nanocomposite functionalized with cerium dioxide in the removal of fenitrothion from aqueous solution.

Materials and Methods: In this applied research, GO@Fe₃O₄@CeO₂ was synthesized and subsequently used as a photocatalyst for the removal of Fenitrothion from aqueous solutions. Characterization of GO@Fe₃O₄@CeO₂ was conducted using X-Ray Diffraction (XRD), Scanning Electronic Microscopy (SEM), SEM-EDX elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and vibrating sample magnetometry (VSM) methods. The effects of various parameters, including pH (2-9), photocatalyst dosage (10-40 mg), and contact time (0-90 min), were assessed to determine their influence on fenitrothion removal efficiency.

Results: The results demonstrated that the removal efficiency increased up to 60 min contact time, 20 mg of photocatalyst. The optimal pH for fenitrothion removal was found to be 4. Additionally, kinetic analysis of the photocatalytic removal process indicated that it followed a pseudo first-order (PFO) model.

Conclusion: The GO@Fe₃O₄@CeO₂ nanocomposite proved to be an effective and accessible photocatalyst for the removal of fenitrothion from industrial wastewater under UV light.

Please cite this article as: Naynava SKh, Lorestani B, Cheraghi M, Sobhanardakani S, Shahmoradi B. Assessment of efficient photocatalytic fenitrothion elimination from aqueous solution using magnetic graphene oxide functionalized with cerium dioxide nanocomposite. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2024;17(3):531-46.

