



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

مقاله پژوهشی

## سنتر فتوکاتالیست جدید بر پایه پلیمرهای آلی-معدنی اصلاح یافته با اکسیدهای مختلط روی و کبالت و کاربرد آن در تجزیه سونوفتوکاتالیستی ۴و۲-دی نیتروفنل

مجتبی یگانه<sup>۱</sup>، سودا فلاح<sup>۲</sup>، هانیه فخری<sup>۱</sup>، مهدی فرزادکیا<sup>۱\*</sup>

- ۱- مرکز تحقیقات تکنولوژی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
- ۲- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی ایران، تهران، ایران
- ۳- گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی شهید بهشتی، تهران، ایران

### چکیده

زمینه و هدف: ترکیبات فنل اغلب به عنوان ماده اولیه در تولید آفت کش‌ها، علف کش‌ها و رنگ‌ها استفاده می‌شوند. این ترکیبات برای حیوانات، گیاهان و میکروارگانیسم‌ها سمی هستند. در این مطالعه، تخریب سونوفتوکاتالیستی ۴و۲-دی نیتروفنل در محلول‌های آبی با استفاده از کاتالیست پلیمرهای آلی-معدنی اصلاح یافته با اکسیدهای روی و کبالت تحت تابش نور مرئی و امواج اولتراسونیک بررسی گردید.

روش بررسی: مشخصات کاتالیست سنتز شده با استفاده از تکنیک‌های XRD، FTIR و SEM مشخص شدند. تأثیر چندین پارامتر کلیدی مانند pH (۲-۹)، دوز کاتالیست (۱-۳۰ g/L)، زمان واکنش (۹۰-۱۰۰ min)، شدت اولتراسوند (۲۰۰-۱۰۰۰ W/m<sup>2</sup>) و غلظت اولیه ۴و۲-دی نیتروفنل (۱۰۰-۲۰۰ mg/L) بر بازده تخریب نیز مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: پس از ۷۵ min فرآیند سونوفتوکاتالیستی، تجزیه کامل ۴و۲-دی نیتروفنل (۲۰ mg/L) با دوز کاتالیست: ۵ g/L، pH: ۹ و شدت اولتراسوند: ۲۰۰ W/m<sup>2</sup> به دست آمد. مطالعات سینتیک نشان داد که فرآیند تخریب سونوفتوکاتالیستی از مدل سینتیکی مرتبه اول پیروی می‌کند. نتایج آزمایش‌های به دام انداز رادیکال تایید کرد که رادیکال‌های HO<sup>•</sup> و O<sub>2</sub><sup>-•</sup> گونه‌های اکسیداتیو اصلی در تخریب ۴و۲-دی نیتروفنل هستند. علاوه بر این، استفاده مجدد از کاتالیست برای پنج آزمایش متوالی درصد کمی افت را برای کارایی حذف نشان داد.

نتیجه‌گیری: نتایج به دست آمده نشان داد که فرآیند سونوفتوکاتالیستی با استفاده از کاتالیست پلیمرهای آلی-معدنی اصلاح یافته با اکسیدهای روی و کبالت می‌تواند یک روش موثر در حذف ۴و۲-دی نیتروفنل از محیط‌های آبی باشد.

### اطلاعات مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۸/۰۳  
تاریخ ویرایش: ۱۴۰۲/۱۰/۲۶  
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۰۲  
تاریخ انتشار: ۱۴۰۳/۰۳/۲۱

واژگان کلیدی: سونوفتوکاتالیست، چارچوب فلز-آلی، ۴و۲-دی نیتروفنل

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:  
farzadkia.m@iums.ac.ir

Please cite this article as: Yeganeh M, Fallah S, Fakhri H, Farzadkia M. Synthesis of new photocatalyst based on modified organic-mineral polymers with mixed zinc and cobalt oxides and its application in sonophotocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol. Iranian Journal of Health and Environment. 2024;17(1):43-58.

## مقدمه

آلاینده‌های نوظهور مواد شیمیایی هستند که از طریق فعالیت‌های انسانی وارد محیط زیست می‌شوند. این مواد گروهی از آلاینده‌های آلی هستند که روزمره به آب‌های سطحی و حتی به آب‌های شرب وارد می‌گردند. به‌علت نگرانی در خصوص اثرات بالقوه این مواد شیمیایی بر سلامت انسان و محیط زیست، بخش اعظم تحقیقات محیط زیستی را به خود اختصاص داده‌اند (۱-۳).

یکی از متداول‌ترین ترکیبات آلی موجود در پساب خروجی صنایع، ترکیبات نیتروفلن است که جزء آلاینده‌های دارای تقدم سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا قرار گرفته است. دی نیتروفلن‌ها به‌عنوان مهم‌ترین ترکیب از میان ترکیبات نیتروفلن هستند. ۴ و ۲-دی نیتروفلن به‌صورت تجاری برای تولید رنگ‌های نساجی، سایر ترکیبات شیمیایی، مواد عکس‌برداری، مواد منفجره، سموم شیمیایی و رنگ‌های محافظ چوب کاربرد دارد (۴). ۴ و ۲-دی نیتروفلن دارای برخی عوارض جانبی نامطلوب مانند سمیت و سرطان‌زایی است (۵).

۴ و ۲-دی نیتروفلن در تصفیه فاضلاب به سختی حذف می‌گردد، بنابراین نیاز مبرمی به ارائه روشی مناسب جهت تصفیه فاضلاب‌های حاوی ۴ و ۲-دی نیتروفلن وجود دارد. روش‌های مورد استفاده در این زمینه اغلب شامل اکسیداسیون شیمیایی، فرآیندهای غشایی، تصفیه یونی، تصفیه زیستی، تجزیه فتوشیمیایی و جذب هستند (۶-۸). هر یک از روش‌های مورد استفاده جهت حذف، دارای معایبی مانند گرانی، پیچیدگی قابلیت کاربرد در کشورهای در حال توسعه، تولید زیاد لجن، ظرفیت جذب پایین و نیاز به پیش تصفیه آب ورودی هستند (۹). در بین این فرآیندها، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) فناوری مؤثر و ساده‌ای است که در حال حاضر برای از بین بردن آلاینده‌های مقاوم و سمی از فاضلاب استفاده می‌گردد (۱۰-۱۲).

در میان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، سونوفتوکاتالیست به‌عنوان روشی امیدوارکننده برای رفع آلودگی آب مطرح است. از یک طرف، در فرآیند سونوکاتالیست، امواج اولتراسونیک در محیط مایع، حفره صوتی ایجاد می‌کنند که در نتیجه مقادیر

زیادی حباب‌های میکروسکوپی را در آب تشکیل می‌دهد. حباب‌ها که حاوی مقدار زیادی انرژی هستند، درنهایت با هم برخورد می‌کنند و پیوندهای شیمیایی را می‌شکنند و رادیکال‌های هیدروکسیل که مسئول اکسیداسیون آلاینده‌های آلی هستند را ایجاد می‌کنند. همچنین، ارتعاشات اولتراسوند به‌طور مداوم سطح کاتالیست‌ها را تمیز می‌کنند و انتقال جرم بین سطح و واکنش محلول را بهبود می‌بخشد (۱۳-۱۵). از سوی دیگر، فتوکاتالیست باعث تحریک نوری الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار هدایت می‌شود. در نتیجه، به‌عنوان اکسیدان‌های قوی، می‌توانند به‌طور مستقیم آلاینده‌های آلی را اکسید کرده و با آب واکنش دهند، در نتیجه تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل را تقویت می‌کنند (۱۶-۱۸).

Mukherjee و همکاران در سال ۲۰۲۲ Ln@PDC-MIL-125-NH<sub>2</sub> را به‌عنوان کاتالیست جهت تخریب کارباریل به‌کار بردند و بیان کردند کارباریل به‌طور قابل توجهی با استفاده از فرآیند سونوفتوکاتالیست تخریب گردید (۱۹). در مطالعه‌ای که Abbasi و همکاران روی حذف متیلن بلو با استفاده از کاتالیست ZnO-Cu-CuO/C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> انجام دادند، بالاترین تخریب سونوفتوکاتالیستی ۲۰ mg/L متیلن بلو ۹۴/۹ درصد در تابش اولتراسوند ۶۰ W، پس از ۱۲۰ min به‌دست آمد (۲۰).

در طول دهه‌های گذشته، استفاده از کاتالیست‌های نیمه‌رسانا جهت اکسیداسیون فتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی به‌طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته است. از این جهت، محققان فتوکاتالیست‌های نیمه هادی پایدار و کارآمد با کارایی فتوکاتالیستی بالا را مورد مطالعه قرار داده‌اند. در میان فتوکاتالیست‌های متنوع، چارچوب‌های آلی فلزی (MOFs) به‌دلیل ترکیب ساختاری قابل کنترل، تخلخل و مساحت سطح بالا، توجه زیادی را به‌عنوان فتوکاتالیست برای اصلاح محیطی به خود جلب کرده‌اند (۲۱). UiO-66، به‌عنوان عضوی از خانواده چارچوب‌های آلی فلزی، دارای سطح بالا و پایداری حرارتی و شیمیایی است که آن را به‌عنوان کاندید بالقوه برای فرآیندهای فتوکاتالیستی تبدیل می‌کند. با این وجود، محدودیت‌هایی مانند بازده ضعیف در نور مرئی، نوترکیب

سوسپانسیون PTC اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت  $h$  ۳ در دمای اتاق هم زده شد. سپس،  $50 \text{ mL}$  استون به محلول حاصل اضافه گردید تا رسوب ایجاد شود. جامد قرمز تیره حاصل با فیلتراسیون خلاء جدا و با استون شسته شد. جامد جمع آوری شده در  $50 \text{ mL}$  اسید کلریدریک (۵ درصد) حل گردید و تا  $80^\circ \text{C}$  تحت هم زدن مداوم به مدت  $1 h$  حرارت داده شد. محصول به دست آمده با فیلتراسیون خلاء جداسازی و چندین بار با اتانول و آب شسته شد و در دمای  $60^\circ \text{C}$  خشک گردید. محصول جامد قرمز تیره به دست آمده به عنوان PDI برای استفاده بعدی برچسب گذاری شد (۲۴).

#### – سنتز $\text{ZnTiO}_3/\text{CoTiO}_3/\text{PDI}/\text{UiO}-66$

ابتدا  $0.35 \text{ g}$  از PDI به  $40 \text{ mL}$  حلال دی متیل فرمامید اضافه شد. سپس  $0.54 \text{ g}$  لیگاند ۲-آمینو ترفتالیک اسید و  $0.26 \text{ g}$  نمک زیرکونیوم کلراید به آن اضافه گردید. مخلوط به مدت  $120 \text{ min}$  هم زده شد و در ادامه به مدت  $48 h$  در دمای  $150^\circ \text{C}$  قرار داده شد. پس از  $48 h$  مخلوط خنک و سپس با DMF و اتانول شسته شد. محصول به دست آمده به عنوان PDI/UiO-66 برچسب گذاری گردید (۲۵).

جهت تهیه نانوکامپوزیت  $\text{ZnTiO}_3/\text{CoTiO}_3/\text{PDI}/\text{UiO}-66$  به نسبت مساوی از  $\text{ZnTiO}_3$ ،  $\text{CoTiO}_3$  و PDI/UiO-66 به حلال  $20 \text{ mL}$  اتانول اضافه شد و به مدت  $24 h$  بر روی همزن قرار گرفت. سپس در محیط قرار گرفت تا حلال آن بخار گردد. محصول به دست آمده نهایی به عنوان PMo/PDI/UiO-66 برچسب گذاری گردید.

#### – روش کار

مطالعه حاضر، پژوهشی تجربی-کاربردی بوده و در مقیاس آزمایشگاهی انجام گرفته است. برای انجام این پژوهش، راکتور شیشه‌ای شکل مجهز به لامپ LED، با حجم کلی  $700 \text{ mL}$  طراحی و مورد استفاده قرار گرفت. با استفاده از مواد و تجهیزات مربوطه و با تغییر pH (۹-۳)، زمان ( $900 \text{ min}$ ) و نیز تغییر امواج اولتراسونیک ( $100-200 \text{ W/m}^2$ ) و دوز کاتالیست ( $0.1-3 \text{ g/L}$ )، نمونه‌های

بالای الکترون-حفره و رسانایی کم، استفاده گسترده از آن را محدود کرده است (۲۲). تاکنون، تلاش‌های زیادی برای بهبود کارایی تخریب نوری MOFها با مهار این محدودیت‌ها، مانند اصلاح سطح و دوپینگ، انجام شده است. در میان این فنون، تشکیل کامپوزیت‌های آنها با مواد مختلف روش به نسبت جدید و مؤثری است (۲۳). علاوه بر این، معرفی برخی از ترکیبات آلی به کامپوزیت فوق می‌تواند کارایی کلی فتوکاتالیستی را بهبود بخشد. به‌طور خاص، پرپلن دی ایمید (PDI) یک نیمه هادی آلی با سطوح انرژی قابل تنظیم، میل الکترونی قابل توجه، پایداری حرارتی/نور عالی و تحرک بار بالا است و برای کاربردهای فتوکاتالیستی استفاده می‌گردد (۲۱).

در این مطالعه فتوکاتالیست بر پایه پلیمرهای آلی-معدنی اصلاح یافته با اکسیدهای مختلط روی و کبالت سنتز گردید. عملکرد فتوکاتالیستی این کاتالیست برای تخریب  $4$  و  $2$ -دی نیتروفنل در فرآیند سونوفتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. در این راستا، تأثیر pH، زمان، دوز کاتالیست، شدت اولتراسوند و غلظت‌های مختلف  $4$  و  $2$ -دی نیتروفنل بر کارایی فرآیند بهینه‌سازی شدند.

#### مواد و روش‌ها

##### – مواد و تجهیزات

مواد شیمیایی مورد استفاده در این مطالعه شامل  $4$  و  $2$ -دی نیتروفنل، اسید سولفوریک (۹۸ درصد)، سدیم هیدروکسید (۹۹ درصد)، متانول (۹۹ درصد)، زیرکونیوم کلراید (۹۵ درصد) و ۲-آمینو ترفتالیک اسید (۹۹ درصد) با خلوص بالا است. کلیه مواد از شرکت مرک آلمان تهیه شدند. اندازه گیری مقادیر  $4$  و  $2$ -دی نیتروفنل با استفاده از دستگاه HPLC مدل Cecil CE49000 انجام گردید.

##### – سنتز فتوکاتالیست

##### سنتز $\text{perylene diimide (PDI)}$

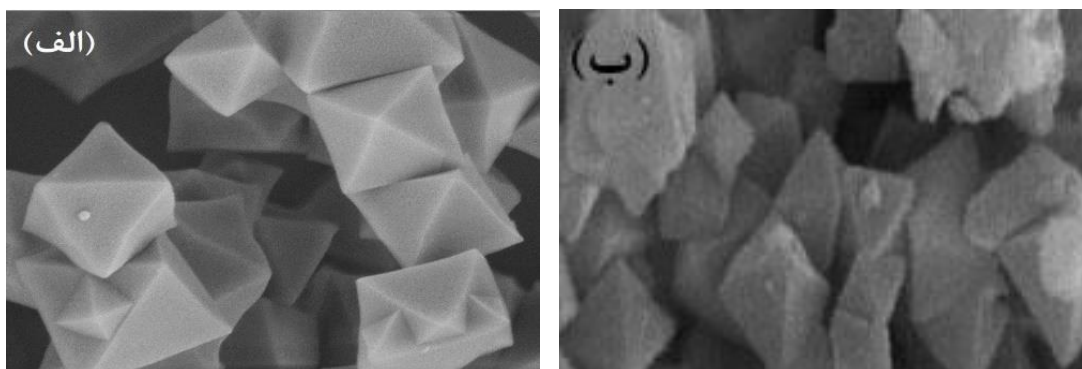
$0.45 \text{ g}$  4,9,10-tetracarboxylic dianhydride (PTC) Perylene-3 در  $20 \text{ mL}$  آب مقطر حل گردید.  $0.3 \text{ g}$  اتانول آمین در  $2/5 \text{ mL}$  آب حل شده و به آرامی به

### یافته‌ها

– تعیین خصوصیات فتوکاتالیست

از آنالیز SEM به‌منظور تعیین مورفولوژی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده استفاده گردید. شکل ۱-الف آنالیز SEM نانوکامپوزیت UiO-66 و شکل ۱-ب آنالیز SEM نانوکامپوزیت PMo/PDI/UiO-66 را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، برای UiO-66 (شکل ۱-الف)، ساختار هشت وجهی به وضوح دیده می‌شود. حضور هم‌زمان اکسیدهای فلزی و چهارچوب آلی فلزی به‌خوبی در شکل ۱-ب قابل شناسایی است.

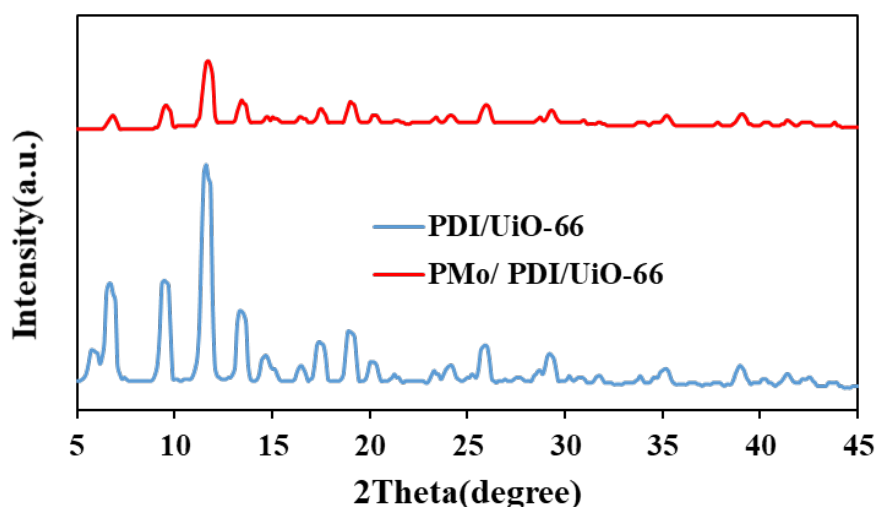
لازم برداشت و با استفاده از دستگاه HPLC مورد آنالیز قرار گرفت. غلظت ۲ و ۴-دی نیترو فنل در نمونه‌ها توسط دستگاه HPLC مدل Cecil CE49000، ساخت کشور انگلستان سنجش گردید. از فاز متحرک A و B به ترتیب متانول و آب مقطر دوبار تقطیر مخصوص HPLC، استفاده شد. دبی دستگاه HPLC، ۱ mL/min و حجم تزریق نمونه ۲۰  $\mu\text{L}$  بود. دتکتور مورد استفاده در این مطالعه نیز از نوع UV-visible بوده که برای اندازه‌گیری ۲ و ۴-دی نیترو فنل ۳۶۰ nm تنظیم شده بود.



شکل ۱- آنالیز SEM نمونه‌های (الف) UiO-66 و (ب) PMo/PDI/UiO-66

(۵۱۱)، (۴۰۰)، (۲۲۲)، (۲۲۰) و (۲۲۱) تعلق دارد (۲۶). همان‌طور که مشاهده می‌شود بعد از بارگذاری PMo، تمام پراش‌ها به‌خوبی حفظ شده‌اند، هرچند پهن‌شدگی و تغییر شدت در برخی پراش‌ها مشاهده می‌شود که به دلیل برهم‌کنش بین اجزای کامپوزیتی می‌باشد.

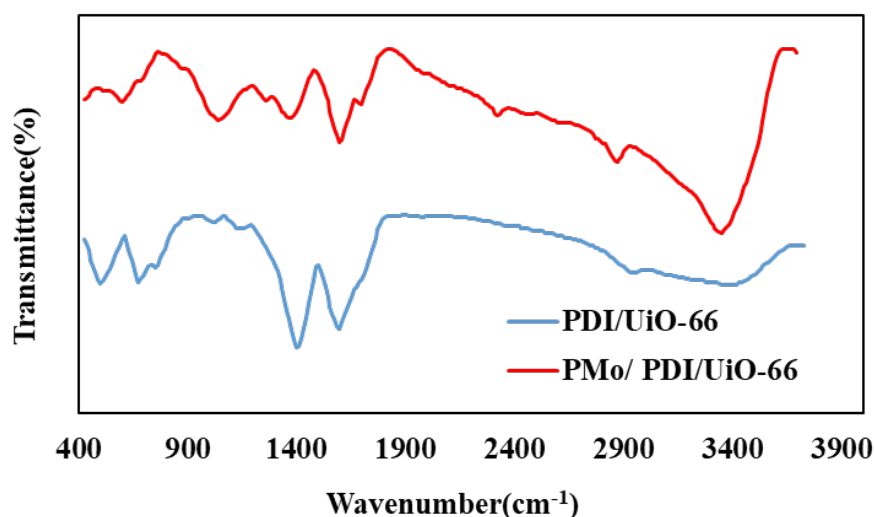
از آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) برای تعیین ساختار بلوری و فازی نانوکامپوزیت‌های سنتز شده استفاده گردید. الگوهای XRD نانوکامپوزیت‌های PDI/UiO-66 و PMo/PDI/UiO-66 در شکل ۲ نشان داده شده است. پراش‌های مشاهده شده در زوایای ۶/۹، ۹/۵، ۱۱/۶، ۱۳/۴، ۱۷/۵ و ۱۹/۵ به ترتیب به صفحات کریستالی (۴۴۰)،



شکل ۲- الگوی XRD نمونه PDI/UiO-66 و PMo/PDI/UiO-66

یکی از آنالیزهای کاربردی در حوزه شناسایی ترکیبات و پیوندهای موجود در مواد آلی و معدنی آنالیز FTIR است. تجزیه و تحلیل FTIR برای نمونه‌های PDI/UiO-66 و PMo/PDI/UiO-66 در محدوده  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  در شکل ۳ ارائه شده است. در طیف نمونه PDI/UiO-66، پیک‌های مشاهده شده در  $1370\text{ cm}^{-1}$  و  $1568\text{ cm}^{-1}$  به

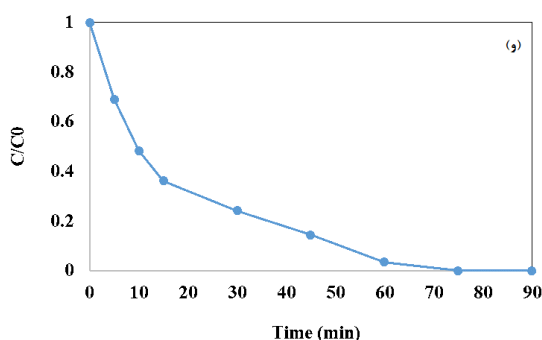
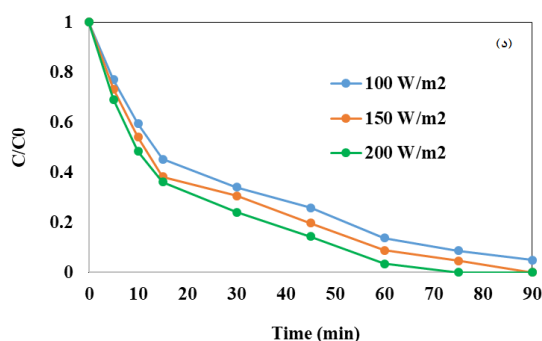
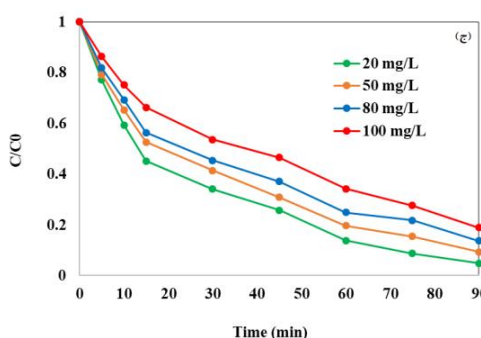
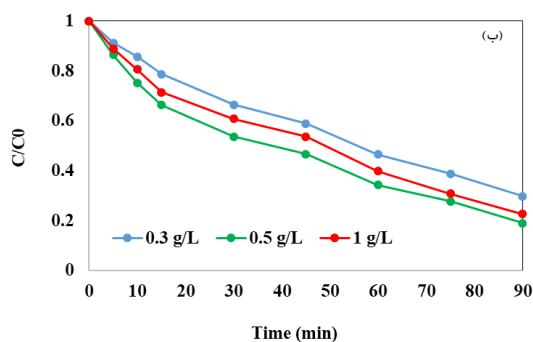
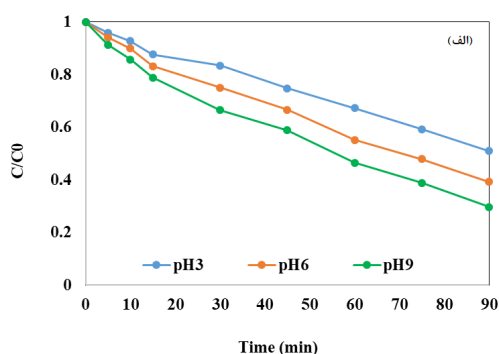
حلقه آروماتیک و C=O مربوط است. پیک مشاهده شده در ناحیه  $437-750\text{ cm}^{-1}$  می‌تواند به ادغام مدهای ارتعاشی Zr-O و OH و CH خمشی مربوط باشد. طیف FT-IR نمونه کامپوزیتی در شکل ۳ نشان می‌دهد که ساختار در نمونه کامپوزیتی کاملاً حفظ شده است و حضور PDI/UiO-66 و PMo در کنار یکدیگر کاملاً تایید می‌گردد (۲۷).



شکل ۳- طیف FT-IR نمونه PDI/UiO-66 و PMo/PDI/UiO-66

به‌عنوان تابعی از pH محلول در نمودار ۱-الف آورده شده است. همان‌طور که در نمودار ۱-الف مشاهده می‌گردد، تخریب ۴۲-دی نیتروفل در pH ۳، ۶ و ۹ به ترتیب ۴۹/۱، ۶۰/۸ و ۷۰/۳ درصد به‌دست آمد. بنابراین، حداکثر بازده تخریب برای ۴۲-دی نیتروفل در pH برابر ۹ حاصل گردید.

نتایج بررسی عوامل موثر بر فرآیند سونوفتوکاتالیستی بررسی تأثیر pH بر کارایی حذف ۴۲-دی نیتروفل در فرآیند سونوفتوکاتالیستی به‌منظور بررسی تأثیر pH، در سه حالت pH=۳، pH=۶ و pH=۹ مورد بررسی قرار گرفت. تغییرات کارایی حذف



نمودار ۱- تأثیر pH اولیه محلول (الف)، تأثیر دوز فتوکاتالیست (ب)، تأثیر غلظت اولیه (ج)، تأثیر شدت اولتراسوند (د) و تأثیر زمان واکنش (و) بر کارایی تخریب ۴۲-دی نیتروفل در فرآیند سونوفتوکاتالیستی

جهت تعیین دوز بهینه فتوکاتالیست در pH بهینه ۹ مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تأثیر مقدار فتوکاتالیست بر فرآیند در نمودار ۱-ب آمده است. نتایج نشان داد که با افزایش

بررسی تأثیر دوز فتوکاتالیست بر کارایی حذف در فرآیند سونوفتوکاتالیستی در این مرحله تأثیر دوزهای مختلف فتوکاتالیست (۱-۳/۰ g/L)

کارایی حذف افزایش یافت.

– بررسی تأثیر زمان واکنش بر کارایی حذف در فرآیند سونوفتوکاتالیستی

تأثیر زمان واکنش نیز به عنوان یک پارامتر مهم، در شرایط بهینه بر روی کارایی فرآیند مورد بررسی قرار گرفت. در این مطالعه بازه زمانی انتخاب شده ۰ تا ۹۰ min بود که نتایج آن در نمودار ۱-و نشان داده شده است. با توجه به نتایج با افزایش زمان ماند، کارایی حذف نیز افزایش می یابد.

– بررسی تأثیر بدام انداز رادیکال بر کارایی حذف در فرآیند سونوفتوکاتالیستی

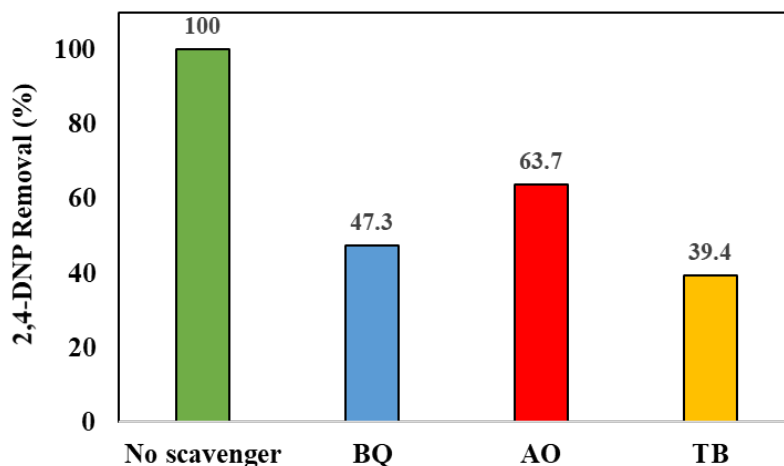
برای تشخیص تولید رادیکال در فرآیند از رادیکال خوارهای ترت-بوتانول (TB)، اگزالات آمونیوم (AO) و بنزوکینون (BQ) استفاده گردید. نتایج بررسی تأثیر بدام انداز رادیکال در نمودار ۲ ملاحظه می گردد. همان طور که در نمودار ۲ مشاهده می شود، در صورت عدم استفاده از رادیکال خوار، کارایی حذف ۴۲- دی نیتروفنل ۱۰۰ درصد به دست آمد، در حالی که با استفاده از ترت-بوتانول، اگزالات آمونیوم و بنزوکینون، کارایی به ترتیب ۳۹/۴، ۶۳/۷ و ۳۹/۴ درصد کاهش یافت. نتایج نشان داد که  $OH^\circ$  و  $O_2^\circ$  در مقایسه با  $h^+$  نقش مهمی در روند تخریب ایفا می کنند.

دوز فتوکاتالیست از ۰/۳ g/L تا ۰/۵ g/L کارایی حذف آلاینده افزایش یافته و سپس با افزایش دوز کاتالیست تا ۱ g/L، کارایی کاهش یافته است.

– بررسی تأثیر غلظت اولیه ۴۲- دی نیتروفنل بر کارایی حذف آن در فرآیند سونوفتوکاتالیستی

برای تعیین غلظت بهینه ۴۲- دی نیتروفنل در pH بهینه ۹ حاصل از مرحله قبل و دوز بهینه کاتالیست ۰/۵ g/L و غلظت های مختلف ۴۲- دی نیتروفنل (۲۰-۱۰۰ mg/L) مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در نمودار ۱-ج نشان داده شده است. با توجه به نتایج، غلظت اولیه تأثیر به سزایی بر کارایی حذف دارد. همان طور که در نمودار ۱-ج مشاهده می شود، افزایش غلظت اولیه با کاهش بازده تخریب همراه بود، به طوری که بیشترین بازده تخریب در غلظت اولیه ۲۰ mg/L به دست آمد.

– بررسی تأثیر شدت اولتراسوند بر روی فرآیند سونوفتوکاتالیستی  
برای تعیین شدت اولتراسوند ( $W/m^2$  ۲۰۰-۱۰۰) در pH بهینه ۹، دوز بهینه کاتالیست ۰/۵ g/L و غلظت ۴۲- دی نیتروفنل ۲۰ mg/L مورد بررسی قرار گرفت. نمودار ۱-د، نتایج حاصل از تأثیر شدت اولتراسوند بر روی کارایی فرآیند را نشان می دهد. با توجه به نتایج، با افزایش شدت اولتراسوند،



نمودار ۲- بررسی تأثیر رادیکال خوارها بر کارایی حذف در فرآیند سونوفتوکاتالیستی

(دوز کاتالیست ۰/۵ g/L، pH برابر ۹، شدت اولتراسوند  $W/m^2$  ۲۰۰ و غلظت ۴۲- دی نیتروفنل ۲۰ mg/L)

حاصل از آن در جدول ۱ ارائه شده است. در این مقایسه ضریب  $R^2$  ملاک قرار داده شد (۲۸). نتایج نشان داد که سینتیک تجزیه ۴و۲-دی نیتروفنل از سینتیک درجه یک پیروی می کند.

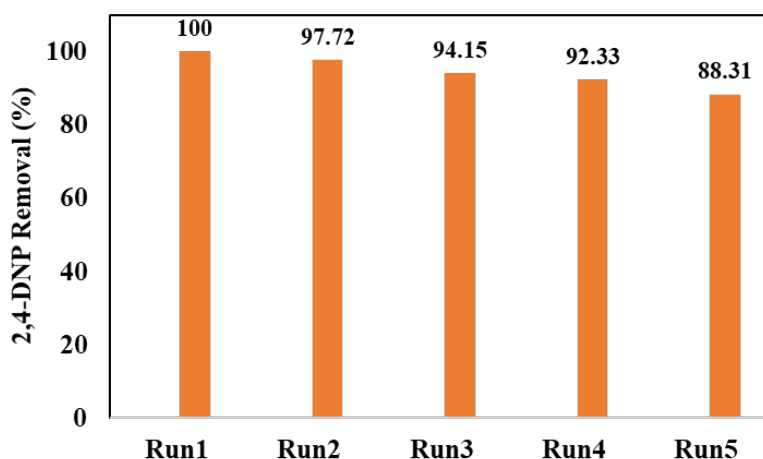
– بررسی سینتیک تجزیه  
به منظور بررسی سینتیک تجزیه ۴و۲-دی نیتروفنل در فرآیند سونوفتوکاتالیستی، مدل های سینتیکی درجه صفر، درجه اول و درجه دوم مورد بررسی قرار گرفته که نتایج

جدول ۱- بررسی مدل های سینتیکی حاصل از فرآیند سونوفتوکاتالیستی حذف ۴و۲-دی نیتروفنل

مقادیر	پارامترها	معادله	مدل
۰/۲۰۸	K	$C_0 - C_t = k_0 t$	Zero-order
۰/۸۸۷	$R^2$		
۰/۰۴۸	K	$\ln \frac{C_0}{C_t} = k.t$	First-order
۰/۹۴۵	$R^2$		
۰/۰۲۱	K	$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_2 t$	Second-order
۰/۷۱۵	$R^2$		

گردید. در این مرحله کاتالیست پس از ۵ دوره به کارگیری از پساب جدا شده و مورد استفاده مجدد قرار گرفت. نمودار ۳ نشان می دهد که بعد از پنج دوره استفاده از فتوکاتالیست، به میزان ناچیزی از کارایی آن در مقایسه با دوره اول کاسته شده است. این ویژگی در کاربردهای صنعتی بسیار ارزشمند است.

– بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست در حذف ۴و۲-دی نیتروفنل  
به منظور بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست، آزمایش سونوفتوکاتالیستی انجام گرفته و کاتالیست بعد از جداسازی، خشک شده و آزمایش با استفاده از کاتالیست خشک شده تکرار



نمودار ۳- بررسی قابلیت استفاده مجدد کاتالیست در فرآیند سونوفتوکاتالیستی

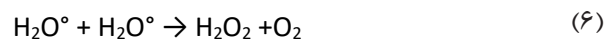
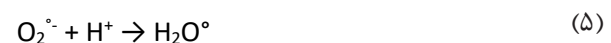
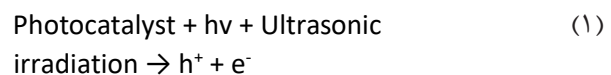
(دوز کاتالیست ۵ g/L، pH برابر ۹، شدت اولتراسوند  $200 \text{ W/m}^2$  و غلظت ۴و۲-دی نیتروفنل ۲۰ mg/L)

## بحث

هیدروکسیل را مهار می‌کند؛ در نتیجه معادله ۲ به صورت معکوس انجام می‌شود. بر این اساس، تجزیه سونوفتوکاتالیستی کارایی بهتری در محیط‌های بازی نسبت به محیط‌های اسیدی دارد که با دیگر مطالعات مطابقت دارد (۲۹، ۳۰). Bembibre و همکاران در مطالعه حذف آنتی بیوتیک تتراسایکلین از محیط‌های آبی با استفاده از Ca-doped ZnO نشان دادند که با افزایش pH راندمان حذف افزایش می‌یابد و pH برابر با ۱۰ به عنوان شرایط بهینه گزارش گردید (۳۱).

دوز کاتالیست مورد استفاده در فرآیند سونوفتوکاتالیست تأثیر قابل توجهی بر راندمان تخریب آلاینده‌ها دارد. تأثیر دوز کاتالیست بر کارایی حذف سونوفتوکاتالیستی ۴ و ۲-دی نیتروفنل در نمودار ۱-ب نشان داده شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌گردد، با افزایش دوز کاتالیست از ۰/۳ g/L به ۰/۵ g/L کارایی حذف آلاینده افزایش یافته است. یکی از مزایای کلیدی افزایش دوز کاتالیست، افزایش سطح موجود و همچنین تخلخل است. برای مقدار کاتالیست ۰/۳ g/L، حفره‌های کمی با واحد زمان تولید می‌شوند و مکان‌های فعال سطح کاتالیست کم هستند. بنابراین، میزان تخریب پایین است. با افزایش مقدار کاتالیست، بازده تخریب افزایش می‌یابد، زیرا افزایش بارگذاری کاتالیست منجر به تولید مکان‌های فعال بیشتر برای شروع واکنش‌ها، افزایش سطح و افزایش جذب فوتون‌ها از طریق کاتالیست می‌شود. از این رو، منجر به تولید گونه‌های فعال بیشتر شده که باعث افزایش کارایی تخریب می‌گردد (۳۲-۳۴). در مقابل، زمانی که مقدار کاتالیست به بیش از ۰/۵ g/L می‌رسد، کاتالیست تجمع یافته در نتیجه تعداد مکان‌های فعال کاهش می‌یابد. این پدیده کدورت محلول را به دنبال دارد که مانع عبور نور شده و به نوبه خود باعث افزایش پراکندگی نور می‌شود. علاوه بر این، به دلیل مساحت سطح بالا و انرژی بالای نانوذرات، تمایل به انباشته شدن دارند. امواج اولتراسونیک باعث پراکندگی و جلوگیری از تجمع نانوذرات می‌شود، اما زمانی که غلظت کاتالیست از مقدار معینی بیشتر شود، انرژی امواج اولتراسونیک برای پراکندگی آنها کافی نمی‌باشد و قادر به پراکنده کردن کاتالیست نیست (۳۵-۳۷). مطالعه‌ای توسط Ghodsi و همکاران بر روی تخریب

pH محیط یکی از متغیرهای مهم در فرآیند سونوفتوکاتالیستی است. طبق نمودار ۱-الف، در فرآیند سونوفتوکاتالیستی بیشترین کارایی حذف ۴ و ۲-دی نیتروفنل در pH اولیه برابر با ۹ به دست آمد. کارایی تخریب بالاتر در pH قلیایی را می‌توان به مکانیسم فرآیندهای سونوفتوکاتالیستی نسبت داد که در pH‌های خنثی و قلیایی، رادیکال‌های  $\text{OH}^\circ$  فعال‌ترین گونه اکسیداتیو هستند. رادیکال‌های  $\text{OH}^\circ$  از واکنش  $\text{OH}^-$  (یون هیدروکسیل) و  $\text{h}^+$  (حفره) تشکیل می‌شوند. از سوی دیگر، در محیط‌های اسیدی، سطح موجود کاتالیست برای جذب آلاینده‌ها به دلیل تجمع نانوذرات به‌طور معنی‌داری کاهش می‌یابد و در نتیجه کارایی تخریب کاهش خواهد یافت. واکنش‌های تولید  $\text{OH}^\circ$  و  $\text{h}^+$  در معادلات ۱ تا ۷ مشاهده می‌گردند (۲۹، ۳۰):



با توجه به معادلات ۱ تا ۷، می‌توان نتیجه گرفت که تشکیل  $\text{OH}^\circ$  تحت اولتراسونیک و نور مرئی ناشی از واکنش  $\text{H}_2\text{O}$ ،  $\text{OH}^-$  و  $\text{h}^+$  است. در شرایط اسیدی، غلظت یون‌های  $\text{h}^+$  بسیار بیشتر از غلظت یون‌های  $\text{OH}^-$  است که تولید رادیکال

ایجاد حفره یا میکرو حباب‌های بسیار ریزی است که به دنبال پدیده حفره سازی صوتی در آب شکل می‌گیرند. حفره‌های ایجاد شده در آب نقاطی موضعی به نام نقاط داغ هستند که در نهایت با تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیدی و اکسیدی در اطراف حباب‌ها، باعث اکسید کردن آلاینده‌های آلی می‌شوند. رادیکال‌های تولید شده، مشابه سازوکار فوتوکاتالیستی باعث تخریب گونه‌های آلی موجود در محیط واکنش می‌شوند. شدت اولتراسوند به‌طور قابل توجهی میزان حباب‌های موجود در محلول را بهبود می‌بخشد و نرخ تولید گونه‌های اکسید کننده فعال را برای تخریب آلاینده‌ها تحریک می‌کند. علاوه بر این، افزایش شدت اولتراسوند نرخ اختلاط را افزایش می‌دهد، زیرا تلاطم بیشتری از طریق فروپاشی حباب کائوبتاسیون ایجاد می‌شود، در نتیجه منجر به افزایش کارایی تخریب سیستم می‌شود (۴۲، ۴۳). از طرف دیگر بهبود شدت اولتراسوند، فعالیت‌های کاتالیستی و سطح کاتالیست موجود را به دلیل پاکسازی سطح کاتالیست از ذرات انباشته شده توسط میکرو جریان تابشی اولتراسوند افزایش می‌دهد. از اینرو، فروپاشی حباب‌های کائوبتاسیون را افزایش داده و نرخ بالاتری از رادیکال‌های  $\text{OH}^\circ$  تولید می‌کند، که در نتیجه باعث افزایش کارایی تخریب می‌شود (۴۴). در مطالعه‌ای که Gholami و همکاران در حذف سولفادیازین توسط فرآیند سونوفتوکاتالیستی در شدت اولتراسوند  $150\text{ W}$  تا  $300\text{ W}$  انجام دادند به این نتیجه رسیدند که با افزایش شدت اولتراسوند کارایی حذف افزایش می‌یابد (۴۵).

به‌طور کلی، زمان واکنش به عنوان زمان مورد نیاز برای تخریب آلاینده تعریف می‌شود و یکی از متغیرهای مؤثر و تأثیرگذار در افزایش عملکرد سیستم‌های اکسیداسیون پیشرفته است. همان‌طور که در نمودار ۱-و مشاهده می‌شود با افزایش زمان واکنش کارایی حذف  $40\text{ W}$  دی نیتروفلن افزایش می‌یابد. افزایش کارایی تخریب با افزایش زمان واکنش ممکن است به دلیل کاهش غلظت آلاینده‌ها و افزایش تولید رادیکال‌های آزاد باشد. همچنین در آغاز فرآیند، سطح کاتالیست تقریباً اشغال نشده و در نتیجه، سطح کاتالیست به‌طور آزادانه برای آلاینده‌ها در دسترس است که منجر به افزایش بازده تخریب

فتوکاتالیستی مالاتیون با استفاده از  $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$  مورد بررسی قرار گرفت. آنها از مقدار کاتالیست  $0.2$  تا  $1\text{ g/L}$  استفاده کردند. نتایج نشان داد که با افزایش دوز کاتالیست از  $0.2$  به  $0.5\text{ g/L}$ ، راندمان تخریب افزایش یافته و سپس ثابت می‌ماند (۳۸).

بررسی تغییرات غلظت اولیه  $40\text{ W}$  دی نیتروفلن بر کارایی حذف سونوفتوکاتالیستی  $40\text{ W}$  دی نیتروفلن در نمودار ۱-ج نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت  $40\text{ W}$  دی نیتروفلن کارایی حذف کاهش می‌یابد. به‌طور کلی، غلظت اولیه بالاتر آلاینده می‌تواند چالش‌هایی را برای فرآیند سونوفتوکاتالیست ایجاد کند، زیرا وجود بار آلاینده بالا باعث افزایش تقاضا برای کاتالیست می‌شود و برای دستیابی به تخریب کارآمد به انرژی بیشتری نیاز دارد. به این دلیل است که در غلظت‌های بالاتر، در دسترس بودن مکان‌های فعال روی سطح کاتالیزور محدود می‌شود که منجر به کاهش عملکرد تخریب می‌شود (۱۸) غلظت اولیه می‌تواند با تأثیر بر حفره‌ها و تولید رادیکال‌های آزاد، نقش قابل توجهی در کارایی تخریب سونوفتوکاتالیستی داشته باشد. این پدیده را می‌توان با این واقعیت توجیه کرد که با افزایش مقدار مولکول‌های آلاینده، مقادیر بالاتری از آلاینده‌ها بر روی سطح کاتالیست جذب می‌شوند در نتیجه منجر به خاموش کردن تولید گونه‌های فعال و مکان‌های فعال واقع در سطح کاتالیست می‌شود. علاوه بر این، هنگامی که غلظت آلاینده افزایش می‌یابد، فوتون‌های بیشتری می‌توانند از طریق مولکول‌های آلاینده جذب شوند. از اینرو، فوتون‌های کمتری توسط کاتالیست جذب شده که منجر به کاهش تعداد رادیکال‌های فعال و متعاقباً کارایی حذف می‌شود (۳۹، ۴۰). در مطالعه‌ای که Hlophé و همکاران انجام دادند به این نتیجه رسیدند که افزایش غلظت اولیه آلاینده تأثیر منفی بر روی فرآیند دارد یعنی با افزایش غلظت اولیه آلاینده، راندمان حذف کاهش می‌یابد (۴۱).

همان‌طور که در نمودار ۱-د مشاهده می‌شود، با افزایش شدت اولتراسوند از  $100$  به  $200\text{ W/m}^2$ ، نرخ تجزیه از  $91/3$  به  $100$  درصد برای  $40\text{ W}$  دی نیتروفلن افزایش یافت. مکانیسم اصلی امواج اولتراسونیک در اکسیداسیون آلاینده‌ها، شامل

می‌شود (۴۶، ۴۷). طول عمر کاتالیست‌ها یک پارامتر مهم در فرآیند فتوکاتالیستی است زیرا استفاده از آنها در یک دوره طولانی مدت، منجر به کاهش قابل توجه هزینه‌ها می‌شود (۴۸). کاتالیست باید قابلیت فعال‌سازی دوباره یا استفاده مجدد را داشته باشد تا بتوان از آن در مقیاس واقعی و صنعتی استفاده کرد. نتایج حاصل از آزمایش بازیافتی بر کارایی حذف ۴۰۲- دی نیتروفل در نمودار ۳ نشان داده شده است. مطابق نتایج، کاتالیست سنتز شده توانایی بالایی را در حفظ کارایی پس از ۵ مرحله در فرآیند سونوفتوکاتالیستی نشان داد. کاهش کارایی حذف مشاهده گردید می‌تواند مربوط به هدر رفتن ذرات کاتالیست در طول فرآیند بازیابی و مسدود شدن منافذ توسط مولکول‌های هدف و محصولات جانبی آنها باشد (۴۹).

### نتیجه‌گیری

در این مطالعه، تخریب کارآمد ۴۰۲- دی نیتروفل از محلول‌های آبی با استفاده از کاتالیست ZnTiO<sub>3</sub>/CoTiO<sub>3</sub>/PDI/UiO-66 تحت تابش نور مرئی و امواج اولتراسونیک مورد بررسی قرار گرفت. ابتدا کاتالیست ZnTiO<sub>3</sub>/CoTiO<sub>3</sub>/PDI/UiO-66 تهیه گردید و سپس خصوصیات آن با چندین روش تحلیلی SEM، XRD و FT-IR مشخص شد. در این مطالعه تأثیر پارامترهای بهره‌برداری بر کارایی حذف ۴۰۲- دی نیتروفل مورد بررسی قرار گرفت. در این فرآیند با افزایش زمان تماس، کارایی حذف افزایش و با افزایش غلظت اولیه ۴۰۲- دی نیتروفل کارایی حذف کاهش یافت. همچنین افزایش دوز نانوکاتالیست تا حد معینی باعث افزایش کارایی می‌شود ولی بیشتر از این حد کارایی افزایش نمی‌یابد. حداکثر کارایی حذف ۴۰۲- دی نیتروفل در

### 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 حاصل از طرح تحقیقاتی با عنوان "سنتز فوتوکاتالیست جدید بر پایه پلیمرهای آلی-معدنی اصلاح یافته با اکسیدهای مختلط روی و کبالت و کاربرد آن در راکتور تلفیقی با امواج اولتراسونیک جهت تخریب آلاینده‌های پر خطر فنل و ۴۰۲- دی نیتروفل از فاضلاب سنتتیک در شرایط بهینه" مصوب دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی ایران در سال ۱۳۹۹ با کد 99-3-99-19484 است که با حمایت دانشگاه علوم پزشکی و خدمات بهداشتی، درمانی ایران اجرا شده است.

## References

1. Cooke PS, Simon L, Denslow ND. Endocrine disruptors. In: Haschek WM, Rousseaux CG, Wallig MA, editors. Haschek and Rousseaux's handbook of toxicologic pathology. Boston: Academic Press; 2013. p. 1123-54.
2. Evans TJ. Endocrine disrupters. In: Gupta RC, editor. Reproductive and developmental toxicology. San Diego: Academic Press; 2011. p. 873-91.
3. Zhang Y, Causserand C, Aimar P, Cravedi JP. Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production. *Water Research*. 2006;40(20):3793-99.
4. Dargahi A, Rahimzadeh Barzoki H, Vosoughi M, Ahmad Mokhtari S. Enhanced electrocatalytic degradation of 2, 4-Dinitrophenol (2, 4-DNP) in three-dimensional sono-electrochemical (3D/SEC) process equipped with Fe/SBA-15 nanocomposite particle electrodes: Degradation pathway and application for real wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*. 2022;15(5):103801.
5. AlGarni TS, Ali MH, Al-Mohaimed AM. Green biosynthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using *Chlorella vulgaris* extract for enhancing degradation of 2, 4 dinitrophenol. *Journal of King Saud University-Science*. 2023;35(1):102426.
6. Shokohi R, Shabanloo A, Zamani F. Evaluation of efficiency of persulfate activated with heat in 2,4-dinitrophenol degradation from aqueous solution by central composite design method. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2017;10(2):187-98 (in Persian).
7. Pasalari H, Esrafil A, Yegane Badi M, Farzadkia M. Degradation of 2, 4-Dinitrophenol using persulfate activated by Cu<sup>2+</sup> in photocatalytic system (UV/SPS/Cu<sup>2+</sup>) from aqueous solution: optimisation and operational parameters. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. 2022;102(3):804-19.
8. Walia S, Kaur M, Kansal SK. Adsorptive removal of 2, 4-dinitrophenol from aqueous phase using amine functionalized metal organic framework (NH<sub>2</sub>-MIL-101 (Cr)). *Materials Chemistry Physics*. 2022;289:126493.
9. Onyango MS, Kojima Y, Aoyi O, Bernardo EC, Matsuda H. Adsorption equilibrium modeling and solution chemistry dependence of fluoride removal from water by trivalent-cation-exchanged zeolite F-9. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004;279(2):341-50.
10. Hassani A, Khataee A, Karaca S, Karaca C, Gholami P. Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on montmorillonite. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2017;35:251-62.
11. Babaahamdi-Milani M, Nezamzadeh-Ejhi A. A comprehensive study on photocatalytic activity of supported Ni/Pb sulfide and oxide systems onto natural zeolite nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2016;291:301-18.
12. Rashtchi N, Sobhanardakani S, Cheraghi M, Goodarzi A, Lorestani B. Photocatalytic removal of amoxicillin from aqueous solution using magnetic graphene oxide functionalized with cerium dioxide nanocomposite. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2022;15(2):307-20 (in Persian).
13. Artal R, Philippe L, Gómez E, Serrà A. Recycled cyanobacteria ashes for sono-enhanced photo-Fenton wastewater decontamination. *Journal of*

- Cleaner Production. 2020;267:121881.
14. Yang R, Wu Z, Yang Y, Li Y, Zhang L, Yu B. Understanding the origin of synergistic catalytic activities for ZnO based sonophotocatalytic degradation of methyl orange. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2021;119:128-35.
  15. Gholami P, Khataee A, Soltani RDC, Bhatnagar A. A review on carbon-based materials for heterogeneous sonocatalysis: fundamentals, properties and applications. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019;58:104681.
  16. Khodadadi A, Ganjidoust H, Ijad panah H. Treatment and Kinetic of Synthetic Wastewater Containing  $\beta$ -naphthol by Nano Titanium Oxide Coated on Activated Carbon. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012;4(4):401-10 (in Persian).
  17. Paragas LKB, Sahu RS, Garcia-Segura S, de Luna MDG, Pimentel JAI, Doong R-A. Enhanced visible-light-driven photocatalytic degradation of acetaminophen over CeO<sub>2</sub>/I, K-codoped C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> heterojunction with tunable properties in simulated water matrix. *Separation and Purification Technology*. 2021;272:117567.
  18. Ahmed MA, Mohamed AA. Advances in ultrasound-assisted synthesis of photocatalysts and sonophotocatalytic processes: A review. *Iscience*. 2023;27(1).
  19. Mukherjee A, Das S, Ahn Y-H. Synergistic effect of sono-photocatalysis with blue LED and natural photosensitizer terpinolene for rapid disinfection of multi-drug resistant coliform bacteria in wastewater. *Journal of Water Process Engineering*. 2022;49:103186.
  20. Abbasi E, Haghighi M, Shabani M, Niyati A, Mahboob S. Boosted ultrasound-sunlight-driven removal of organic pollutant over double Z-scheme plasmonic ZnO–Cu–CuO/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanophotocatalyst: design via in-situ coprecipitation hybrid with various sonication powers. *Materials Today Sustainability*. 2023;24:100580.
  21. Wang J, Liu X, Li C, Yuan M, Zhang B, Zhu J, Ma Y. Fabrication of perylene imide-modified NH<sub>2</sub>-UiO-66 for enhanced visible-light photocatalytic degradation of tetracycline. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2020;401:112795.
  22. Liu B, Liu X, Liu J, Feng C, Li Z, Li C, et al. Efficient charge separation between UiO-66 and ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> flowerlike 3D microspheres for photoelectronchemical properties. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2018;226:234-41.
  23. Huang W, Liu N, Zhang X, Wu M, Tang L. Metal organic framework g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MIL-53 (Fe) heterojunctions with enhanced photocatalytic activity for Cr (VI) reduction under visible light. *Applied Surface Science*. 2017;425:107-16.
  24. Troster H. Studies of the Protonation of Alkali Metal 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylates. *Dyes Pigments*. 1983;4(3):171-77.
  25. Mardiroosi A, Mahjoub AR, Fakhri H, Boukherroub R. Design and fabrication of a perylene diimide functionalized g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@ UiO-66 supramolecular photocatalyst: Insight into enhancing the photocatalytic performance. *Journal of Molecular Structure*. 2021;1246:131244.
  26. Zu D, Lu L, Liu X, Zhang D, Sun L. Improving hydrothermal stability and catalytic activity of metal–organic frameworks by graphite oxide incorporation. *The Journal of Physical Chemistry*

- C. 2014;118(34):19910-17.
27. Jiang W, Chang P, Wang Y, Tsai Y, Jean J, Li Z. Sorption and desorption of tetracycline on layered manganese dioxide birnessite. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2015;12:1695-704.
28. Behnamfard A, Salarirad MM. Equilibrium and kinetic studies on free cyanide adsorption from aqueous solution by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2009;170(1):127-33.
29. Nasseh N, Taghavi L, Barikbin B, Nasser MA. Synthesis and characterizations of a novel FeNi<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/CuS magnetic nanocomposite for photocatalytic degradation of tetracycline in simulated wastewater. *Journal of Cleaner Production*. 2018;179:42-54.
30. Zhu X, Wang Y, Sun R, Zhou D. Photocatalytic degradation of tetracycline in aqueous solution by nanosized TiO<sub>2</sub>. *Chemosphere*. 2013;92(8):925-32.
31. Bembibre A, Benamara M, Hjiri M, Gómez E, Alamri HR, Dhahri R, et al. Visible-light driven sonophotocatalytic removal of tetracycline using Ca-doped ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*. 2022;427:132006.
32. Huang S, Chen C, Tsai H, Shaya J, Lu C. Photocatalytic degradation of thiobencarb by a visible light-driven MoS<sub>2</sub> photocatalyst. *Separation and Purification Technology*. 2018;197:147-55.
33. Mohamed R, Mkhallid I, Shawky A. Facile synthesis of Pt-In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> nanospheres with improved visible-light photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;775:542-48.
34. Soltani-Nezhad F, Saljooqi A, Mostafavi A, Shamspur T. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CdS-ZnS nanostructure and its application for photocatalytic degradation of chlorpyrifos pesticide and brilliant green dye from aqueous solutions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2020;189:109886.
35. Sanchez-Prado L, Barro R, Garcia-Jares C, Llompant M, Lores M, Petrakis C, et al. Sonochemical degradation of triclosan in water and wastewater. *Ultrasonics sonochemistry*. 2008;15(5):689-94.
36. Kakavandi B, Ahmadi M. Efficient treatment of saline recalcitrant petrochemical wastewater using heterogeneous UV-assisted sono-Fenton process. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2019;56:25-36.
37. Asl EA, Haghighi M, Talati A. Sono-solvothermal fabrication of flowerlike Bi<sub>7</sub>O<sub>9</sub>I<sub>3</sub>-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pn nano-heterostructure photocatalyst with enhanced solar-light-driven degradation of methylene blue. *Solar Energy*. 2019;184:426-39.
38. Ghodsi S, Esrafil A, Kalantary RR, Gholami M, Sobhi HR. Synthesis and evaluation of the performance of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Ag photocatalyst for the efficient removal of diazinon: kinetic studies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2020;389:112279.
39. Khairnar SD, Shrivastava VS. Photocatalytic degradation of chlorpyrifos and methylene blue using  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles fabricated by sol-gel method. *SN Applied Sciences*. 2019;1(7):1-10.
40. Kanwal M, Tariq SR, Chotana GA. Photocatalytic degradation of imidacloprid by Ag-ZnO composite. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018;25(27):27307-20.
41. Hlophe PV, Dlamini LN. Photocatalytic Degradation of Diazinon with a 2D/3D Nanocomposite of Black Phosphorus/Metal

- Organic Framework. *Catalysts*. 2021;11(6):679.
42. Wang Z, Hu T, He H, Fu Y, Zhang X, Sun J, et al. Enhanced H<sub>2</sub> production of TiO<sub>2</sub>/ZnO nanowires Co-using solar and mechanical energy through piezo-photocatalytic effect. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2018;6(8):10162-72.
43. Jaafarzadeh N, Takdastan A, Jorfi S, Ghanbari F, Ahmadi M, Barzegar G. The performance study on ultrasonic/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for degradation of azo dye and real textile wastewater treatment. *Journal of Molecular Liquids*. 2018;256:462-70.
44. Khan MAN, Siddique M, Wahid F, Khan R. Removal of reactive blue 19 dye by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation using visible light. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2015;26:370-77.
45. Gholami P, Khataee A, Vahid B, Karimi A, Golizadeh M, Ritala M. Sonophotocatalytic degradation of sulfadiazine by integration of microfibrillated carboxymethyl cellulose with Zn-Cu-Mg mixed metal hydroxide/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite. *Separation and Purification Technology*. 2020;245:116866.
46. Abo-Farha S. Photocatalytic degradation of monoazo and diazo dyes in wastewater on nanometer-sized TiO<sub>2</sub>. *Journal of American Science*. 2010;6(11):130-42.
47. Maleki A, Moradi F, Shahmoradi B, Rezaee R, Lee S-M. The photocatalytic removal of diazinon from aqueous solutions using tungsten oxide doped zinc oxide nanoparticles immobilized on glass substrate. *Journal of Molecular Liquids*. 2020;297:111918.
48. Carvalho LM, Soares-Filho AF, Lima MS, Cruz-Filho JF, Dantas T, Luz GE. 2, 4-Dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) photodegradation on WO<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SBA-15 nanostructured composite. *Environmental Science and Pollution Research*. 2021;28 (7):7774-85.
49. Moradi M, Hasanvandian F, Isari AA, Hayati F, Kakavandi B, Setayesh SR. CuO and ZnO co-anchored on g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets as an affordable double Z-scheme nanocomposite for photocatalytic decontamination of amoxicillin. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2021;285:119838.



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

Original Article



## Synthesis of new photocatalyst based on modified organic-mineral polymers with mixed zinc and cobalt oxides and its application in sonophotocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol

Mojtaba Yeganeh<sup>1,2</sup>, Sevda Fallah<sup>3</sup>, Hanieh Fakhri<sup>1,2</sup>, Mahdi Farzadkia<sup>1,2,\*</sup>

1- Research Center for Environmental Health Technology (RCEHT), Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

2- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Iran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3- Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Shahid Beheshti University of Medical Sciences, Tehran, Iran

### ARTICLE INFORMATION:

**Received:** 25 October 2023

**Revised:** 16 January 2024

**Accepted:** 22 January 2024

**Published:** 10 June 2024

**Keywords:** Sonophotocatalyst, Metal-organic framework, 2,4-dinitrophenol

**\*Corresponding Author:**  
farzadkia.m@iums.ac.ir

### ABSTRACT

**Background and Objective:** Phenol compounds are commonly applied as raw materials in the production of pesticides, herbicides, and dyes. These compounds are toxic to animals, plants, and microorganisms. In this study, the sonophotocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol in aqueous solutions was investigated using organic-mineral polymer catalysts containing Zinc and Cobalt oxides under visible light and ultrasonic (US) irradiation.

**Materials and Methods:** The characteristics of the synthesized catalyst were determined using XRD, FTIR, and SEM techniques. The effect of several key parameters, including pH (3-9), catalyst dosage (0.3-1 g/L), time (0-90 min), US power (100-200 W/m<sup>2</sup>), and initial concentration of 2,4-dinitrophenol (20-100 mg/L), on the degradation efficiency was also investigated.

**Results:** After 75 minutes of sonophotocatalytic processing, complete degradation of 2,4-dinitrophenol (20mg/L) was achieved with catalyst dosage of 0.5 g/L, pH of 9.0, and US intensity of 200 W/m<sup>2</sup>. Kinetic studies indicated that the sonophotocatalytic degradation process followed a first-order kinetic model. The results of radical scavenging experiments confirmed that HO<sup>•</sup> and O<sub>2</sub><sup>•-</sup> radicals are the main oxidative species involved in the degradation of 2,4-dinitrophenol. Furthermore, the reuse of the catalyst for five consecutive tests showed a slight decrease in removal efficiency.

**Conclusion:** The results demonstrate that the sonophotocatalytic process, using the modified organic-mineral polymers with mixed Zinc and Cobalt oxides catalyst, can be an effective method for removing 2,4-dinitrophenol from aqueous media.

Please cite this article as: Yeganeh M, Fallah S, Fakhri H, Farzadkia M. Synthesis of new photocatalyst based on modified organic-mineral polymers with mixed zinc and cobalt oxides and its application in sonophotocatalytic degradation of 2,4-dinitrophenol. Iranian Journal of Health and Environment. 2024;17(1):43-58.

