

Investigation of Kinetic and Thermodynamic Parameters in the Removal of 2-Chlorophenol from Aqueous Medium by Ultraviolet and Ultrasonic Waves in the Presence of Zinc Oxide Nanocatalyst Synthesized by Green Method

Nouri-Mashiran M¹, Taghavi L^{*2}, Fataei E^{*3}, Ebrahimzadeh-Rajaei Gh⁴, Ramezani M²

1. PhD student in Department of Environmental Science and Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2. Associated Professor, Department of Environmental Science and Engineering, Faculty of Natural Resources and Environment, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

3. Associated Professor, Department of Environmental Science, Ardabil Branch, Islamic Azad University, Ardabil, Iran

4. Department of Chemistry, Ardabil Branch, Islamic Azad University, Ardabil, Iran

* **Corresponding author.** Tel: +989128077579, Fax: +982144865179, E-mail: taghavi_lobat@yahoo.com

* **Co-Corresponding author.** Tel: +989143549400, E-mail: ebfataei@gmail.com

Received: Jul 5, 2021

Accepted: Aug 30, 2021

ABSTRACT

Background & objectives: The present study investigates the kinetic and thermodynamic parameters in removing one of the essential phenolic derivatives (2-chlorophenol) by zinc oxide nanocatalysts synthesized by the green method, during photocatalytic and sonocatalytic progress.

Methods: The present study is an experimental study conducted in the research laboratory of the Department of Chemistry of Ardabil Islamic Azad University. In order to evaluate the efficiency of the photocatalytic and ultrasonic process in the removal of 2-chlorophenol, the first nanocatalyst was prepared by the green method using a paper flower species called *Bougainvillea spectabilis*. After ensuring the synthesis accuracy with the help of various technologies, essential parameters affecting the removal efficiency of 2-chlorophenol, such as concentration, amount of nanocatalyst, solution pH, and temperature, were investigated, and the most suitable conditions for removal during photocatalytic and ultrasonic processes were identified.

Results: The XRD spectrum confirms the synthesis of zinc oxide nanocrystals. The uniform hexagonal nature of ZnO nanoparticles with a size between 12 and 31 nm was confirmed using SEM and TEM images. Elemental analysis (EDX) showed that the synthesized pure nanoparticles contained 74.94 wt. % of zinc and 25.06 wt. % of oxygen. Examination of 2-chlorophenol removal from aqueous solution in dark conditions showed that the Langmuir and Freundlich isotherm models best follow the removal process. Investigation of the removal kinetics of the studied phenolic derivative with high line regression coefficient introduced pseudo-second-order kinetics for the removal process of 2-chlorophenol.

Conclusion: According to the thermodynamic parameters obtained in this study, the negative values of Gibbs free energy changes (ΔG°) at all temperatures studied during the photocatalytic and sonocatalytic removal process showed that the removal reaction is spontaneous. Also, the positive enthalpy changes (ΔH°) during the removal process by the nanoparticles synthesized from the paper flower indicated that the removal process is endothermic. Our research showed that the synthesized nanoparticles could be used for photocatalytic and sonocatalytic removal of 2-chlorophenol from the aqueous medium with an efficiency of 90.21 and 82.54%, respectively.

Keywords: Thermodynamics; Kinetics; Phenolic Derivatives; Nanoparticles; Photocatalytic Process; Sonocatalytic Process

بررسی پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی در حذف ۲-کلروفنول از محیط آبی به کمک امواج ماورای بنفش و مافوق صوت در حضور نانوکاتالیزور اکسیدروی سنتز شده به روش سبز

محمود نوری مشیران^۱، لعبت تقوی^{۲*}، ابراهیم فتائی^{۳*}، غلامرضا ابراهیم زاده رجائی^۴، مهدی رضائی^۵

۱. دانشجوی دکتری گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲. دانشیار، گروه علوم و مهندسی محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۳. دانشیار، گروه علوم محیط زیست، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

۴. استادیار، گروه شیمی، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

۵. استادیار، گروه منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۲۸۰۷۷۵۷۹، فکس: ۰۲۱۴۴۸۶۵۱۷۹، ایمیل: taghavi_lobat@yahoo.com

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۴۳۵۴۹۶۰۰، ایمیل: ebfataei@gmail.com

چکیده

زمینه و هدف: پژوهش حاضر بررسی پارامترهای سینتیکی و ترمودینامیکی را در حذف یکی از مشتقات مهم فنولی (۲-کلروفنول) توسط نانوکاتالیزور اکسید روی سنتز شده به روش سبز، طی فرآیندهای فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی مورد توجه قرار داده است.

روش کار: مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی است که در آزمایشگاه تحقیقاتی گروه شیمی دانشگاه آزاد اسلامی اردبیل انجام گرفت. به منظور بررسی کارایی فرآیندهای فتوکاتالیستی و اولتراسونیک در حذف ۲-کلروفنول، ابتدا نانوکاتالیزور اکسید روی به روش سبز با استفاده از یک گونه گل کاغذی با نام *Bougainvillea spectabilis* تهیه گردید. پس از اطمینان از صحت سنتز به کمک فنآوری های مختلف، پارامترهای مهم تأثیر گذار در بازده حذف ۲-کلروفنول، از قبیل غلظت، مقدار نانوکاتالیست، pH محلول، و دما مورد بررسی قرار گرفتند و مناسب ترین شرایط برای حذف در طی فرآیندهای فتوکاتالیستی و اولتراسونیک مشخص گردید.

یافته ها: طیف حاصل از XRD تأیید کننده سنتز نانوکریستال های اکسید روی می باشد. ماهیت شش گوش (هگزاگونال) یکنواخت نانوذرات اکسید روی (ZnO) با اندازه بین ۱۲ الی ۳۱ نانومتر با استفاده از تصاویر SEM و TEM مورد تأیید قرار گرفت. آنالیز عنصری (EDX) مشخص کرد که نانوذرات خالص سنتز شده حاوی ۷۴/۹۴ درصد وزنی روی و ۲۵/۰۶ درصد وزنی اکسیژن است. بررسی حذف ۲-کلروفنول از محلول آبی در شرایط تاریکی، نشان داد که فرآیند حذف به بهترین شکل از مدل ایزوترم لانگمویر و فروندلیچ پیروی کرده است. بررسی سینتیک حذف مشتق فنولی مورد مطالعه با ضریب رگرسیون خطی بالا، سینتیک شبه مرتبه دوم را برای فرآیند حذف ۲-کلروفنول معرفی نمود.

نتیجه گیری: با توجه به پارامترهای ترمودینامیکی بدست آمده در این تحقیق، مقادیر منفی تغییرات انرژی آزاد گیبس (ΔG°) در تمامی دماهای مورد بررسی طی حذف ۲-کلروفنول به روش فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی نشان داد که فرایند حذف خود به خودی می باشد. همچنین مثبت بودن تغییرات آنتالپی (ΔH°) طی فرآیند حذف توسط نانوذرات سنتز شده از گل کاغذی، گرماگیر بودن فرآیند حذف را مشخص کرد. نتایج به دست آمده از مطالعه حاضر نشان داد که نانوذره سنتز شده می تواند برای حذف فتوکاتالیستی و اولتراسونیک ۲-کلروفنول از محیط آبی به ترتیب با کارایی ۹۰/۲۱ و ۸۲/۵۴ درصد استفاده شود.

واژه های کلیدی: ترمودینامیک، سینتیک، ترکیبات فنولی، نانوذرات، فرآیند فتوکاتالیستی، فرایند سونوکاتالیستی

دریافت: ۱۴۰۰/۴/۱۴ پذیرش: ۱۴۰۰/۹/۱۰

مقدمه

فرآیندهای فناوری نانو که همراه با روش‌های معمول شیمیایی اجرا می‌شوند، به دلیل داشتن مشکلات برای محیط زیست سالم و پایدار، چالشی جدید برای محققان این عرصه می‌باشد. در بسیاری از مطالعات این حوزه، روش‌های معمول شیمیایی گزارش شده است و در سنتز نانوذرات به روش‌های شیمیایی از حلال‌های آلی استفاده می‌شود، که سمی بوده و مواد شیمیایی و عوامل غیرقابل تجزیه زیستی را تولید می‌نماید. از این رو، سنتز نانوذرات با استفاده از مواد طبیعی موجود در دسترس مانند عصاره‌های مختلف گیاهان، میکروارگانیسم‌های مختلف، متابولیت‌های آن‌ها و برخی مواد طبیعی دیگر، مورد توجه می‌باشد. اهمیت آب آشامیدنی در بقا و زندگی انسان از جمله اقتصاد و بهداشت را نمی‌توان دست کم گرفت (۱). از این رو، آب کالایی اساسی برای ایمی جمعیت انسانی است. با این حال، میزان مرگ برآوردشده ناشی از مصرف آب آلوده حاوی آلاینده‌های مختلف آلی و غیرآلی مانند فنول و سیانید بین ۲۰-۱۰ میلیون در سال تخمین زده شده است (۲).

صنعت تولید نساجی یکی از قدیمی‌ترین، و از نظر فنی یکی از پیچیده‌ترین صنایع است. اهمیت بنیادی این صنعت از تولید قوی آن شامل طیف وسیعی از الیاف/نخ‌ها از الیاف طبیعی مانند پنبه، نخ، ابریشم و پشم گرفته تا الیاف مصنوعی ساخته شده توسط بشر مانند پلی‌استر ویسکوز، نایلون و اکریلیک است. با افزایش تقاضا برای محصولات نساجی، کارخانه‌های نساجی و فاضلاب آن‌ها به طور متناسب افزایش یافته و باعث ایجاد مشکل عمده‌ای در آلودگی در جهان شده است. بسیاری از مواد شیمیایی مورد استفاده در صنعت نساجی باعث مشکلات زیست محیطی و بهداشتی می‌شوند. در میان بسیاری از مواد شیمیایی موجود در فاضلاب نساجی، رنگ‌ها و مشتقات فنولی، آلاینده‌های مهمی محسوب می‌شوند (۳).

فنول نوعی هیدروکربن آروماتیک و دارای خاصیت حلال‌پذیری بالا در آب بوده که به دنبال آن پس از حل شدن در آب خاصیت اسیدی پیدا می‌کند (۴). از این رو سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا (US EPA) به منظور حفاظت سلامت انسان در برابر اثرات سمی بالقوه حاصل از مواجهه با فنول، این ترکیب را در زمره آلاینده‌های مقدم (درجه اول) شناسایی و طبقه‌بندی نموده و حد مجاز آن در پساب خروجی معادل ۰/۱ میلی گرم در لیتر تعیین نموده است (۵). در ایران نیز انجمن استاندارد و تحقیقات صنعتی حداکثر غلظت مجاز ۰/۱ میلی گرم در لیتر را در خصوص این آلاینده برای تخلیه به منابع آبی تعیین نموده است. علاوه بر این، بر اساس قوانین و مقررات تدوین شده توسط سازمان بهداشت جهانی (WHO)، حد مجاز فنول در آب آشامیدنی برابر ۰/۰۲ میلی گرم در لیتر در نظر گرفته شده است (۶).

عصاره‌های گیاهی به عنوان روش بسیار ساده و دوستدار محیط زیست، به عنوان یک جایگزین آسان و مناسب برای روش‌های شیمیایی و فیزیکی مطرح شده است. از مزایای سنتز به روش‌های زیستی، می‌توان به هزینه کمتر، سازگاری با محیط زیست و امکان تولید آسان در مقیاس بالا اشاره نمود. در این روش‌ها، نیازی به استفاده از دما و فشار بالا و همچنین نیازی به کشت سلول و مراحل از این قبیل نیست. به همین دلیل، استفاده از عصاره گیاهان به عنوان منابع پایدار در دسترس در تهیه نانوذرات فلزی زیست سازگار توجه زیادی از پژوهشگران را به خود معطوف نموده است.

در حالی که کمتر آسیب رساندن به محیط پیرامون از مزایای استفاده از علوم سازگار با محیط زیست و تولید مواد سبز می‌باشد، در این خصوص، در حوزه سنتز نانوذرات در همه زمینه‌ها، فعالیت زیادی انجام گرفته است. با این وجود، طبق گزارش سازمان بهداشت جهانی، میلیون‌ها نفر از مردم سراسر جهان

در معرض انواع بیماری‌های ناشی از آلودگی آب آشامیدنی قرار دارند (۷).

گل کاغذی، از تیره‌ی نیکتاژیناسه^۱ است و دارای اهمیتی اساسی در علوم داروسازی و کشاورزی است. این گل از جمله گیاهان زینتی شناخته شده‌ای است که بطور رایج در مناطق مختلف جهان پرورش داده می‌شود. این گونه به لحاظ دارویی نیز از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. گل کاغذی از جمله گیاهان مناطق گرمسیری و نیمه‌گرمسیری است که با انجام تمهیداتی، قابل کشت و پرورش در مناطق معتدل نیز می‌باشد. ویژگی‌های منحصر به فرد این گیاه از جمله مقاومت آن در برابر خشکی و گرمای زیاد، آفات و بیماری‌ها، رشد سریع و طولانی بودن طول دوره گلدهی همراه با تنوع رنگ در گونه‌ها و رقم‌های مختلف جدید است (۸). سرایداری و همکاران (۹)، در پژوهشی با عنوان سنتز نانوذرات اکسید روی، خصوصیات و کاربرد آن برای حذف فنول از فاضلاب صنایع سنتزی و دارویی به این نتیجه رسیدند که ایزوترم لانگمویر در مقایسه با سایر ایزوترم‌ها، به خوبی با داده‌های تجربی حذف فنول سازگار است. از مطالعات سینتیکی همچنین استنباط شد که فرآیند جذب از سینتیک شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. در این تحقیق مقایسه‌ای برای حذف فنول از فاضلاب صنعتی و سنتتیک با استفاده از نانوذرات ZnO سنتز شده انجام شد.

راتناسامی و همکاران (۱۰) در پژوهشی با عنوان سنتز سبز نانوذرات ZnO با استفاده از عصاره برگ کاسنی پاپایا برای کاربردهای فتوکاتالیستی و فتولتائیک، به این نتیجه رسیدند که نانوذرات ZnO در یک فاز خالص با شکل کرووی و با اندازه ذرات ۵۰~ نانومتر سنتز شده است. علاوه بر این، نانوذرات ZnO سنتز شده به عنوان فتوکاتالیزور برای تجزیه رنگ متیلن آبی و همچنین به عنوان فتو آند در تولید سلول‌های خورشیدی حساس به رنگ مورد استفاده

قرار گرفت. رانا و همکاران (۱۱) پژوهشی را با عنوان سنتز سبز ذرات کرووی نانوذرات اکسید روی با استفاده از عصاره میوه *Terminalia chebula* برای کاربردهای فتوکاتالیستی آن‌ها، مورد توجه قرار دادند. رامش و همکاران (۱۲) در سنتز سبز نانوذرات اکسید روی با استفاده از عصاره گل *Cassia Auriculata* به این نتیجه رسیدند که گیاهان بهترین گزینه و مناسب برای بیوسنتز در مقیاس نانوذرات هستند. نانوذرات تولید شده توسط گیاهان، پایدارتر و سرعت سنتز نیز سریع‌تر از سایر ارگانسیم‌ها است. هدف پژوهش حاضر بررسی سینتیکی و ترمودینامیکی حذف یکی از مشتقات فنولی مهم با نام ۲-کلروفنول می‌باشد که در این مطالعه توسط فرایندهای فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی کارایی حذف به میزان قابل توجهی نسبت به جذب سطحی این آلاینده توسط نانوذرات اکسید روی سنتز شده به روش سبز، ارتقا یافت.

روش کار

مواد شیمیایی

گل‌های کاغذی *Bougainvillea spectabilis* (شکل ۱ را ببینید) از جزیره قشم در استان هرمزگان، واقع در جنوب ایران، برای سنتز نانوذرات اکسید روی جمع‌آوری شد. تمام مواد شیمیایی استفاده شده با درجه خلوص بالا بودند. برای سنتز نانوذرات اکسید روی، از اتانول (C_2H_6O) تهیه شده از شرکت مخمر و الکل‌سازی رازی ایران و نیترات روی هگزا هیدرات ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)، تهیه شده از شرکت سیگما-آلدریچ آلمان استفاده شد. در طول آزمایش‌ها از آب مقطر دوبار تقطیر شرکت اطلس شیمی ایران استفاده شد. برای تنظیم pH محلول‌ها از سدیم هیدروکسید (NaOH)، و اسید کلریدریک (HCl)، تهیه شده از شرکت مرک آلمان استفاده شد. همچنین برای تهیه محلول‌ها با غلظت مورد نظر از ۲-کلروفنول

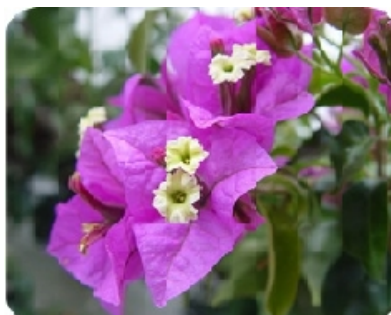
¹ Nyctaginaceae

میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر حل کرده و سپس بر روی همزن مغناطیسی همزده شد تا محلول یکنواخت (هموژن) بدست آید. یک میلی‌لیتر از عصاره گل کاغذی به صورت قطره‌ای در بازه زمانی یک ساعتی به محلول هموژن اضافه شده و با سدیم هیدروکسید ۰/۰۲ مولار pH آن به ۱۲ رسید. سپس مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت توسط همزن مغناطیسی همزده شد. در پایان مخلوط را صاف کرده و چندین بار رسوب، با آب دو بار تقطیر و اتانول ۹۵٪ شستشو داده شد. رسوب در آن به مدت یک شبانه روز در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد، سپس به داخل یک کوره الکتریکی منتقل گردید تا در دمای ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲ ساعت کلسینه شده و تمام مواد آلی باقی مانده در ساختار نانوذرات اکسید روی، خارج شده و نانوساختار خالص حاصل شود.

(C₆H₅ClO)، خریداری شده از شرکت سیگما-آلد ریچ آلمان استفاده شد.

روش سنتز نانوذرات اکسید روی از گل کاغذی

در این تحقیق از یک گونه گل کاغذی (*Bougainvillea spectabilis*) از تیره نیکتاژیناسه استفاده شد. پس از جمع آوری گل‌ها، به دلیل جذب بالای آلودگی توسط آن‌ها، بلافاصله بعد از جمع آوری در یک محیط تاریک و کاملاً محافظت شده نگهداری و خشک شد. گل‌های کاغذی خشک را با آب مقطر چندین بار شستشو داده و به ۱۰ گرم آن ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دوبار تقطیر اضافه شد و به مدت ۱۵ دقیقه بر روی یک حمام آب گرم جوشانده شد. سپس مخلوط توسط کاغذ صافی واتمن شماره ۱ صاف گردید. عصاره آبی حاصل در دمای ۴ درجه سانتی‌گراد نگهداری شد. برای سنتز نانوذرات اکسیدروی، ۰/۲ گرم نیترات روی ۶ آبه را در ۵۰



شکل ۱. گل کاغذی (شکل سمت چپ)، و محلول نیترات روی با بر چسب A، عصاره گل کاغذی با بر چسب B، و سوسپانسیون نانوذرات اکسیدروی سنتز شده از گل کاغذی با بر چسب C (شکل سمت راست)

میلی‌لیتر آب مقطر دوبار تقطیر حل شد. به علت حلال‌پذیری کند ترکیبات فنولی در آب، کمی به محلول حرارت داده شد تا از انحلال کامل آن اطمینان حاصل شود. پس از خنک شدن محلول و رسیدن به دمای محیط، با آب مقطر به حجم ۱۰۰۰ میلی‌لیتر رسانده شد. برای رسم منحنی کالیبراسیون، غلظت‌های مختلفی از ۲-۲ کلروفنول تهیه شد و جذب نور توسط نمونه‌ها با استفاده از یک دستگاه اسپکتروفتومتر Shimadzu مدل UV-1280 ساخت ژاپن در طول موج ۲۸۰ نانومتر قرائت شدند.

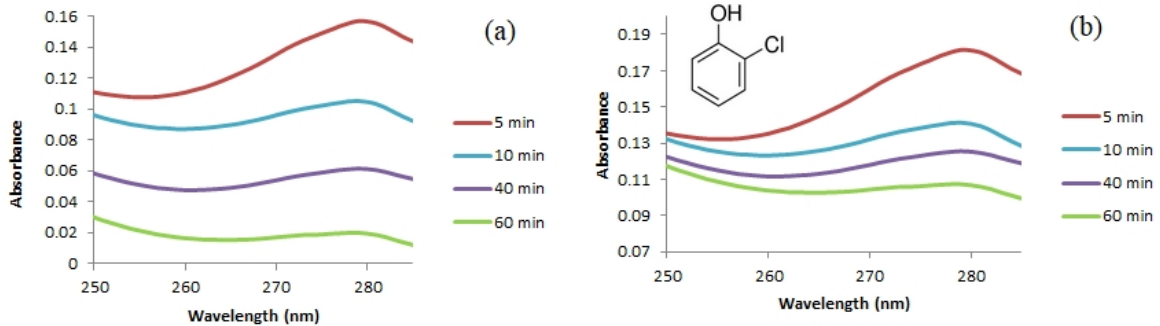
توصیف تکنیک‌ها

طیف سنجی ماورای بنفش

مطالعه حاضر یک مطالعه تجربی و در مقیاس آزمایشگاهی است که به منظور بررسی کارایی امواج اولتراسونیک و همچنین امواج ناحیه فرابنفش تابش الکترومغناطیس در فرآیند فتوکاتالیستی در حذف یکی از مشتقات فنولی (۲-کلروفنول) از محلول‌های آبی انجام شد. به منظور تهیه محلول اولیه یا ذخیره (محلول استوک) ۲-کلروفنول (۱۰۰۰ mg/L)، مقدار ۱ گرم از بلورهای این ترکیب فنولی وزن و در ۵۰

فرایندهای فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی در شکل ۲ نشان داده شده است.

نمونه‌ای از نمودار تغییرات جذب نور ماورای بنفش بر حسب تغییرات طول موج در زمان‌های مختلف طی



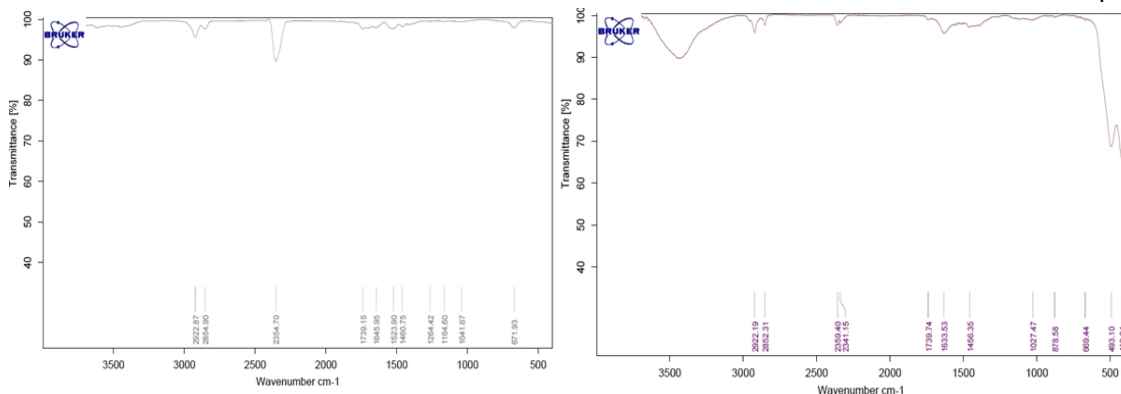
شکل ۲. نمودار تغییرات جذب نور ماورای بنفش بر حسب تغییرات طول موج در زمان‌های مختلف طی فرایندهای فتوکاتالیستی (a) و سونوکاتالیستی (b)

ارتعاشات مولکولی هم به نوبه خود از نوسان پیوندهای سازنده مولکول ناشی می‌شود. در نتیجه عدد موجی هر پیک نشان‌دهنده حضور یک گروه عاملی خاص در نمونه خواهد بود و به عنوان روشی پر قدرت و توسعه یافته برای تعیین ساختار و شناسایی ترکیبات آلی، پیوندهای شیمیایی و شناسایی گروه‌های عاملی و ساختار مولکولی بکار می‌رود.

در این تحقیق، طیف FTIR با اسپکتروفتومتری A Bruker-8 FT/IR ساخت کشور آلمان بدست آمد. نانوذرات اکسید روی سنتز شده، با پودر KBr مخلوط شده و به صورت قرص فشرده شده مورد آزمایش قرار گرفت. طیف حاصل از این تجربه در شکل ۳ نشان داده شده است.

طیف سنجی FTIR

جذب طول موج تابش در ناحیه UV-Vis توسط ترکیبات اصولاً از انتقالات الکترونی حاصل می‌شود که در آن‌ها الکترون‌های لایه بیرونی و یا الکترون‌های پیوندی به ترازهای بالاتر ارتقا می‌یابند. گونه‌های آلی و معدنی بسیاری این طرز رفتار را از خود بروز می‌دهند. آنالیز FTIR (تبدیل فوریه مادون قرمز) بر اساس جذب تابش و برانگیختگی در ترازهای انرژی ارتعاشی مولکول‌ها و یون‌های چند اتمی صورت می‌گیرد. امواج الکترومغناطیسی مورد استفاده در طیف‌سنجی‌های ارتعاشی، به طور معمول نور مادون قرمز است. در دنیای پیرامون ما همه چیز بطور پیوسته در حال ارتعاش می‌باشد که نتیجه مستقیم ارتعاش مولکول‌های سازنده آن‌ها می‌باشند.

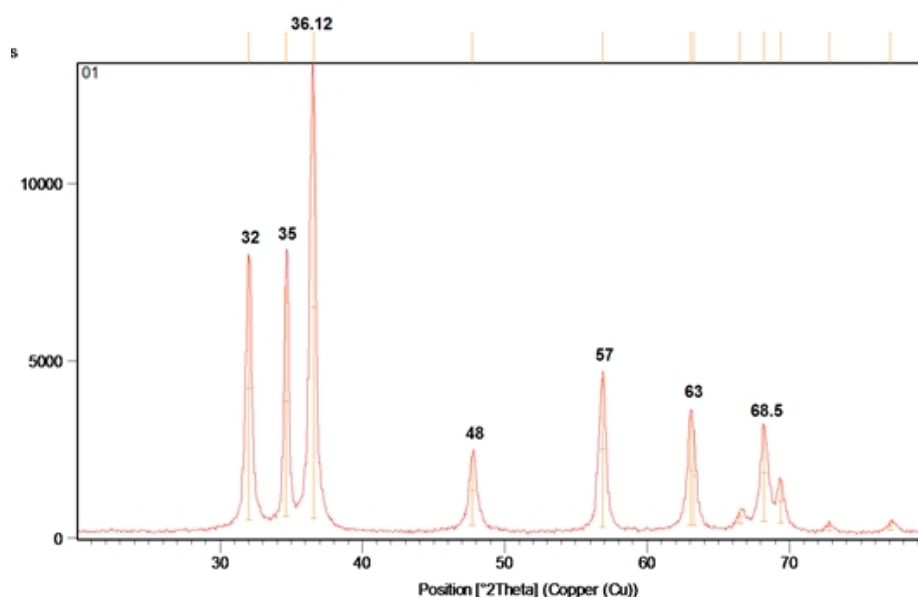


شکل ۳. طیف مادون قرمز عصاره گل کاغذی (سمت چپ) و نانوذرات اکسید روی سنتز شده از گل کاغذی (سمت راست)

تکنیک XRD

XRD که مخفف X-ray Powder Diffraction می‌باشد، کاربردهای زیادی در شناسایی نانو ساختارهای کریستالی سنتز شده دارد. این تکنیک یک روش بسیار سریع و تحلیلی است که برای شناسایی فاز یک ماده بلوری مورد استفاده قرار می‌گیرد. تکنیک فوق امروزه یکی از روش‌های معمول برای مطالعه ساختارهای بلوری و فاصله‌های صفحات کریستالی است (۱۳). در آنالیز پراش اشعه X برای

تعیین نوع کریستال‌های نانو ذرات سنتز شده، از پوشش فیلم‌های کاندی استفاده شد. در این تحقیق از دستگاه Philips-X'Pert MPD ساخت کشور هلند با مکانیسم دیفراگومتری $2\theta = 0-80^\circ$ و پراش اشعه X با طول موج 1.540598 انگستروم استفاده شد. تصویر طیف حاصل از این بخش در شکل ۵ نشان داده شده است.



شکل ۵. طیف پراش اشعه ایکس بدست آمده از نانو ذرات اکسید روی سنتز شده از گل کاغذی

با بزرگنمایی $200000\times$ برابر در شکل ۵ آورده شده است.

در اصل اندازه‌گیری دو مشخصه انرژی و طول موج پرتوی ایکس ساطع شده است از نمونه است که تشخیص عناصر موجود در نمونه را برای ما ممکن می‌سازد. تعداد و انرژی پرتوهای ایکس ساطع شده را می‌توان به کمک یک طیف‌سنج EDX^۲ اندازه‌گیری کرد و عنصر مورد نظر را تشخیص داد که این یک روش آنالیز کیفی محسوب می‌شود. با اندازه‌گیری شدت پرتوهای ایکس، می‌توان غلظت عناصر نمونه را مشخص کرد که این امر آنالیز کمی نمونه‌های مورد

تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی و تجزیه عنصری EDX یا

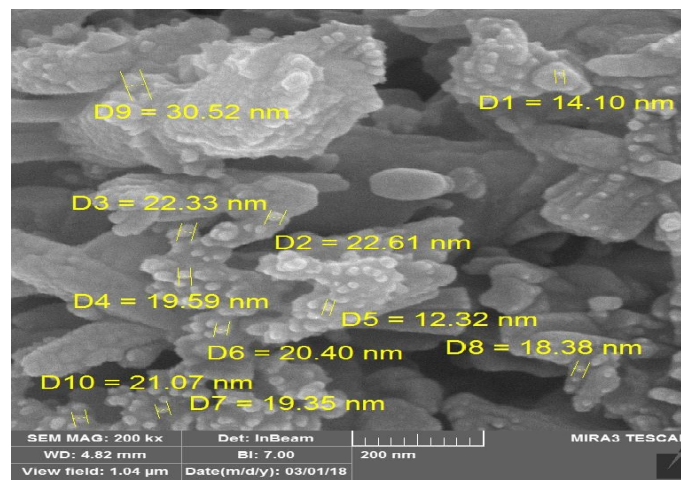
نانو ذرات اکسید روی سنتز شده از عصاره گل کاغذی برای تصویر برداری میکروسکوپ الکترونی SEM آماده گردید. این کار با تهیه یک قطره از سوسپانسیون نانو ذرات سنتز شده بر روی پایه تمیز الکتریکی تا جایی که پوشش پلاتینیوم با آب به طور کامل تخمیر شود، ادامه یافت. آنالیز SEM^۱ به وسیله یک میکروسکوپ الکترونی TESCAN مدل MIRA3 ساخت کشور چک انجام گرفت و تصویر بدست آمده

^۱ Scanning Electron Microscope

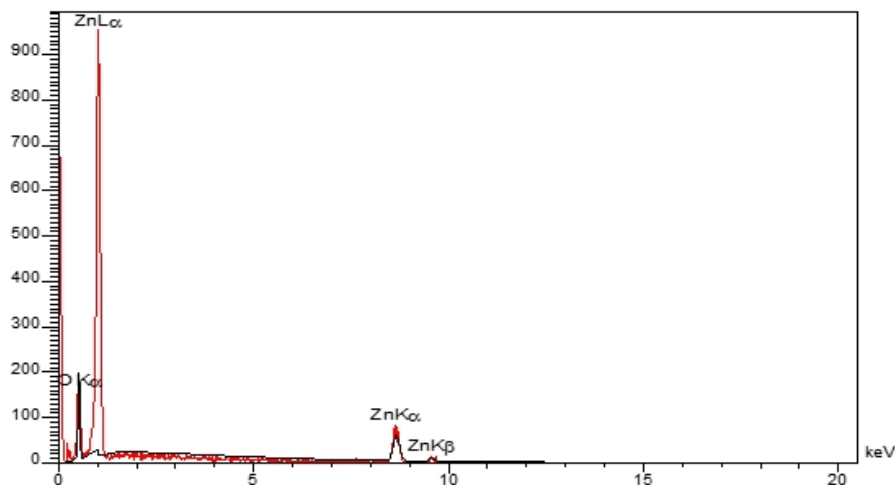
^۲ Energy Dispersive X-ray

تعداد برسد، یک الکترون از ترازهای بالاتر به آن محل مهاجرت کرده و جای آن را پر می‌کند. در نتیجه الکترون بخشی از انرژی خود را از دست می‌دهد که این اختلاف برابر اختلاف انرژی بین دو تراز است. این انرژی به صورت پرتوی ایکس منتشر می‌شود که برای هر عنصر منحصر به فرد است. در نتیجه از آن برای آنالیز عناصر موجود در نمونه استفاده می‌شود (۱۵).

تجزیه را امکان پذیر می‌سازد (۱۴). برای آنالیز عنصری نانوذرات اکسید روی از Tescan مدل MIRA3 ساخت کشور چک استفاده گردید که در شکل ۶ تصویر طیف حاصل نشان داده شده است. اساس کار در آنالیز EDX بدین صورت است که پس از بمباران نمونه به وسیله پرتوهای الکترونی، برخی الکترون‌های اتم از جای خود خارج شده و یک حفره در مکان آن ایجاد می‌شود. برای آن که اتم به حالت



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی نانوذرات اکسید روی سنتز شده از گل کاغذی



شکل ۶. طیف EDX نانوذرات اکسید روی سنتز شده از گل کاغذی

در مقابل آلاینده‌های محیطی می‌توان از آن استفاده کرد. در این روش، با دریافت انرژی نورانی از یک منبع نوری، باعث برانگیخته شدن الکترون از لایه ظرفیت کاتالیست به سمت لایه هدایتی می‌شود و در

تخریب فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی

استفاده از فتوکاتالیست‌ها، یک تکنیک مؤثر در خالص‌سازی آب و هوا هست. فرایند فتوکاتالیستی، یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته می‌باشد که

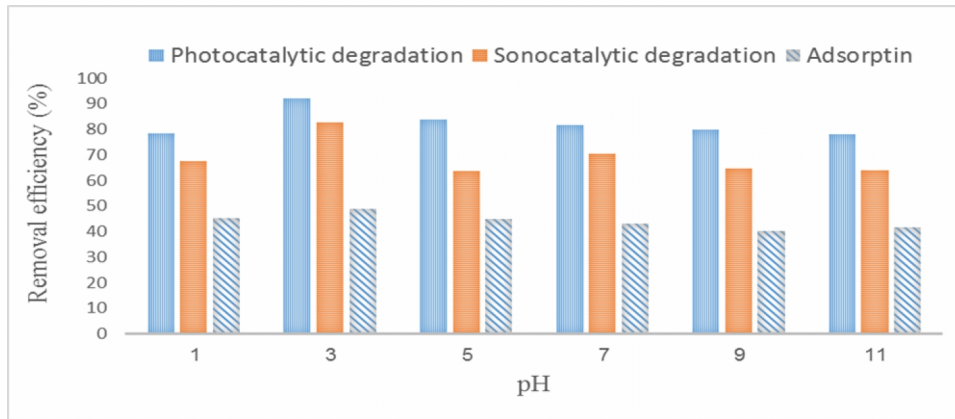
این میان یکسری واکنش‌ها انجام می‌گیرند که نتیجه آن‌ها تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل می‌باشد. رادیکال‌های هیدروکسیل، پتانسیل بالایی برای اکسید کردن دارند، به همین دلیل به ساختارهای آلی حمله نموده و باعث اکسید کردن آن‌ها می‌شوند (۱۶). در این تحقیق اکسیدروی سنتز شده توسط گل کاغذی، به عنوان فتوکاتالیست در فرآیند حذف ۲-کلروفنول مورد استفاده قرار گرفته است. در این مرحله از تحقیق یک راکتور جهت تخریب فتوکاتالیستی با مشخصات جعبه در ابعاد ۵۰ در ۴۰ در ۵۰ سانتی‌متر دارای درب فوقانی، و یک عدد لامپ ۵۰۰ W UV، در فاصله ۲ سانتی‌متر از یک لوله کوارتز به حجم کاری ۵۰۰ میلی‌لیتر، متصل به شیلنگ کپسول اکسیژن طراحی گردید، سپس فرآیند روند تخریب به شرح ذیل انجام گردید:

در تخریب فتوکاتالیستی با حضور نانوذره اکسید روی، محلول ۲-کلروفنل در پنج سطح ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ میلی‌گرم در لیتر تهیه شد. در این پژوهش، نمونه‌های تهیه شده برای تعیین پارامترهای بهینه مؤثر شامل pH، غلظت اولیه، دوز نانوذره و مدت زمان تماس مورد آنالیز قرار گرفتند. پارامترهای مورد بررسی در این مطالعه شامل pH در محدوده ۳، ۴، ۵، ۷، ۹ و ۱۱، دوز نانوذره اکسید روی از ۰/۱ تا ۰/۵ میلی‌گرم، و غلظت‌های مختلف مشتق فنولی در فاصله زمانی مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰ دقیقه) مورد آنالیز قرار گرفت. بدین نحو که ابتدا نمونه حاوی غلظت‌های مشخص از ۲-کلروفنول، در یک ارلن ۱۰۰ mL ریخته و پس از اضافه کردن نانوذره اکسید روی در دوزهای مشخص به مدت ۱۰ دقیقه به جهت پراکنده شدن نانوذره در تمام محیط آبی، عملیات همزدن انجام شد. سپس در pH‌های مختلف، زمان‌های مختلف و در نهایت در مدت زمان

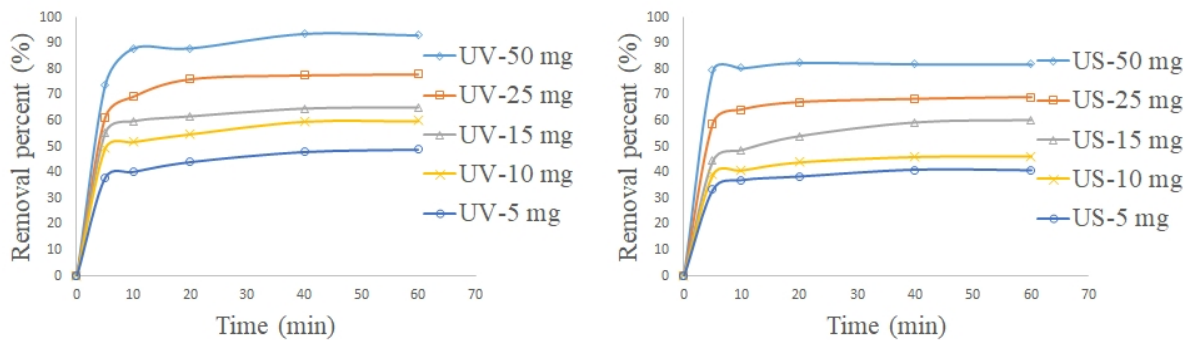
تماس جهت دستیابی به شرایط بهینه مناسب در دخل لوله کوارتز که از ناحیه زیرین به کپسول اکسیژن به جهت پخش کردن محتویات در کل لوله و در معرض قرار گرفتن بهتر نور، تزریق و جهت حذف، در زمان‌های ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۴۰، ۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰ دقیقه نمونه‌برداری انجام شد. در نهایت نمونه‌ها در ۹ لوله آزمایشی جهت جداسازی نانوذره به مدت ۳۰ دقیقه با دور ۵ هزار در دقیقه سانتریفیوژ شد و به جهت اطمینان از کیفیت بهتر کار، دوباره محلول از طریق کاغذ صافی واتمن، صاف گردید و در پایان کار با استفاده از سل کوارتز، میزان جذب از طریق دستگاه اسپکتروفتومتری کنترل شد. بهینه شرایط محیطی مختلف (pH، دوز نانوذره، غلظت اولیه و مدت زمان تماس) در حذف ۲-کلروفنول توسط نانوذره اکسید روی بدست آمد. جهت اندازه‌گیری pH، از یک pH متر (Hana-۲۱۱، ساخت آلمان) و برای تنظیم pH، از محلول NaOH و HCl ۰/۱ نرمال استفاده گردید.

برای القای امواج اولتراسونیک از یک دستگاه مولد اولتراسونیک (Bandelin Co.) موجود در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه آزاد اردبیل استفاده و نوک منتقل‌کننده، ۳ سانتیمتر زیر سطح آب قرار داده شد. مکانیسم اصلی امواج US در اکسیداسیون آلاینده‌ها، شامل ایجاد حفره یا میکروحباب‌های بسیار ریزی است که به دنبال پدیده حفره سازی صوتی در آب شکل می‌گیرند.

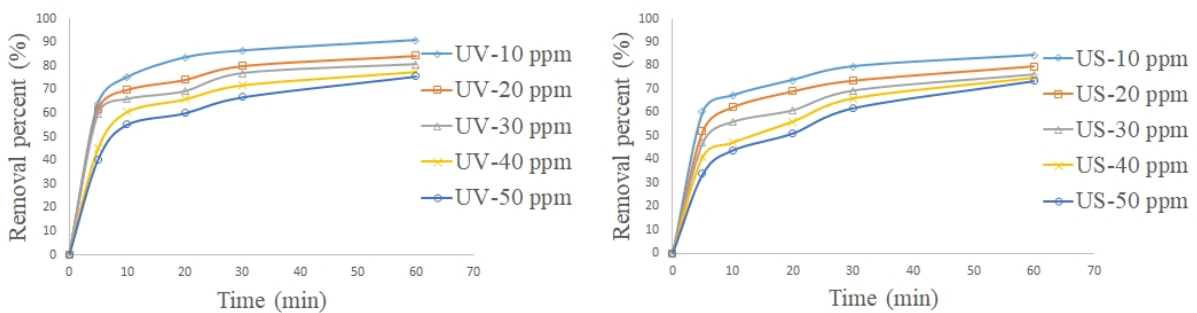
تمامی آزمایش‌ها بصورت ناپیوسته (۱۷) و با در نظر گرفتن متغیرهای مختلف در درجه حرارت محیط انجام شدند. نتایج حاصل برای تعیین pH، دوز جاذب و غلظت محلول به ترتیب در شکل‌های ۷، ۸، و شکل ۹ برای هر دو فرایند فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی نشان داده شده است.



شکل ۷. تأثیر pH بر میزان کارایی حذف ۲-کلروفنول در حضور نانوذرات اکسیدروی سنتز شده از گل کاغذی طی فرایندهای فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی و مقایسه آن‌ها با فرایند حذف توسط جذب سطحی در یک شرایط تاریک



شکل ۸. تأثیر دوز کاتالیزور بر میزان کارایی حذف ۲-کلروفنول در حضور نانوذرات اکسید روی سنتز شده از گل کاغذی طی فرایندهای فتوکاتالیستی (سمت چپ) و سونوکاتالیستی (سمت راست)



شکل ۹. تأثیر غلظت محلول بر میزان کارایی حذف ۲-کلروفنول در حضور نانوذرات اکسید روی سنتز شده از گل کاغذی طی فرایندهای فتوکاتالیستی (سمت چپ) و سونوکاتالیستی (سمت راست)

بررسی‌های سینتیکی

مطالعه سرعت و مکانیسم فرایند سطحی انجام گرفته را سینتیک جذب سطحی می‌گویند. مطالعه سینتیکی فرایندهای جذب سطحی اطلاعات و داده‌های مفیدی راجع به قابلیت اجرای عملیات حذف آلاینده‌ها از

محلول‌های آبی در مقیاس بزرگتر به دست می‌دهند (۱۸). در این پژوهش، چهار مدل سینتیکی شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم، نفوذ درون ذره ای، و الویج مورد بررسی قرار گرفتند که نتایج حاصل به همراه

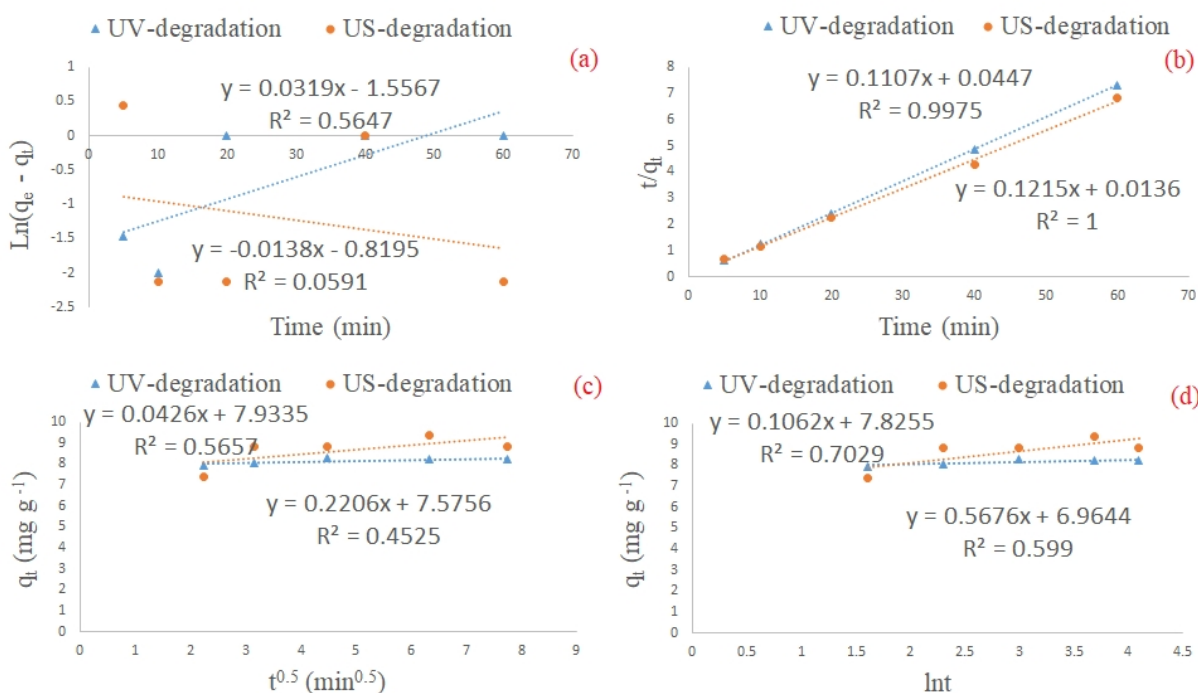
معادلات خطی هر مدل در جدول ۱ و نمودارهای خطی حاصل در شکل ۱۰ خلاصه شده است.

جدول ۱. پارامترهای بدست آمده از بررسی سینتیکی حذف ۲- کلروفنول در حضور نانوذرات اکسید روی سنتز شده از گل کاغذی طی فرایندهای فتوکاتالیستی (*) و سونوکاتالیستی (**)

Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			Intraparticle diffusion			Elovich		
$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$			$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}$			$q_t = k_{dif} t^{0.5} + C$			$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$		
q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2	C	k_{dif}	R^2	α	β	R^2
0.21	0.03	0.565	8.2	2.75	0.998	7.99	0.03	0.452	9.54	12.3	0.599 *
0.44	0.01	0.059	9.0	0.42	1.000	7.87	0.14	0.566	6425886	2.3	0.703**

بر دقیقه گزارش می‌شود. k_{dif} ثابت سرعت سینتیک نفوذ درون ذره ای بر حسب $mg.g^{-1}.min^{-0.5}$ و C مقدار ثابت معادله بر حسب $mg.g^{-1}$ است. همچنین α بر حسب $mg.g^{-1}.min^{-1}$ و β بر حسب $g.mg^{-1}$ ثابت‌های معادله ال‌وویچ می‌باشند (۱۹).

در این جدول k_2 ثابت سرعت معادله شبه درجه دوم بر حسب $g.mg^{-1}.min^{-1}$ است. q_e مقدار ماده حذف شده بر حسب mg/g در حالت تعادل و q_t مقدار ماده حذف شده بر حسب mg/g در زمان t می‌باشد. k_1 ثابت سرعت سینتیک شبه درجه اول است و بر واحد



شکل ۱۰. مدل‌های سینتیکی مورد بررسی در حذف ۲- کلروفنول در حضور نانوذرات اکسید روی سنتز شده از گل کاغذی طی فرایندهای فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی

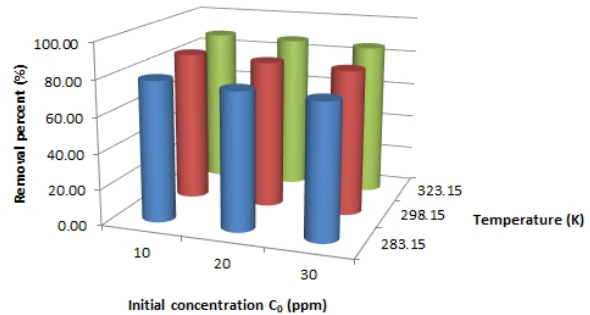
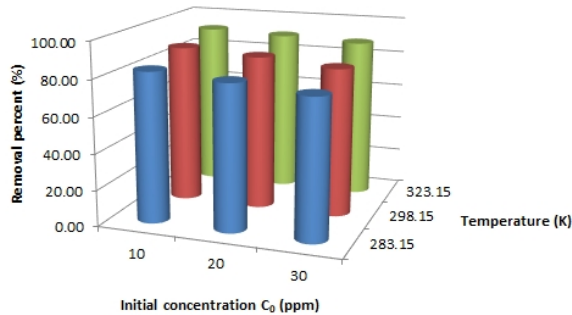
فرایندهای فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی، واکنش حذف در شرایط بهینه در سه دمای ۱۰، ۲۵ و ۵۰ درجه سانتی‌گراد تکرار گردید. مقادیر پارامترهای ترمودینامیکی در جدول ۲ خلاصه شده است. همچنین نمودار میله‌ای تغییرات کارایی حذف ۲-کلروفنول

بررسی‌های ترمودینامیکی ترمودینامیک علم بحث گرما و نسبت آن با انرژی و کار است که بخش گسترده‌ای از موضوعات علم شیمی و مهندسی شیمی را در بر می‌گیرد (۲۰). برای بررسی تأثیر دما بر کارایی حذف ۲-کلروفنول توسط

توسط فرایندهای فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی در حضور فتوکاتالیست اکسید روی در مقابل تغییرات دما و تغییرات غلظت اولیه ۲-کلروفنول در شکل ۱۱ نشان داده شده است.

جدول ۲. پارامترهای بدست آمده از بررسی ترمودینامیکی حذف ۲-کلروفنول در حضور نانوذرات اکسید روی سنتز شده از گل کاغذی طی فرایندهای فتوکاتالیستی (*) و سونوکاتالیستی (**)

283.15 K			298.15 K			323.15 K		
ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0	ΔG^0	ΔH^0	ΔS^0
-4.02	15.02	67.47	-5.22	15.02	67.47	-6.73	15.02	67.47 *
-3.22	13.54	59.45	-4.32	13.54	59.45	-5.61	13.54	59.45 **



شکل ۱۱. تأثیر دما در حذف ۲-کلروفنول در حضور نانوذرات اکسید روی سنتز شده از گل کاغذی طی فرایندهای فتوکاتالیستی (سمت چپ) و سونوکاتالیستی (سمت راست)

قرار گرفت که نتایج حاصل به همراه معادلات خطی هر مدل به صورت خلاصه شده در جدول ۳ آورده شده است. از ذکر نتایج به دست آمده برای مدل ایزوترمی بت در این جدول به دلیل عدم مطابقت داده‌های تجربی در معادله خطی این مدل صرف نظر شده است. همچنین نمودار تغییرات خطی هر مدل در شکل ۱۲ نشان داده شده است.

ایزوترم‌های جذب سطحی

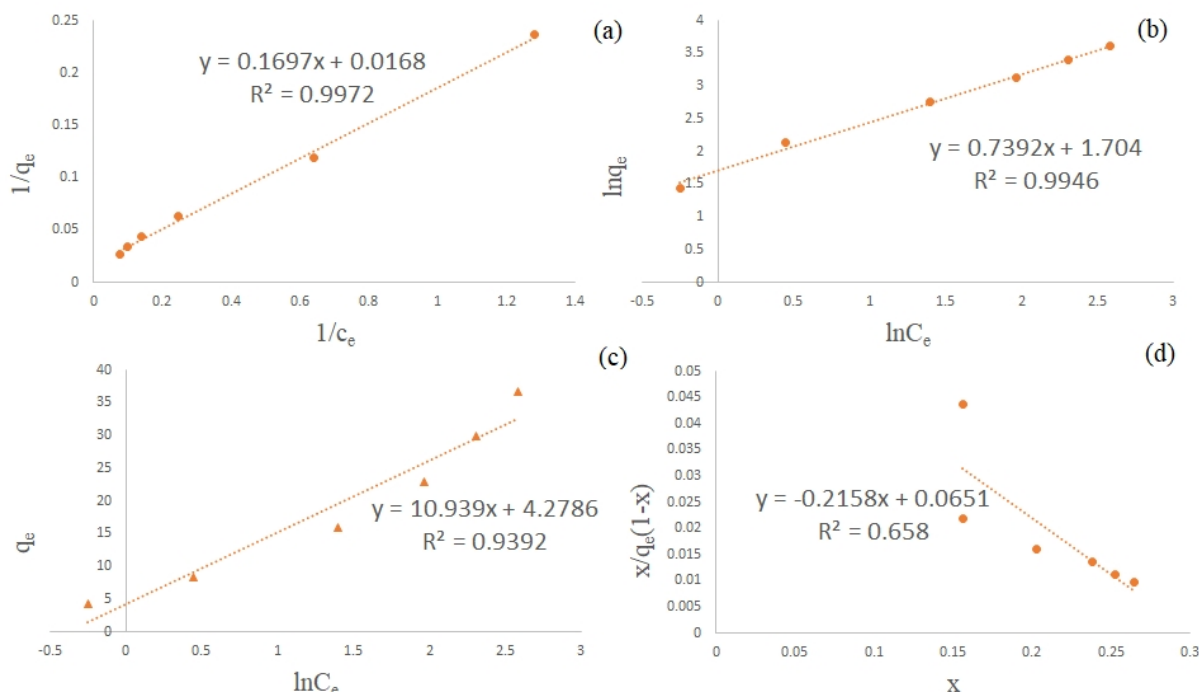
ایزوترم جذب رابطه‌ای ریاضی و معمولاً تجربی است که مقدار تعادلی ماده (معمولاً گاز) جذب شده به صورت شیمیایی یا فیزیکی بر روی سطح یک جامد معین را با تغییرات فشار گاز در دمای ثابت بیان می‌کند (۲۱). در این مطالعه، چهار مدل ایزوترم جذبی لانگموئیر، فروندلیچ، تمکین، و بت (BET) (۲۲) برای حذف ۲-کلروفنول در شرایط تاریکی مورد بررسی

جدول ۳. پارامترهای بدست آمده از بررسی ایزوترم‌های جذب سطحی ۲-کلروفنول در شرایط تاریکی بر روی نانوذرات اکسید روی سنتز شده از گل کاغذی

Langmuir			Freundlich			Temkin		
$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e}$			$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$			$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$		
q_m	K_L	R^2	K_F	n	R^2	B_T	K_T	R^2
42.6	0.048	0.996	15.865	4.08	0.922	0.44	22.705	0.986 *
66.2	11.9	0.997	5.496	1.35	0.995	10.94	1.479	0.939 **

* نتایج بدست آمده در این پژوهش

** نتایج گزارش شده توسط Supong (۲۳) و همکارانش برای حذف ۲-دی نیترو فنول توسط جذب سطحی آن بر روی کربن فعال شده حاصل از گیاه *Tithonia diversifolia*



شکل ۱۲. مدل‌های ایزوترم لانگموئیر (a)، فروندلیچ (b)، تمکین (c)، و بت (d) در جذب سطحی ۲-کلروفنول بر سطح نانوذرات اکسید روی سنتز شده از گل کاغذی در شرایط تاریکی

بحث

از تکنیک اسپکتروفتومتری برای تشخیص میزان کاهش جذب نور در طول موج ۲۸۰ نانومتر، در نتیجه تخریب ۲-کلروفنول طی فواصل زمانی مختلف توسط نانوذرات اکسید روی (ZnO) استفاده شد. با مقایسه میزان جذب نور در طیف UV-Vis در فواصل زمانی مختلف در محلول‌های آبی مشاهده شد که فرایند فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی قادر به حذف ۲-کلروفنول به طور قابل توجهی هستند و این مقدار کاهش در فرایند فتوکاتالیستی بیشتر از فرایند سونوکاتالیستی است. نمودار شکل ۲ نشان می‌دهد که پیک پهن مشاهده شده در محدوده طول موج ۲۸۰ نانومتر، نشان‌دهنده انتقالات مستقیم الکترونی از نوار ظرفیت به نوار اپتیکی است که در محدوده انرژی معادل با $4/43$ الکترون ولت صورت می‌پذیرد (۲۴). در شکل ۳، پیک ظاهر شده در $19-510 \text{ cm}^{-1}$ در طیف مادون قرمز نانوذرات اکسید روی سنتز شده از گل کاغذی به خوبی تشکیل پیوند شیمیایی جدید بین اتم‌های روی و اکسیژن را نشان می‌دهد. این در حالی

است که پیک ظاهر شده در این موقعیت از عدد موجی، در طیف مادون قرمز محلول عصاره به تنهایی دیده نشد. پیک تیز ظاهر شده در 1458 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه متیل ($-\text{CH}_3$) اتانول است که در اثر شستشوی نانوذرات سنتز شده، در ساختار آن باقی مانده است. پیک ضعیف مشاهده شده در 1633 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات خمشی مولکول‌های آب جذب شده به سطح نانوذرات اکسیدروی است. پیک پهن ظاهر شده در محدوده ۳۰۰۰ تا ۳۵۰۰ بر حسب عدد موجی مربوط به ارتعاشات کششی گروه هیدروکسیل ($-\text{O}-\text{H}$) مولکول آب است (۲۵).

طیف بدست آمده در شکل ۳ توسط تکنیک XRD برای نانوذرات اکسید روی سنتز شده از عصاره گل کاغذی به خوبی با الگوهای ثبت شده برای این نانوذره در منابع علمی سازگار است. پیک‌های ظاهر شده به خوبی این موضوع را تأیید می‌کنند. الگوهای پراش پرتو ایکس نانوذرات تهیه شده به روش سبز در موقعیت‌های $32/11$ ، $34/66$ ، $36/51$ ، $47/86$ ، $56/86$ و $63/16$ درجه به ترتیب مربوط به

صفحات بلوری (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، و (۱۰۳) می‌باشد که با تطابق پیک‌های این صفحات و زوایای پراش مربوط به آن‌ها با الگوی شماره ۳۷-۰۷۱۸ کمیته مشترک پراش‌نگاری استاندارد (JCPDS)، صحت سنتز نانوذرات اکسید روی تأیید شد (۲۶).

ریخت‌شناسی (مورفولوژی) سطح نانوذرات اکسیدروی سنتز شده از گل کاغذی، طبق شکل ۵، توسط دستگاه FE-SEM مجهز به EDX مورد بررسی قرار گرفت. پراکندگی قطر نانوذرات سنتز شده از عصاره گیاه در محدوده ۳۱-۱۲ نانومتر حاصل گردید، که این محدوده برای قطر میانگین بدست آمده از معادله شرر همخوانی خوبی نشان می‌دهد. میانگین قطر نانوذره اکسید روی را در آزمون DLS، ۱۸ نانومتر گزارش کرده‌اند (۲۷). در حالی که در پژوهش حاضر، میانگین قطر نانوذرات سنتز شده نزدیک به ۲۰ نانومتر گزارش شده که اندکی از نتیجه پژوهش فوق بزرگ‌تر می‌باشد. آنالیز عنصری EDX طبق شکل ۶ نشان داد که درصد عناصر روی و اکسیژن در ساختار اتمی تشکیل‌دهنده نانوذرات اکسید روی سنتز شده از عصاره گل کاغذی به ترتیب ۲۵/۰۶ و ۷۴/۹۴ بر حسب درصد وزنی می‌باشد. این مقادیر نشان از خالص بودن نانوذرات اکسیدروی سنتز شده به روش سبز را دارد.

نتیجه گیری

نتایج مطالعه نشان داد که کارایی حذف ۲-کلروفنول در فرایندهای فتوکاتالیستی، سونوکاتالیستی، و جذب سطحی در شرایط تاریکی به ترتیب ۹۲، ۸۳، و ۴۹ درصد در pH=۳ و غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر و دوز جذب ۵۰ میلی گرم (شرایط بهینه) حاصل می‌شود (شکل ۷). این نتایج نشان داد که تخریب ۲-کلروفنول به کمک تابش امواج ماورای بنفش تقریباً به میزان ۵۰ درصد نسبت به جذب سطحی در شرایط تاریکی ارتقا پیدا کرده است. همچنین میزان حذف

۲-کلروفنول در حضور امواج ماورای بنفش بیشتر از امواج مافوق صوت است.

طبق مطالعات سینتیکی (جدول ۱)، داده‌های تجربی با معادله شبه درجه دوم سازگاری بهتری نشان دادند و k_2 ثابت سرعت معادله شبه درجه دوم برای حذف ۲-کلروفنول در فرایندهای فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی، به ترتیب ۲/۷۵ و ۰/۴۲ بر حسب $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ محاسبه شد.

مطالعات ترمودینامیکی حذف ۲-کلروفنول در فرایندهای فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی نشان داد که فرایند حذف در هر دو روش، خود به خودی و گرماگیر است و با افزایش آنتروپی همراه است. مطابقت روند تغییرات کارایی حذف فرایندهای فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی در مقابل تغییرات دما طبق نمودار شکل ۱۱ کاملاً منطبق بر نتایج پارامترهای ترمودینامیکی محاسبه شده در جدول ۲ می‌باشد. به این معنی که با افزایش دما، به دلیل مثبت بودن تغییرات آنتالپی در هر دو فرایند فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی، کارایی حذف ۲-کلروفنول افزایش می‌یابد.

در نهایت، بررسی ایزوترم (هم دمای) جذب سطحی ۲-کلروفنول بر روی نانوذرات اکسیدروی سنتز شده از عصاره گل کاغذی در شرایط تاریکی و بدون حضور امواج ماورای بنفش و مافوق صوت نشان داد که فرایند حذف از ایزوترم جذب لانگموئیر و فروندلیچ با ضریب همبستگی خطی نزدیک واحد تبعیت می‌کند و ماکزیمم میزان حذف ۶۶/۲ میلی گرم به ازای گرم واحد در شرایط بهینه به دست آمد. این مقدار در مقایسه با نتایج گزارش شده توسط سوپانگ^۱ و همکاران برای حذف ۲-دی نیتروفنول توسط جذب سطحی آن بر روی کربن فعال شده حاصل از گیاه *Tithonia diversifolia* بیشتر است (۲۳). با مقایسه نتایج حاصل شده در تحقیق حاضر با بررسی‌های مشابه در متون چاپ شده (۲۸، ۲۹، ۳۰، ۳۱) می‌توان به

¹ Supong

این نتیجه رسید که میزان حذف آلاینده مورد مطالعه در مقایسه با روش استفاده شده برای حذف همین آلاینده‌ها در مقاله‌های مشابه، بطور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته است.

تشکر و قدردانی

این مقاله مستخرج از رساله دکترای دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران می‌باشد. از زحمات و تلاش‌های اساتید گرامی گروه شیمی و مدیریت و کارکنان محترم آزمایشگاه مرکزی

دانشگاه آزاد اسلامی واحد اردبیل که در تمامی مراحل اجرایی پایان نامه (با شماره رهگیری ۱۶۲۳۵۹۸۱۲ مصوب کمیته پژوهشی گروه علوم محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران) یاری کردند، تشکر و قدردانی به عمل می‌آید.

تضاد منافع

در این پژوهش هیچ‌گونه تعارض منافی توسط نویسندگان این مقاله گزارش نشده است.

References

- 1- Baral YR. Waste workers and occupational health risks. *International Journal of Occupational Safety and Health*. 2018; 8(2): 1-3.
- 2- Kariim I, Abdulkareem AS, Tijani JO and Abubakre OK. Development of MWCNTs/TiO₂ nanoadsorbent for Simultaneous removal of Phenol and Cyanide from refinery wastewater. *Scientific African*. 2020; 10: e00593-15.
- 3- Malik A, Grohmann E and Akhtar R. Environmental deterioration and human health: Natural and anthropogenic determinants. Dordrecht, New York: Springer Netherlands, 2014: 120-125.
- 4- Villegas LGC, Mashhadi N, Chen M, Mukherjee D, Taylor KE and Biswas N. A short review of techniques for phenol removal from wastewater. *Current Pollution Reports*. 2016; 2(3): 157-167.
- 5- Shokri A and Mehdipour Ghazi M. Preparation and characterizations of CuO doped ZnO nanostructure for the photocatalytic degradation of 4-chlorophenol under visible light. *Advances in Environmental Technology*. 2016; 2(1): 11-24.
- 6- Gaya UI, Abdullah AH, Zainal Z and Hussein MZ. Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: Intermediates, influence of dosage and inorganic anions. *Journal of hazardous materials*. 2009; 168(1): 57-63.
- 7- Aminuzzaman M, Ying LP, Goh WS and Watanabe A. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using aqueous extract of *Garcinia mangostana* fruit pericarp and their photocatalytic activity. *Bulletin of Materials Science*. 2018; 41(2): 1-10.
- 8- Ghogar A, Jiraungkoorskul K and Jiraungkoorskul W. Paper Flower, *Bougainvillea spectabilis*: Update properties of traditional medicinal plant. *Journal of Natural Remedies*. 2016; 16(3): 82-87.
- 9- Sridar R, Ramanane UU and Rajasimman M. ZnO nanoparticles—Synthesis, characterization and its application for phenol removal from synthetic and pharmaceutical industry wastewater. *Environmental nanotechnology, monitoring & management*. 2018; 10: 388-393.
- 10- Rathnasamy R, Thangasamy P, Thangamuthu R, Sampath S and Alagan V. Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Carica papaya* leaf extracts for photocatalytic and photovoltaic applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2017; 28(14): 10374-10381.
- 11- Rana N, Chand S and Gathania AK. Green synthesis of zinc oxide nano-sized spherical particles using *Terminalia chebula* fruits extract for their photocatalytic applications. *International Nano Letters*. 2016; 6(2): 91-98.
- 12- Ramesh P, Rajendran A and Meenakshisundaram M. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles using flower extract *cassia auriculata*. *Journal of NanoScience and NanoTechnology*. 2014; 2(1): 41-45.

- 13- Safarkar R, Ebrahimzadeh Rajaei G and Khalili-Arjagi S. The study of antibacterial properties of iron oxide nanoparticles synthesized using the extract of lichen *Ramalina sinensis*. *Asian Journal of Nanosciences and Materials*. 2020; 3(3): 157-166.
- 14- Arjaghi SK, Alasl MK, Sajjadi N, Fataei E and Rajaei GE. Green Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles by RS Lichen Extract and its Application in Removing Heavy Metals of Lead and Cadmium. *Biological trace element research*. 2021; 199 (2): 763-768.
- 15- Shentcis M, Budniak AK, Shi X, Dahan R, Kurman Y, Kalina M, et al. Tunable free-electron X-ray radiation from van der Waals materials. *Nature Photonics*. 2020; 14(11): 686-692.
- 16- Xu Q, Zhang L, Cheng B, Fan J and Yu J. S-scheme heterojunction photocatalyst. *Chem*. 2020; 6(7): 1543-1559.
- 17- Rezaei-Aghdam E, Shamel A, Khodadadi-Moghaddam M, Rajaei GE and Mohajeri S. Synthesis of TiO₂ and ZnO Nanoparticles and CTAB-Stabilized Fe₃O₄ nanocomposite: kinetics and thermodynamics of adsorption. *Research on Chemical Intermediates*. 2021; 47(5): 1759-1774.
- 18- Rajaei GE, Aghaie H, Zare K and Aghaie M. Adsorption of Cu (II) and Zn (II) ions from aqueous solutions onto fine powder of *Typha latifolia* L. root: kinetics and isotherm studies. *Research on Chemical Intermediates*. 2013; 39(8): 3579-3594.
- 19- Ebrahimzadeh Rajaei G, Aghaie H, Zare K and Aghaie M. Adsorption of Ni (II) and Cd (II) ions from aqueous solutions by modified surface of *Typha latifolia* L. root, as an economical adsorbent. *Journal of Physical & Theoretical Chemistry*. 2012; 9(3): 137-147.
- 20- Rezaei-Aghdam E, Shamel A, Khodadadi-Moghaddam M, Ebrahimzadeh Rajaei G and Mohajeri S. Hydrothermal synthesis of ZnO nanoparticles and comparison of its adsorption characteristics with the natural adsorbent (mango peel). *Asian Journal of Nanosciences and Materials*. 2021; 4(3): 188-200.
- 21- Khalili Arjaghi S, Ebrahimzadeh Rajaei G, Sajjadi N, Kashefi Alasl M and Fataei E. Removal of Mercury and Arsenic Metal Pollutants from Water Using Iron Oxide Nanoparticles Synthesized from Lichen *Sinensis Ramalina* Extract. *Journal of Health*. 2020; 11(3): 397-408.
- 22- Rajaei GE, Khalili-Arjaghi S, Fataei E, Sajjadi N and Kashefi-Alasl M. Fabrication and characterization of polymer-based nanocomposite membrane modified by magnetite nanoparticles for Cd²⁺ and Pb²⁺ removal from aqueous solutions. *Comptes Rendus. Chimie*. 2020; 23(9-10): 563-574.
- 23- Spong A, Bhomick PC, Karmaker R, Ezung SL, Jamir L, Sinha UB and Sinha D. Experimental and theoretical insight into the adsorption of phenol and 2,4-dinitrophenol onto *Tithonia diversifolia* activated carbon. *Applied Surface Science*. 2020; 529: 147046.
- 24- Mayimele MA. Electrical characterization of ZnO and ZnO Schottky barrier diodes. University of Pretoria, South Africa, 2016: 15-25.
- 25- Masek A, Chrzescijanska E, Kosmalska A and Zaborski M. Characteristics of compounds in hops using cyclic voltammetry, UV-VIS, FTIR and GC-MS analysis. *Food Chemistry*. 2014; 156: 353-361.
- 26- Kanade K, Kale B, Aiyer R and Das B. Effect of solvents on the synthesis of nano-size zinc oxide and its properties. *Materials Research Bulletin*. 2006; 41(3): 590-600.
- 27- Jayappa MD, Ramaiah CK, Kumar MAP, Suresh D, Prabhu A, Devasya RP and Sheikh S. Green synthesis of zinc oxide nanoparticles from the leaf, stem and in vitro grown callus of *Mussaenda frondosa* L.: characterization and their applications. *Applied Nanoscience*. 2020; 10(8): 3057-3074.
- 28- Ba-Abbad MM, Takriff MS and Mohammad AW. Enhancement of 2-chlorophenol photocatalytic degradation in the presence Co²⁺-doped ZnO nanoparticles under direct solar radiation. *Research on Chemical Intermediates*. 2016; 42(6): 5219-5236.
- 29- Onkani SP, Diagboya PN, Mtunzi FM, Klink MJ, Olu-Owolabi BI and Pakade V. Comparative study of the photocatalytic degradation of 2-chlorophenol under UV irradiation using pristine and Ag-doped species of TiO₂, ZnO and ZnS photocatalysts. *Journal of environmental management*. 2020; 260: 110145.
- 30- Rashid J, Barakat M, Salah N and Habib SS. ZnO-nanoparticles thin films synthesized by RF sputtering for photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in synthetic wastewater. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2015; 23: 134-139.