

# Evaluation of the efficiency of photocatalytic degradation process using Mo/ZnO nanoparticles stabilized on pottery in removing natural organic matter from water

Received: 06 April 2025, Accepted: 26 May 2025

**Reza Rezaee<sup>1,2</sup>, Mahdi Safari<sup>1,2\*</sup>, Shahla Yosefi<sup>2</sup>, Shadih Mohammadi<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Environmental Health Research Center, Research Institute for Health Development, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

<sup>2</sup> Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Kurdistan University of Medical Sciences, Sanandaj, Iran

**\*Corresponding Author:**  
 Safari.m.eng@gmail.com

**How to Cite This Article:**  
 Rezaee R, Safari M, Yosefi S, Mohammadi S. Evaluation of the efficiency of photocatalytic degradation process using Mo/ZnO nanoparticles stabilized on pottery in removing natural organic matter from water. Journal of Environmental Health Engineering, 2025;13(2):233–50.

**DOI:**

## ABSTRACT

**Background:** The presence of organic pollutants in water resources is a serious threat to human health. The photocatalytic degradation process is a novel method for the efficient removal of these pollutants in water purification. The purpose of this study is to investigate the effect of photocatalytic process using molybdenum/zinc oxide nanoparticles immobilized on clay plates for removing organic matter in water.

**Materials and Methods:** This study was carried out experimentally using a laboratory reactor with a volume of 1 liter and equipped with a stirrer, three clay plates coated with nanoparticles and 5 UV lamps in a discontinuous manner. Zinc oxide and zinc oxide/molybdenum nanoparticles were synthesized by hydrothermal method and characterized by SEM, XRD and FTIR analysis. The effect of operating parameters including initial concentrations of humic acid, contact time, dopant percentage, amount of catalyst, radiation intensity and pH on the removal efficiency of organic matter was investigated.

**Results:** The results showed that with an increase in pH from 3 to 11 and initial concentration of humic acid from 10 to 80 mg/L the efficiency of organic matter removal decreased by 53.7 and 65.5% respectively, but with an increase in the amount of nanoparticles from 2 to 8 mg/cm<sup>2</sup>, contact time from 10 to 120 minutes, dopant from 0.5 to 2% and radiation intensity from 0.75 to 0.265 w/m<sup>2</sup>, the efficiency of organic matter removal increased by 33.93, 52.45, 11.7 and 42.02% respectively. In addition, the results showed that under the same conditions, the efficiency of the photocatalytic process for removing organic matter using Mo/ZnO is 22.97% higher than the efficiency of this process with pure ZnO.

**Conclusion:** According to the findings of this research, it can be stated that the use of photocatalytic degradation process using molybdenum/zinc oxide nanoparticles is an efficient method to removing organic pollutants in water.

**Keywords:** Photocatalytic degradation; ZnO; molybdenum; Organic matter; Clay plate, doping

# تجزیه فتوکاتالیستی مواد آلی طبیعی در آب با استفاده از نانو ذرات اکسید روی/مولیبدن تثبیت شده بر روی سفال

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۱/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۳/۰۵

رضا رضایی<sup>۱</sup>، مهدی صفری<sup>۱\*</sup>، شهلا یوسفی<sup>۲</sup>، شادیه محمدی<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> مرکز تحقیقات بهداشت محیط، پژوهشکده توسعه سلامت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

<sup>۲</sup> گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کردستان، سنندج، ایران

## چکیده

**زمینه و هدف:** حضور آلاینده‌های آلی در منابع آب تهدیدی جدی برای سلامت انسان هستند. فرایند تجزیه فتوکاتالیستی روشی نوین برای حذف کارآمد این آلاینده‌های در تصفیه آب به شمار می‌رود. هدف از این مطالعه بررسی فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید روی/مولیبدن تثبیت شده بر روی سفال در حذف مواد آلی از آب بود.

**مواد و روش‌ها:** این مطالعه به صورت تجربی با استفاده از یک راکتور آزمایشگاهی به حجم ۱ لیتر و مجهز به یک همزن، سه صفحه سفالی پوشش داده شده با نانوذرات و ۵ عدد لامپ UV به صورت ناپیوسته انجام شد. نانوذرات اکسید روی و اکسید روی/مولیبدن به روش هیدروترمال سنتز شدند و با استفاده از آنالیزهای SEM، XRD و FTIR مشخصه‌یابی شدند. در این تحقیق اثر پارامترهای عملیاتی شامل غلظت‌های اولیه مواد آلی، زمان تماس، درصد آلیش، مقدار کاتالیست، شدت تابش و pH مورد بررسی قرار گرفته است.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد که در فرایند مورد بررسی با افزایش pH از ۳ تا ۱۱ و غلظت اولیه مواد آلی از ۱۰ تا ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر راندمان حذف مواد آلی به ترتیب ۵۳/۷ و ۶۵/۵ درصد کاهش یافته است ولی با افزایش مقدار نانوذرات از ۲ تا ۸ میلی‌گرم بر سانتیمتر مربع، زمان تماس از ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه، مقدار آلیشگر از ۰/۵ تا ۲ درصد و شدت تابش از ۰/۰۷۵ تا ۰/۲۶۵ وات بر متر مربع راندمان حذف مواد آلی به ترتیب ۳۳/۹۳، ۵۲/۴۵، ۱۱/۷ و ۴۲/۰۲ درصد افزایش یافته است. به علاوه نتایج نشان داد که در شرایط یکسان کارایی فرایند فتوکاتالیستی برای حذف مواد آلی با استفاده از نانوکاتالیست اکسید روی/مولیبدن ۲۲/۹۷ درصد بیشتر از کارایی این فرایند با استفاده از نانوکاتالیست اکسید روی به تنهایی است.

**نتیجه‌گیری:** با توجه به یافته‌های این تحقیق می‌توان بیان نمود که استفاده از فرایند تجزیه فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات اکسید روی/مولیبدن روشی کارآمد برای حذف آلاینده‌های آلی در آب می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** تجزیه فتوکاتالیستی، اکسید روی، مولیبدن، مواد آلی طبیعی، سفال، آلیش

\*پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

Safari.m.eng@gmail.com

**نحوه استناد به این مقاله:**

Rezaee R, Safari M, Yosefi S, Mohammadi S. Evaluation of the efficiency of photocatalytic degradation process using Mo/ZnO nanoparticles stabilized on pottery in removing natural organic matter from water. Journal of Environmental Health Engineering. 2025;13(2):233-50.

DOI:

## مقدمه

دسترسی به آب آشامیدنی سالم برای سلامت و رفاه انسان بسیار مهم است. حضور آلاینده‌های مختلف در منابع آب تهدیدی جدی برای سلامت انسان به شمار می‌رود. از جمله این آلاینده‌ها که در آب‌های سطحی یافت می‌شود ترکیبات آلی هستند که ممکن است منشا طبیعی و یا مصنوعی داشته باشند. مواد آلی طبیعی (NOM) ترکیبات پیچیده‌ای آلی هستند که از تجزیه بافتهای گیاهان و حیوانات در اثر فعالیتهای بیولوژیکی ایجاد و وارد منابع آب می‌شوند<sup>۱، ۲</sup>. بسیاری از مشکلات کیفی آب آشامیدنی نظیر رنگ، بو و مزه به حضور مواد آلی در آب نسبت داده می‌شود<sup>۳</sup>. مواد آلی طبیعی می‌توانند باعث افزایش رشد بیوفیلم در شبکه‌های توزیع آب، گرفتگی غشاءها و افزایش مصرف کلر در فرایند گندزدایی آب گردند<sup>۴، ۵</sup>.

از مهمترین مشکلات مربوط به حضور مواد آلی در آب، تشکیل محصولات جانبی گندزدایی (DBPs) مانند تری هالو متانها (THMs) و هالو استیک اسیدها (HAAs) در مرحله گندزدایی با کلر می‌باشد. حضور محصولات جانبی گندزدایی در آب آشامیدنی با ایجاد سرطان، سقط جنین و نقص در هنگام تولد در ارتباط می‌باشد. با این وجود گندزدایی با کلر در تصفیه‌خانه‌ها برای از بین بردن انواع پاتوژن‌ها به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرد<sup>۶</sup>.

با توجه به مشکلات بهداشتی و زیست محیطی ناشی از انواع آلاینده‌های آلی، تجزیه و حذف این آلاینده‌ها یکی از موضوعات اصلی پژوهش‌های جدید است. در سال‌های اخیر استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOP) مانند فنتون، ازن زنی، اکسیداسیون فتوشیمیایی و فرایندهای فتوکاتالیستی به علت پتانسیل بالا در حذف انواع آلاینده‌های آلی مقاوم بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. نتایج تجربی نشان داده است که اکسیداسیون فتوکاتالیستی یکی از موثرترین روش‌های تصفیه آب و

حذف آلاینده‌های آلی به شمار می‌رود. در فرایند فتوکاتالیستی، مواد آلاینده در حضور یک کاتالیست نیمه هادی تحت تاثیر پرتو فرابنفش (UV) به مواد ساده و غیر سمی تجزیه می‌شوند<sup>۷</sup>. مکانیسم اکسیداسیون فتوکاتالیستی به صورت تابش نور فرابنفش بر سطح کاتالیست و متعاقب آن برانگیختگی الکترون از نوار ظرفیت به نوار هدایت و تشکیل جفت الکترون حفره است. الکترون حفره‌های تولید شده با مهاجرت به سطح کاتالیست، با مولکول‌های اکسیژن و آب موجود در اطراف سطح واکنش داده و رادیکال‌های آزاد سوپر اکسید ( $O_2^{\cdot -}$ ) و هیدروکسیل ( $OH^{\cdot}$ ) را تولید می‌کنند که این رادیکالها به علت دارا بودن قدرت اکسایش بالا عامل اصلی تجزیه آلاینده‌های آلی جذب شده بر روی سطح کاتالیست می‌باشند<sup>۸، ۹</sup>.

تاکنون پژوهش‌های زیادی در ارتباط با استفاده از کاتالیست‌های نیمه هادی مانند دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ )، اکسید روی ( $ZnO$ )، تری اکسید تنگستن ( $WO_3$ ) انجام گرفته است. از میان کاتالیست‌های مختلف  $ZnO$  به دلیل خواصی چون غیر سمی بودن، پایداری در برابر واکنش‌های فوتوشیمیایی و شکاف انرژی بالا ( $3.37$  الکتروولت) مورد توجه قرار گرفته است<sup>۱۰</sup>. شکاف انرژی بالای  $ZnO$  در مقایسه با دی اکسید تیتانیوم ( $3/2$  الکترون ولت)، باعث شده که این کاتالیست در ناحیه وسیعی از طیف UV نور را جذب کند<sup>۱۱</sup>. یکی از معایب استفاده از  $ZnO$  در فرایندهای فتوکاتالیستی باز ترکیبی سریع الکترون/حفره‌های ایجاد شده در سطح کاتالیست می‌باشد که منجر به کاهش بازده نوری فتوکاتالیست و در نتیجه کاهش راندمان فرایند می‌گردد. جهت جلوگیری از ترکیب دوباره حاملین بار استراتژی‌های متفاوتی به کار گرفته شده است که از میان آنها می‌توان به آلایش نانوذرات با فلزات اشاره نمود<sup>۱۲</sup>. مطالعات نشان داده‌اند که آلایش نانوذرات با فلزات واسطه

تثبیت شده بر روی سفال در حذف مواد آلی طبیعی از آب آشامیدنی در حضور نور ماوراء بنفش بود.

## مواد و روش‌ها

### مواد شیمیایی

در این مطالعه از اکسید روی و اکسید مولیبدنیوم ساخت شرکت مرک آلمان برای سنتز نانوذرات ZnO و Mo/ZnO استفاده گردید. برای تهیه غلظت‌های مختلف مواد آلی از اسید هیومیک (HA) گرانیولی ساخت شرکت سیگما آلدریج استفاده شد.

### سنتز نانوکاتالیست

جهت سنتز نانوذرات مورد استفاده در این مطالعه از روش هیدروترمال ملایم استفاده شده است. ابتدا محلولی از ترکیبات اکسید روی (۲ مولار)، اکسید مولیبدنیوم (درصد وزنی ۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲) بعنوان آلیشگر، ان-بوتیل آمین (۰/۵ میلی لیتر) و اسید کلریدریک ۱ نرمال (۱۰ میلی لیتر) تهیه و کاملاً مخلوط گردید.

محلول اسیدی تهیه شده تحت شرایط اختلاط به لاینر تفلونی اضافه شد و لاینرها در اتوکلاو مخصوص قرار گرفته و در داخل آن به مدت ۱۲ ساعت در دمای حدود  $120^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد. بعد از این مدت محلول به دست آمده چند مرحله با آب دو بار تقطیر شستشو داده شد، و پس از شستشو در دمای محیط خشک گردید.<sup>۲۱</sup>

### تثبیت نانوکاتالیست بر روی سفال

در این مطالعه از ۳ صفحه سفال خام با ابعاد ۵ در ۵ سانتیمتر بعنوان بستر تثبیت نانوکاتالیست استفاده شده است. ابتدا، صفحات سفال چندین بار با آب مقطر شسته و کاملاً تمیز شدند. سپس صفحات سفالی شسته شده در فور در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس خشک شدند. وزن و ابعاد صفحات خشک شده بعد از سرد شدن اندازه گیری گردید.

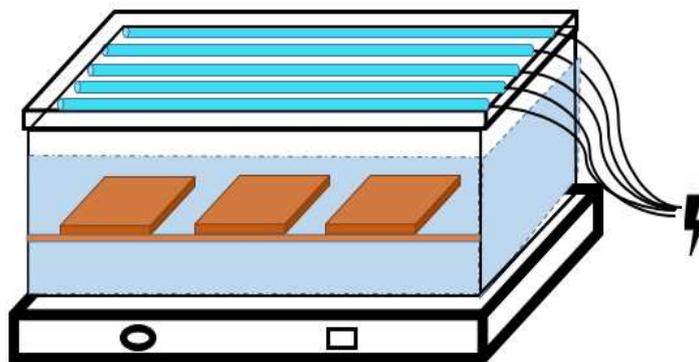
مانند مس، آهن، مولیبدن، نقره و منگنز باعث بهبود خواص نوری و فتوکاتالیستی ZnO می‌گردند. Shannmugam و همکاران در پژوهش خود نشان دادند که فعالیت فتوکاتالیستی ZnO آرایش شده با مس در مقایسه با ZnO خالص در حذف متیلن بلو و پاتوژن‌های میکروبی نتایج بهتری داشته است. همچنین نتایج بررسی خواص نوری نانوذرات سنتز شده نشان داده است که سرعت تشکیل الکترون حفره بعد از آرایش کردن اکسید روی با مس افزایش می‌یابد<sup>۱۳</sup>. ملکی و همکاران نیز در مطالعه خود اثر فلزات واسطه مانند مس، نقره و منگنز را بر خاصیت فتوکاتالیستی ZnO در برابر نور فرابنفش مورد بررسی قرار داده‌اند. نتایج آزمایش‌ها نشان داد که ZnO خالص نسبت به اکسید روی آرایش شده کارایی پایین‌تری در حذف رنگزای دایرکت بلو داشته است<sup>۱۴</sup>. Brben و همکاران نیز پس از انجام آزمایش‌های خود، نتیجه گرفتند که ZnO آرایش شده با سریم یک کاتالیست موثر در حذف HA می‌باشد<sup>۱۵</sup>.

استفاده از نانو ذرات به صورت سوسپانسیون با توجه به مشکل جداسازی آنها از محیط همواره موجب نگرانی محققان بوده است. حضور نانوذرات در محیط‌های آبی یکی از مشکلات اصلی راکتورهای است که از این نانو ذرات به شکل سوسپانسیون استفاده می‌کنند<sup>۱۶</sup>. به دلیل مخاطرات بهداشتی و زیست محیطی نانو ذرات و همچنین سهولت بازیابی و جداسازی آنها بعد از استفاده، تثبیت نانو ذرات کاتالیست بر روی سطوح بی اثر مطرح شده است<sup>۱۷</sup>. در مطالعات گذشته، از بسترهای مختلفی نظیر شیشه<sup>۱۸</sup>، سیمان<sup>۱۹</sup> و سرامیک<sup>۲۰</sup> جهت تثبیت نانوکاتالیست‌ها استفاده شده است. در این مطالعه از بستر سفالی جهت تثبیت نانوذرات استفاده گردید، سفال ماده ای طبیعی و سازگار با محیط زیست بوده و همچنین سبک، ارزان و در دسترس می‌باشد و آلودگی ثانویه در آب ایجاد نمی‌کند. هدف از این مطالعه بررسی کارایی فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات اکسید روی آرایش شده با مولیبدن

## راکتور مورد استفاده

جهت انجام آزمایش‌ها از یک راکتور مکعب مستطیل بسته از جنس پلکسی گلاس با طول ۲۵ سانتی متر، عرض ۱۰ سانتی متر و ارتفاع ۵ سانتی متر با حجم کاری ۱ لیتر استفاده شده است. ۳ عدد لامپ فرابنفش ۶ وات فشار کم در بالای راکتور مستقر گردید. صفحات سفال در فاصله ۲ سانتی متری از لامپ‌ها و در زیر آنها بر روی صفحه‌ای از پلگسی گلاس قرار داده شدند. جهت ایجاد اختلاط راکتور بر روی یک همزن مغناطیسی قرار گرفت.

در مرحله بعد سوسپانسیونی از نانوذرات سنتز شده با غلظت ۵ درصد در آب مقطر تهیه و در دستگاه اولتراسونیک با فرکانس ۷۵ هرتز و مدت زمان ۵ دقیقه کاملاً هموژن گردید. سپس با پیپت به مقدار ۵ میلی لیتر از سوسپانسیون نانوذرات روی صفحات سفالی به طور یکنواخت ریخته شد و صفحات مذکور به مدت ۲۴ ساعت در هوای آزاد خشک شدند. سپس صفحات سفالی به مدت ۲ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سلسیوس جهت کلسینه شدن و تثبیت نانوذرات بر روی صفحات سفالی در داخل کوره قرار داده شدند<sup>۲۲</sup>. بعد از گذشت این زمان کوره خاموش و صفحات بعد از سرد شدن کامل از آن خارج شدند.



شکل ۱. راکتور فتوکاتالیستی مورد استفاده

(۱۰، ۲۰، ۳۰، ۶۰، ۱۲۰ دقیقه)، درصد آرایش (۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد)، مقدار کاتالیست (۲، ۴ و ۸ میلی‌گرم بر سانتیمتر مربع)، شدت تابش (۰/۰۷۵، ۰/۱۵۲، ۰/۲۰۲، ۰/۲۳۷، ۰/۲۶۵ وات بر متر مربع) و pH (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱) بودند.

## روش آنالیز

### تعیین ویژگی‌های نانوذرات سنتز شده :

جهت شناسایی و توصیف خصوصیات کاتالیست‌های سنتز شده از روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پراش اشعه ایکس (XRD) و طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) استفاده شده است. آنالیز SEM با استفاده از دستگاه TESCAN مدل MIRA3 ساخت کشوری جمهوری چک و با هدف مشخص نمودن

### روش انجام فرایند فتوکاتالیستی

جهت بررسی رانمان حذف مواد آلی از اسید هیومیک (HA) بعنوان شاخص مواد آلی استفاده گردید. ابتدا محلول مادر به غلظت ۵۰۰ میلی‌گرم در لیتر از پودر HA در یک محیط قلیایی تهیه گردید. و غلظت‌های متغیر مورد نظر از محلول مادر در حجم راکتور تهیه گردید. سپس ۱ لیتر از محلول HA با غلظت مشخص در داخل راکتور ریخته شد. پس از تنظیم متغیرها با روشن کردن لامپ‌ها و شروع اختلاط بعد از مدت زمان مشخص نمونه برداری انجام و راندمان حذف مواد آلی بررسی گردید. متغیرهای مورد بررسی در این مطالعه شامل غلظت‌های اولیه HA (۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر)، زمان تماس

اسپکتروفتومتر UV-Vis مدل DR-2000 ساخت شرکت Hack، در طول موج ۲۵۴ نانومتر اندازه گیری گردید.

### یافته ها

#### بررسی خصوصیات نانوذرات سنتز شده

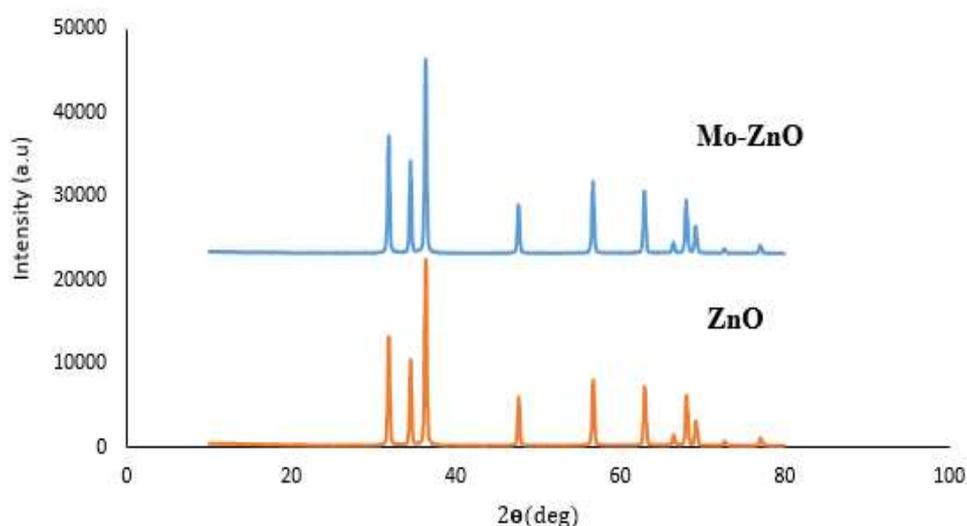
ساختار کریستالی نانوذرات ZnO و Mo/ZnO با استفاده از الگوی XRD در زاویه  $2\theta$  برابر با ۱۰ تا ۸۰ درجه در شکل ۲ نشان داده شده است. در این الگو پیک های پر شدت با موقعیت های (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱) و همچنین پیک های در موقعیت های (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۱۱۲) و (۲۰۱) مربوط ساختار کریستالی نانوذرات مشاهده شده است.

تصاویر آنالیز SEM مربوط به نانوذرات ZnO خالص و Mo/ZnO در شکل ۳ آورده شده است. نتایج آنالیز SEM به خوبی خصوصیات ظاهری شکل، اندازه و میزان کلوخگی نانوذرات سنتز شده را نشان می دهد.

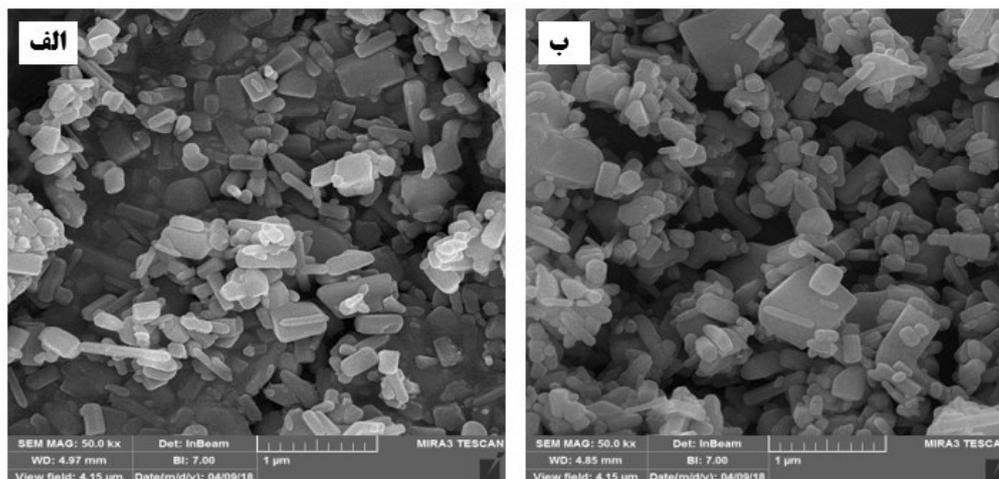
مورفولوژی سطح کاتالیست و شکل نانوذرات در نمونه ها انجام شد. همچنین آنالیز XRD با استفاده از دستگاه X'Pert PRO MPD ساخت کشور هلند و با هدف بررسی اندازه و شکل کریستال نانوذرات انجام شد. آنالیز FTIR با استفاده از دستگاه Thermo مدل AVATAR ساخت آمریکا جهت شناسایی ترکیبات و پیوندهای موجود در نمونه انجام گردید.

#### اندازه گیری مواد آلی

برای اندازه گیری مواد آلی از شاخص کربن آلی کل (TOC) و جذب نور UV در طول موج ۲۵۴ نانومتر استفاده گردید. آنالیز TOC مطابق روش استاندارد شماره ۵۳۱۰ کتاب روشهای استاندارد برای آزمایشهای آب و فاضلاب (استاندارد متد) با استفاده از دستگاه TOC متر انجام شد. آنالیز UV254، مطابق روش استاندارد شماره ب ۸۹۱۰ کتاب روشهای استاندارد برای آزمایشهای آب و فاضلاب (استاندارد متد) با استفاده از دستگاه



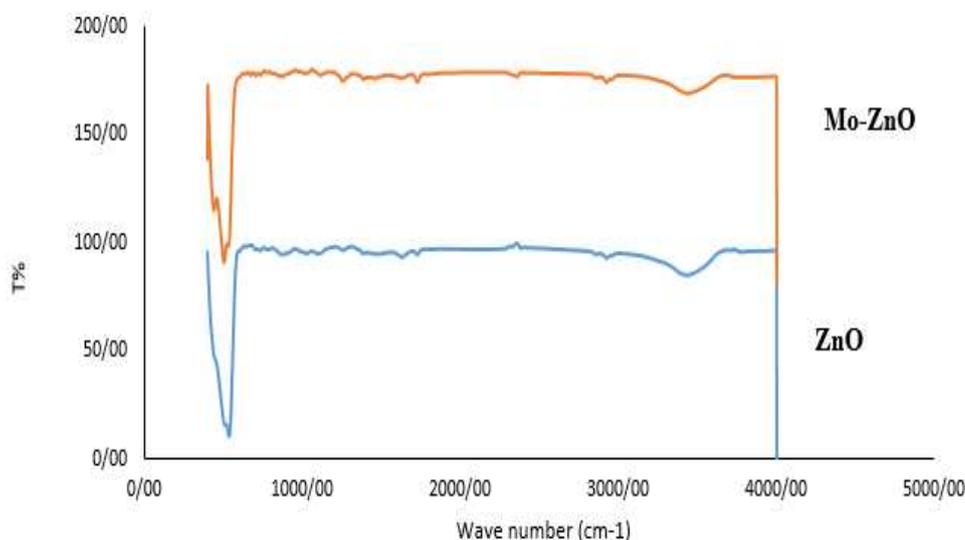
شکل ۲. الگوی XRD مربوط به نانوذرات سنتز شده



شکل ۳. تصاویر SEM نانوذرات الف (ZnO، ب) Mo/ZnO

شد. در شکل شماره ۴ طیف FTIR مربوط به نانوذرات ZnO و Mo/ZnO نمایش داده شده است.

آنالیز FTIR نانو ذرات به منظور شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار اکسید روی خالص و آلیش شده با مولیبدن در طول موج  $4000$  تا  $400$   $\text{cm}^{-1}$  انجام



شکل ۴. آنالیز FTIR نانوذرات سنتز شده

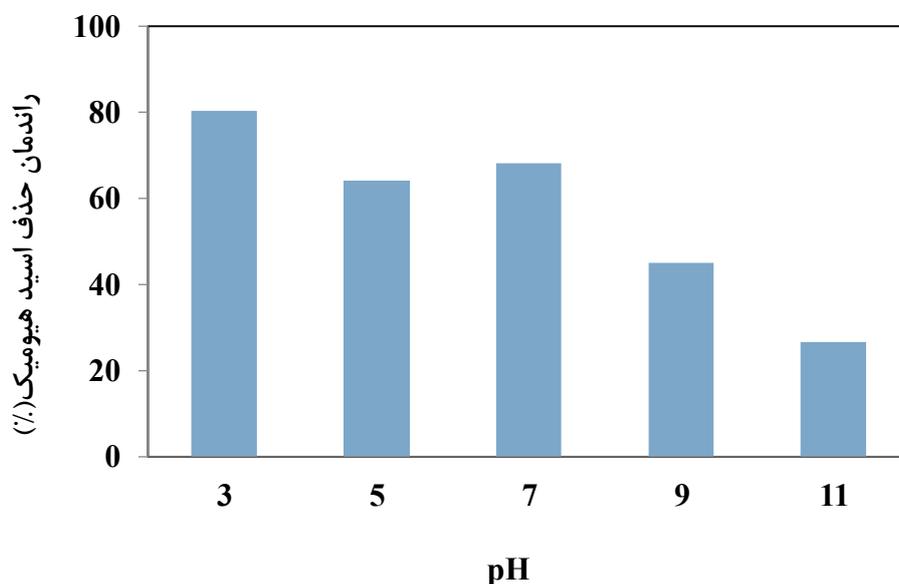
کاتالیست تثبیت شده بر سطح سفال برابر با  $4 \text{ mg/cm}^2$  تحت تابش لامپ UV با شدت  $0.265$  وات بر متر مربع در مدت زمان ۶۰ دقیقه نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود بالاترین درصد تجزیه فتوکاتالیستی HA در pH اسیدی ۳ با راندمان  $80/28$  درصد و کمترین مقدار حذف

تأثیر پارامترهای عملیاتی بر حذف مواد آلی

اثر pH محلول بر راندمان فرایند

یکی از پارامترهای موثر در فرایندهای فتوکاتالیستی و تجزیه آلاینده‌ها pH محلول است. نمودار ۱ راندمان حذف HA را در مقادیر مختلف pH (۳، ۵، ۷، ۹ و ۱۱)، در شرایط ثابت واکنش با غلظت HA برابر با  $20 \text{ mg/L}$ ، مقدار

مربوط به pH ۱۱ با راندمان حدود ۲۶/۵۸ درصد بعد از ۶۰ دقیقه به دست آمد.



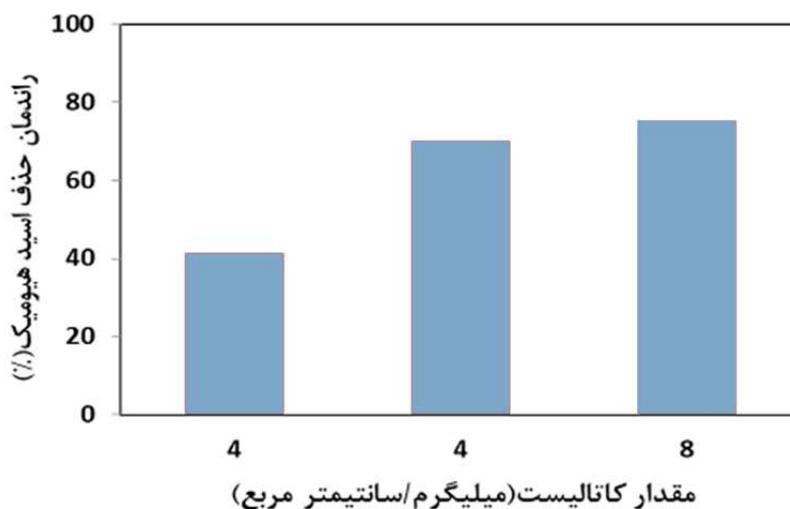
نمودار ۱. اثر pH بر کارایی فرآیند فتوکاتالیستی Mo/ZnO در تجزیه HA

#### اثر غلظت اولیه HA بر راندمان فرایند

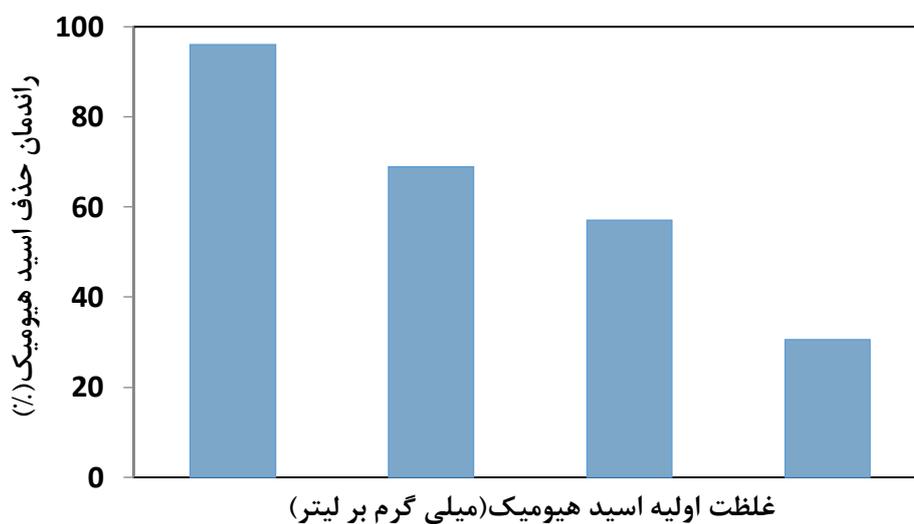
در نمودار ۳ تاثیر غلظت اولیه HA (۱۰، ۲۰، ۴۰ و ۸۰ میلیگرم بر لیتر) بر کارایی فرایند در شرایط واکنش شامل pH برابر با ۷، مقدار کاتالیست برابر با ۴ میلیگرم بر سانتی متر مربع با یک درصد آرایش، شدت تابش برابر با ۰/۲۶۵ وات بر متر مربع در مدت زمان ۶۰ دقیقه نشان داده شده است. با توجه به این نمودار مشاهده می شود که با افزایش غلظت HA در شرایط ثابت واکنش، راندمان حذف کاهش یافته است. به طوری که در غلظت ۱۰ میلیگرم در لیتر بیشترین میزان حذف HA با راندمان ۹۶ درصد و در غلظت ۸۰ میلیگرم در لیتر HA، کمترین راندمان حذف برابر با ۳۰/۵ درصد به دست آمده است.

#### اثر مقدار کاتالیست بر راندمان فرایند

جهت بررسی اثر مقدار کاتالیست بر حذف فتوکاتالیستی HA، محلول حاوی HA با غلظت ۲۰ میلیگرم در لیتر آماده گردید و در حضور مقادیر مختلف کاتالیست Mo/ZnO تثبیت شده بر بستر سفال برابر با ۲، ۴ و ۸ میلیگرم بر سانتی متر مربع و تابش نور UV با شدت ۰/۲۶۵ وات بر متر مربع مورد بررسی قرار گرفت. نتایج در نمودار ۲ نشان می دهد که راندمان حذف HA برای مقادیر کاتالیست ۲، ۴ و ۸ به ترتیب برابر با ۴۱/۴، ۷۰/۰۵ و ۷۵/۳۳ درصد به دست آمد.



نمودار ۲. اثر مقدار کاتالیست بر کارایی فرآیند فتوکاتالیستی Mo/ZnO در تجزیه HA

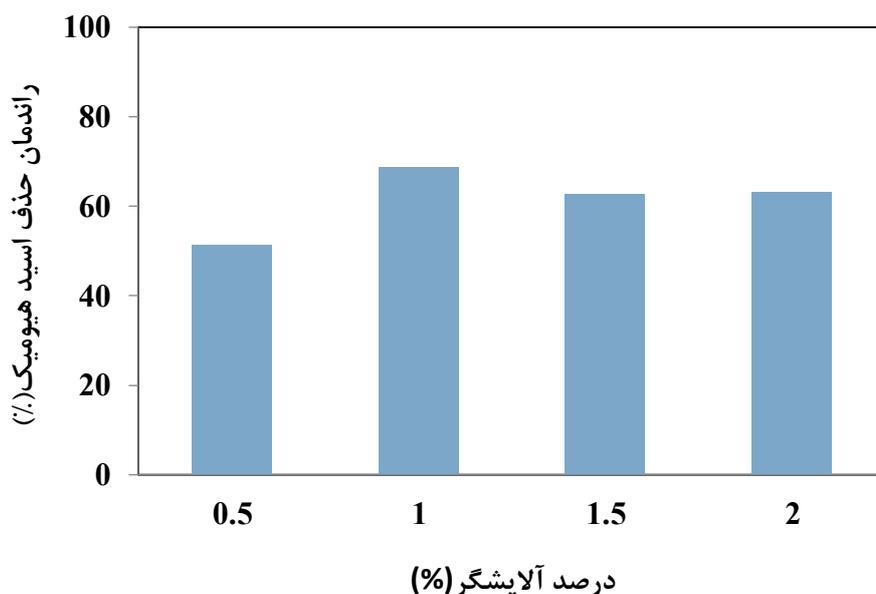


نمودار ۳. اثر غلظت اولیه HA بر کارایی فرآیند فتوکاتالیستی Mo/ZnO

تثبیت شده برابر با ۴ میلیگرم بر سانتی متر مربع، شدت تابش ۰/۲۶۵ وات بر متر مربع و pH برابر با ۷ را نشان می‌دهد. این نمودار نشان می‌دهد بیشترین راندمان حذف آلاینده (۶۸/۷٪) با حضور نانوذرات آلاینش شده با ۱ درصد وزنی Mo به دست آمده است.

### اثر درصد آلاینشگر بر راندمان فرایند

درصد آلاینشگر از فاکتورهای مهم در کارایی کاتالیست به شمار می‌رود. نمودار ۴ اثر تغییر درصد عامل آلاینشگر (۰/۵، ۱، ۱/۵ و ۲ درصد وزنی Mo) بر راندمان حذف فرایند فتوکاتالیستی Mo/ZnO در زمان تماس ۶۰ دقیقه، غلظت HA برابر با ۲۰ میلیگرم در لیتر، مقدار کاتالیست

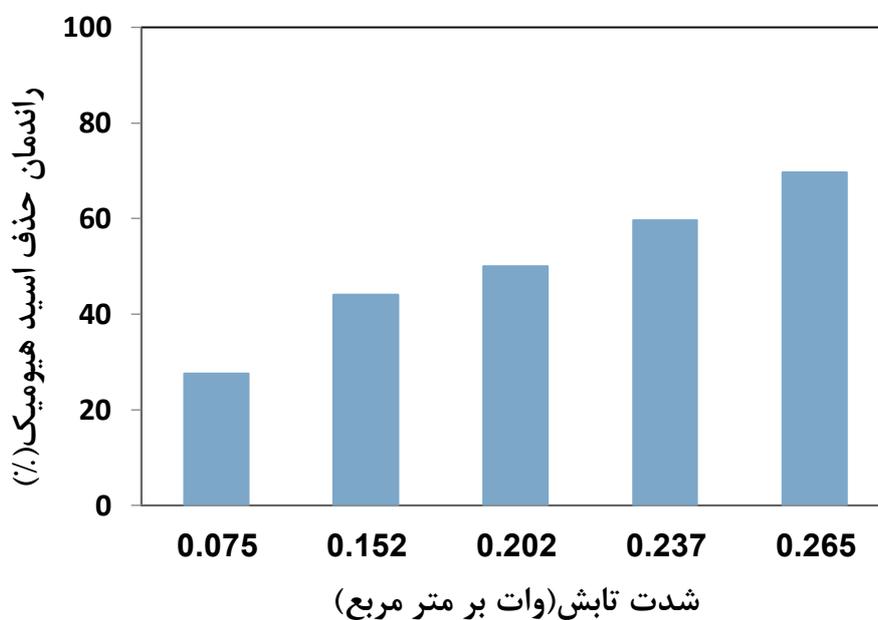


نمودار ۴. اثر درصد آلاینش بر کارایی فرآیند فتوکاتالیستی Mo/ZnO در تجزیه HA

زمان تماس ۶۰ دقیقه، غلظت اولیه HA ۲۰ میلیگرم بر لیتر، مقدار کاتالیست ۴ میلیگرم بر لیتر را نشان می‌دهد. مطابق نمودار ۵ با افزایش شدت تابش در شرایط یکسان از ۰/۰۷۵ به ۰/۲۶۵ وات بر متر مربع راندمان حذف HA ۴۲/۰۲ درصد افزایش یافته است.

### اثر شدت تابش بر کارایی فرایند

با توجه به اینکه نور UV برای شروع واکنش فتوکاتالیستی لازم می‌باشد بنابراین شدت آن نیز جهت تعیین سرعت واکنش اهمیت ویژه‌ای دارد. نمودار ۵ اثر شدت تابش را بر راندمان حذف HA توسط کاتالیست Mo/ZnO را در

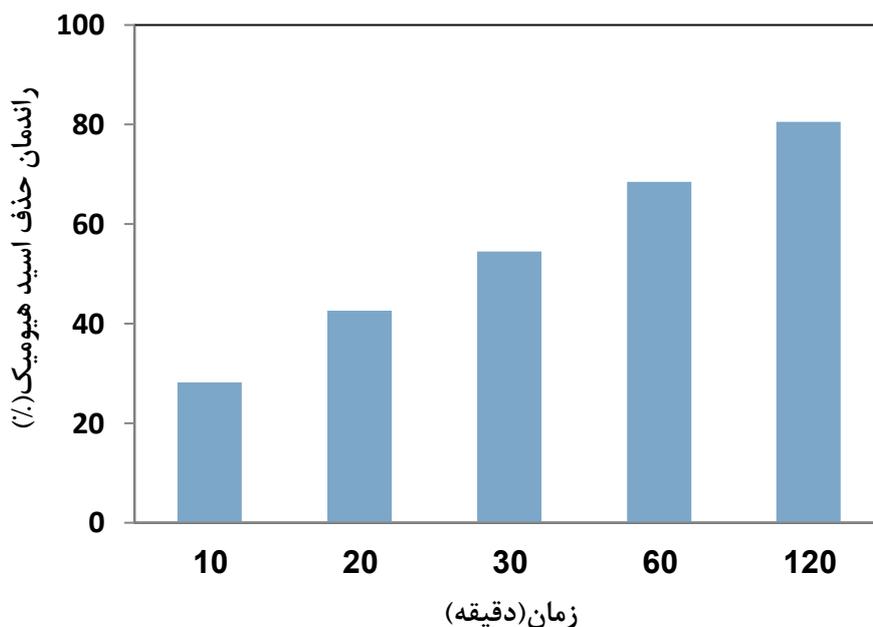


نمودار ۵. اثر شدت تابش بر کارایی فرآیند فتوکاتالیستی Mo/ZnO در تجزیه HA

سانتی متر مربع تثبیت شده بر بستر سفال و تابش نور UV با شدت ۰/۲۶۵ وات بر متر مربع در pH طبیعی را نشان می‌دهد. همانطور که در این نمودار مشاهده می‌گردد با گذشت مدت زمان از ۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه زمان راندمان حذف مواد آلی ۵۲/۴۵ درصد افزایش یافته است.

### اثر زمان تابش بر میزان کارایی فرایند

نمودار ۶ اثر زمان تابش بر حذف فتوکاتالیستی HA با غلظت ۲۰ میلیگرم در لیتر در بازه‌ی زمانی ۱۰ الی ۱۲۰ دقیقه با حضور نانوذرات Mo/ZnO با مقدار ۴ میلیگرم بر



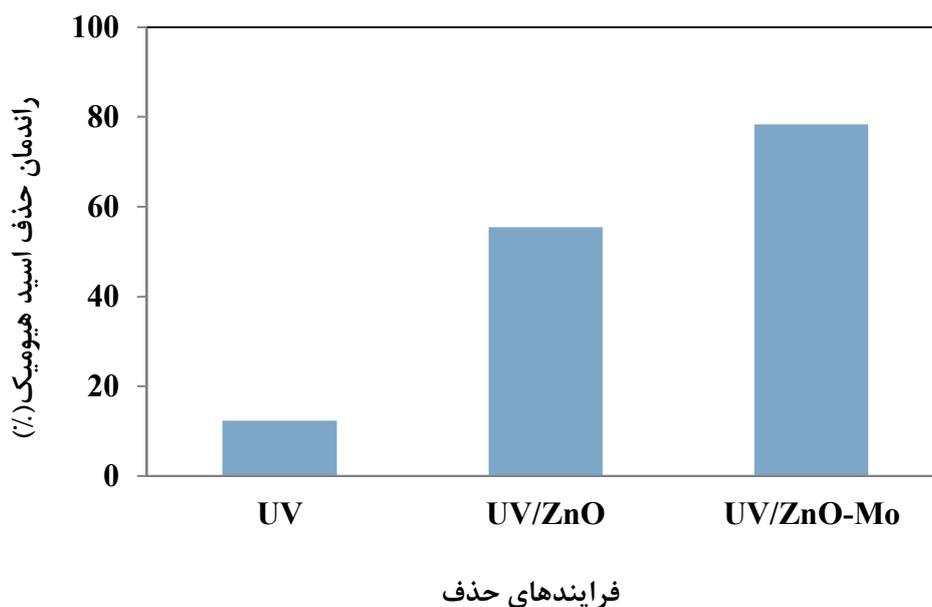
نمودار ۶. اثر زمان تابش بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی Mo/ZnO در تجزیه HA

بر روی بستر سفال، غلظت HA و شدت تابش نور فرابنفش به ترتیب برابر با ۴،۷ میلیگرم بر سانتی متر مربع ، ۲۰ میلیگرم بر لیتر و ۰/۲۶۵ وات بر متر مربع در مدت زمان ۶۰ دقیقه نشان داده شده است. بررسی این نمودار نشان می‌دهد بیشترین راندمان حذف HA (۷۸/۴٪) در فرایند UV/Mo/ZnO به دست آمده است.

مقایسه راندمان حذف مواد آلی در فرایند های UV،

### UV/ZnO و UV/Mo/ZnO

در این مطالعه تاثیر UV، ZnO/UV و Mo/ZnO/UV در حذف HA بررسی گردید. در نمودار ۷ مقایسه راندمان حذف HA توسط فرایندهای مختلف در شرایط ثابت محیط واکنش شامل pH، مقدار نانوفتوکاتالیست تثبیت شده



نمودار ۷. مقایسه راندمان حذف مواد آلی با حضور UV، UV/ZnO و UV/Mo/ZnO

## بحث

### بررسی خصوصیات نانوذرات سنتز شده

مطابق الگوی XRD (شکل ۲) پیک های مشاهده شده بیانگر ایجاد سیستم کریستالی هگزاگونال ناوذرات با ساختار وروتزیت (JCPDS, card No.36-1451) می باشد. بررسی آنالیز XRD مربوط به نانوذرات ZnO و Mo/ZnO در این شکل نشان داد هیچ گونه فاز ناخالصی و یا پیک اضافی وجود نیامده است که این موضوع جایگزینی مولیبدن در شبکه اکسید روی را تایید می نماید ۲۳-۲۵

نتایج آنالیز SEM نشان داد (شکل ۳) که ذرات دارای ریخت شناسی ناهمگن با کریستال های چهار وجهی میله ای شکل بدون کلوخگی می باشند. همچنین ملاحظه شد که آرایش کردن نانوذرات اکسید روی با مولیبدن باعث کاهش اندازه این نانوذرات بدون تغییر در نظم و دانه بندی آنها گردیده است. این نتایج با یافته های مطالعه salvi و همکاران نیز که نانوذرات اکسید روی آرایش شده با فلزات نیکل و استرانسیم را به صورت متخلخل،

غیر یکنواخت با ساختار هگزاگونال توصیف نموده اند، مطابقت دارد ۲۶.

نتایج آنالیز FTIR نانوذرات ZnO و Mo/ZnO (شکل ۴) نشان داد پیک قوی ظاهر شده در محدوده عدد موج  $460 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی Zn-O است. همچنین پیک ظاهر شده در محدوده  $340 \text{ Cm}^{-1}$  مربوط به پیوند کششی O-H می باشند که نشان دهنده مولکول های آب جذب شده بر سطح نانوکاتالیست می باشد. پیک ضعیف ظاهر شده در عدد موج  $2350$  مربوط به پیوند C-O ناشی از  $\text{CO}_2$  جذب شده بر سطح کاتالیست می باشد ۲۷، ۲۳.

تفسیر نتایج پارامترهای عملیاتی بر حذف مواد آلی مطابق نتایج به دست آمده (نمودار ۱) راندمان حذف HA در فرایند فتوکاتالیستی Mo/ZnO با pH رابطه عکس دارد به طوریکه بیشترین راندمان در pH اسیدی برابر با ۳ به دست آمده است. افزایش حذف HA با کاهش pH را می توان به ساختار آنیونی HA و تاثیر pH بر روی بار سطحی ZnO نسبت داد ۲۸. ZnO دارای pHzpc (نقطه ایزوالکتریک) برابر ۶ الی ۷/۳ می باشد. در این نقطه بار

در دسترس به دلیل قرار گرفتن در عمق کاهش می‌یابند و در نتیجه تماس کافی با فوتون های نور فرابنفش برای تولید الکترون حفره کم شده که این امر منجر به کاهش راندمان تجزیه آلاینده می‌گردد.<sup>۳۵</sup> Babel و همکاران نیز در مطالعه خود با بررسی مقدار کاتالیست اکسید روی نشان دادند که با افزایش مقدار کاتالیست اکسید روی از ۰/۲ الی ۰/۸ میلیگرم بر لیتر حذف فتوکاتالیستی HA روند افزایشی داشته است و دلیل آن را افزایش تعداد سایت‌های فعال و در نتیجه جذب بیشتر تابش فرابنفش و همچنین جذب تعداد مولکول‌های بیشتر HA بیان نموده‌اند.<sup>۳۶</sup> ملکی و همکاران نیز در سال ۲۰۲۱ از نانو ذرات اکسید روی آلاینده با فلزات واسطه انتقالی برای حذف مواد هیومیکی استفاده نموده و مشاهده کردند که با افزایش مقدار کاتالیست راندمان حذف آلاینده افزایش یافته است.<sup>۳۷</sup>

بررسی نتایج به دست آمده در نمودار ۳ نشان داد که با افزایش غلظت HA راندمان فرایند فتوکاتالیستی کاهش یافته است. براساس نتایج به دست آمده در غلظت‌های بالاتر مواد هیومیک مقادیر بیشتری از مولکول‌های آلی بر روی بستر تثبیت شده با نانو ذرات Mo/ZnO جذب می‌گردد که با انسداد سطح نانو ذرات باعث کاهش انتقال تابش نور به سطح کاتالیست و مانع از تماس مولکول آلاینده با رادیکال‌های فعال هیدروکسیل تولید شده و حفره‌های الکترونی می‌شود.<sup>۳۸، ۳۹</sup> همچنین افزایش جذب مولکول‌های آلاینده بر سطح کاتالیست مانع جذب مولکول‌های O<sup>۲</sup> و OH<sup>-</sup> بر روی سطح کاتالیست می‌گردد. بنابراین تولید رادیکال‌های سوپر اکسید و هیدروکسیل نیز کاهش می‌یابد.<sup>۴۰</sup>

از سوی دیگر با ثابت ماندن تابش UV و افزایش غلظت آلاینده، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده نیز ثابت باقی می‌ماند در نتیجه راندمان حذف کاهش می‌یابد.<sup>۴۱</sup> نتایج مطالعه شیرزاد و همکاران نیز نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده، سرعت تجزیه و تخریب آن توسط

الکتریکی سطح کاتالیست برابر با صفر است که در pH بالاتر از آن سطح کاتالیست دارای بار منفی و در pH پایین تر از آن سطح کاتالیست دارای بار مثبت خواهد بود.<sup>۲۹</sup> بنابراین در pH های اسیدی بار سطحی غالب بر سطح ZnO مثبت است و به دلیل اینکه HA ماهیت آنیونی دارد با افزایش جذب الکترواستاتیکی HA بر سطح کاتالیست راندمان حذف افزایش می‌یابد و این شرایط در pH های قلیایی برعکس خواهد شد.<sup>۳۰</sup> Oskoei و همکاران نیز در مطالعه خود نشان دادند که بیشترین میزان حذف HA با غلظت ۱۰ میلیگرم در لیتر در حضور نانو ذرات اکسید روی و تابش فرابنفش در pH اسیدی برابر با ۴ به دست آمد. آنها دلیل افزایش راندمان با کاهش pH را به افزایش تولید یون اسیدی (H<sup>+</sup>) و در نتیجه تولید رادیکال هیدروکسیل بیشتر نسبت دادند.<sup>۳۱</sup> نتایج ارائه شده در مطالعه Mohsin و همکاران نشان داد که در pH اسیدی به دلیل جذب HA بر روی سطح کاتالیست Fe/ZnO راندمان حذف آلاینده بیشتر است.<sup>۳۲</sup> همچنین vakili و همکاران نیز در مطالعه خود نشان دادند که با کاهش pH راندمان حذف HA با استفاده از ZnO افزایش می‌یابد.<sup>۳۳</sup>

نتایج مربوط به بررسی اثر مقدار کاتالیست نشان داد که با افزایش مقدار کاتالیست راندمان حذف HA افزایش یافته است (نمودار ۲). دلیل این افزایش را می‌توان به افزایش تعداد سایت‌های فعال قابل دسترس و جذب فوتون‌های نوری بیشتر با افزایش تعداد نانو ذرات، نسبت داد. با جذب فوتون‌های نوری بیشتر تعداد الکترون حفره‌های بیشتر و در نتیجه رادیکال‌های اکسندنه بیشتری تولید می‌گردند و همزمان تجزیه بیشتر آلاینده اتفاق می‌افتد.<sup>۳۴</sup> همچنین این مطالعه مشاهده گردید (نمودار ۲) که در مقادیر بیشتر کاتالیست (۴ به ۸ میلیگرم بر سانتی متر مربع) افزایش راندمان حذف HA روند کندی داشته است. در مقادیر بالاتر نانو ذرات تثبیت شده بر روی سطح به دلیل انباشت و متراکم شدن این نانو ذرات در سطح، سایت‌های فعال

کاتالیست عمل نموده و منجر به کاهش راندمان فرایند می‌گردد.<sup>۴۵</sup>

نتایج مربوط به اثر شدت تابش (نمودار ۵) نشان داد که با افزایش شدت تابش راندمان فرایند فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد که دلیل آن را می‌توان به افزایش برانگیختگی الکترون‌ها از بلند ظرفیت به بلند هدایت و در نتیجه تولید رادیکال‌های اکسنده بیشتر نسبت داد. نتایج مطالعه ابراهیمی و همکاران در حذف رنگزای آلی با استفاده از نانوذرات  $WO_3$ -doped ZnO تثبیت شده بر روی شیشه نشان داد که با افزایش شدت تابش راندمان حذف آلاینده افزایش یافته است.<sup>۴۶</sup> نتایج مطالعه balark و همکاران<sup>۴۷</sup> نیز نشان داد میزان حذف آموکسی سیلین با افزایش شدت تابش افزایش می‌یابد.

نتایج به دست آمده در نمودار ۶ مربوط به اثر زمان ماند بر راندمان فعالیت فتوکاتالیستی نشان داد که با افزایش زمان تماس راندمان حذف HA افزایش یافته است. علت این پدیده فرصت بیشتر ملکولهای HA برای جذب بر روی سایت‌های فعال سطحی و همچنین تولید تعداد بیشتر رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل با گذشت زمان می‌باشد.<sup>۳۱</sup> ابراهیمی و همکاران در مطالعه خود اثر زمان تماس در حذف رنگزای آلی با استفاده از نانوذرات  $WO_3/ZnO$  تثبیت شده بر روی شیشه را بررسی نموده‌اند. نتایج این مطالعه نشان داد که با افزایش زمان ماند از ۵ تا ۱۲۰ دقیقه راندمان حذف آلاینده حدود ۶۰ درصد افزایش یافته است.<sup>۴۶</sup>

**بررسی و مقایسه راندمان حذف مواد آلی در**

**فرایند های UV, UV/ZnO و UV/Mo/ZnO**

طبق نتایج به دست آمده (نمودار ۷) مشخص گردید که فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات ZnO با آلیش کردن با مولیبدن افزایش یافته است. در فرایندهای فتوکاتالیستی پس از تابش نور فرابنفش بر سطح ZnO الکترون در لایه ظرفیت برانگیخته و به لایه هدایت منتقل می‌شود که منجر به تشکیل یک جفت الکترون حفره می‌گردد که این

نانوذرات اکسید روی آلیش شده با مس کاهش یافته است.<sup>۴۲</sup> Babel و همکاران نیز با انجام مطالعه‌ای در رابطه با بررسی کارایی نانوذرات اکسید روی در حذف هیومیک اسید در آب نشان دادند که با افزایش غلظت HA راندمان حذف فتوکاتالیستی نیز کاهش یافته است.<sup>۴۳</sup>

نتایج مربوط به بررسی اثر آلیشگر (نمودار ۴) نشان داد که یک درصد وزنی از مولیبدن در ساختار Mo/ZnO بیشترین راندمان حذف آلاینده را داشته و در مقادیر بالاتر (۱/۵ و ۲ درصد) راندمان حذف به مقدار جزئی کاهش یافته است. مولیبدن نقش تله برای به دام انداختن الکترون را دارد و سرعت بازترکیبی جفت الکترون حفره در ساختار کریستالی ZnO را کاهش می‌دهد. در مقادیر بیشتر از درصد بهینه، عامل آلیشگر از عامل تله برای الکترون به عامل بازترکیبی الکترون حفره تبدیل می‌شود. زیرا با افزایش تعداد مولکول‌های آلیش شده داخل یک ذره میانگین فاصله بین مکان‌های تله کاهش یافته و این عامل سبب افزایش بازترکیبی الکترون-حفره شده و در نهایت کاهش فعالیت فتوکاتالیستی می‌گردد. در مطالعه ملکی و همکاران اثر درصدهای وزنی Cu (۱، ۱/۵ و ۲) آلیش شده با ZnO در حذف مواد هیومیکی مورد بررسی قرار گرفته است. که نتایج مربوطه نشان داد که بیشترین راندمان حذف در مقدار ۱/۵ درصد وزنی Cu آلیش شده با ZnO به دست آمده و با افزایش درصد عامل آلیشگر به ۲ درصد وزنی، راندمان حذف کاهش یافته است.<sup>۴۴</sup>

Xiaodong Zhu و همکاران در مطالعه‌ی خود فعالیت

فتوکاتالیستی اکسید روی آلیش شده با سه درصد وزنی ۳، ۱ و ۵ نقره را در حذف رنگزای آلی رودامین B بررسی نمودند. نتایج نشان داد که اکسید روی آلیش شده با ۱ درصد وزنی نقره بیشترین راندمان حذف را داشته است و با افزایش مقدار عامل آلیشگر راندمان حذف کاهش یافته است. این پژوهشگران بیان نمودند که بارگذاری عامل آلیشگر (نقره) بر روی سطح اکسید روی بیشتر از مقدار بهینه به عنوان یک بازدارنده جهت دریافت نور توسط

با افزایش مقدار نانوذرات (۲ تا ۸ میلیگرم بر سانتی متر مربع)، زمان تماس (۱۰ تا ۱۲۰ دقیقه)، شدت تابش (۰/۰۷۵ تا ۰/۲۶۵ وات بر متر مربع) راندمان حذف مواد آلی افزایش یافته است. به علاوه نتایج نشان داد که کارایی فرایند فتوکاتالیستی برای حذف مواد آلی با استفاده از نانوکاتالیست اکسید روی/مولیبدن بیشتر (۷۸/۴ درصد) از کارایی این فرایند با نانوکاتالیست اکسید روی (۵۵/۴۳ درصد) به تنهایی است. با توجه به یافته‌های این تحقیق می‌توان بیان نمود که استفاده از فرایند تجزیه فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات اکسید روی/مولیبدن روشی کارآمد برای حذف آلاینده‌های آلی در آب می‌باشد.

### سپاسگزاری

نویسندگان مطالعه حاضر از دانشکده بهداشت و معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی کردستان برای حمایت های مادی کمال تشکر را دارند.

### تعارض منافع

نویسندگان این مطالعه اظهار می‌دارند که برای انجام مطالعه حاضر، در هیچ یک از جنبه های مادی و معنوی مطالعه با یکدیگر تعارض منافع ندارند.

### حمایت مالی

این مطالعه با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فن آوری دانشگاه علوم پزشکی کردستان انجام شده است.

### ملاحظات اخلاقی

این مقاله حاصل بخشی از یافته های پایان نامه خانم شهلا یوسفی دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط این دانشگاه با کد اخلاق IR.MUK.REC.1401.145 می باشد.

### مشارکت نویسندگان

طراحی مطالعه، نظارت بر اجرای کار، مدیریت منابع: مهدی صفری، رضا رضایی  
انجام آزمایش ها و نگارش پیش نویس: شهلا یوسفی، شادیه محمدی

الکترون حفره‌ها در تولید رادیکال‌های آزاد و انجام فرایند تاثیر مستقیم دارند. جفت الکترون حفره ها حالت ناپایدار دارند و به سرعت به حالت اولیه خود باز می‌گردند، بنابراین هرچه بیشتر از ترکیب الکترون و حفره جلوگیری کنیم واکنش فتوکاتالیستی بهتر انجام می‌گیرد. مطالعات نشان داده است که آرایش نمودن ZnO با فلزات، با ایجاد نقص در شبکه کاتالیست مانع از بازترکیبی جفت الکترون حفره‌های تولید شده می‌شود. مولیبدن پس از جایگیری در شبکه اکسید روی، به عنوان رباینده الکترون حفره‌های باند هدایت و ظرفیت عمل نموده و با به تاخیر انداختن و یا ممانعت از بازترکیبی الکترون حفره‌ها تاثیر زیادی در افزایش تولید رادیکال‌های آزاد و در نتیجه افزایش واکنش‌های اکسایش و کاهش در سطح کاتالیست و حذف بیشتر آلاینده می‌گردد<sup>۴۸، ۴۹</sup>. نتایج مطالعه Vaiano و همکاران<sup>۵۰</sup> نشان داد راندمان حذف فتوکاتالیستس فنل با استفاده از Ag/ZnO در مقایسه با ZnO تجاری بسیار بیشتر بود.

### نتیجه گیری

این مطالعه با هدف بررسی کارایی فرایند تجزیه فتوکاتالیستی با استفاده از نانو ذرات اکسید روی/مولیبدن تثبیت شده بر روی سفال در حذف مواد آلی از آب انجام گردید. تجزیه فتوکاتالیستی HA بعنوان شاخص مواد آلی با استفاده از یک راکتور فتوکاتالیستی آزمایشگاهی و به صورت ناپیوسته انجام شد. ابتدا نانوذرات به روش هیدروترمال سنتز شدند و با کمک آنالیزهای SEM، XRD و FT-IR مشخصه‌یابی گردیدند. سپس شرایط عملیاتی تاثیر گذار بر کارایی فرآیندهای فتوکاتالیستی شامل pH، دوز نانوذرات، غلظت HA (mg/l)، شدت و زمان تابش و درصد عامل آلیشگر بر راندمان فرایند مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که در فرایند مورد بررسی با افزایش pH (از ۳ تا ۱۱)، غلظت اولیه مواد آلی (۱۰ تا ۸۰ میلیگرم در لیتر) و درصد آلیش (۵/۰ تا ۲ درصد) راندمان حذف مواد آلی کاهش یافته است و

رضا رضایی و همکاران

تحلیل داده ها و ویرایش دست نوشته: مهدی صفری،

رضا رضایی

## References

- Siddiqui KS, Ertan H, Charlton T, et al. Versatile peroxidase degradation of humic substances: Use of isothermal titration calorimetry to assess kinetics, and applications to industrial wastes. *Journal of biotechnology* 2014;178: 1-11.
- Mahvi AH, Maleki A, Rezaee R, Safari M. REDUCTION OF HUMIC SUBSTANCES IN WATER BY APPLICATION OF ULTRASOUND WAVES AND ULTRAVIOLET IRRADIATION. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering* 2009;6(4): 233-40.
- Kavurmaci SS, Bekbolet M. Photocatalytic degradation of humic acid in the presence of montmorillonite. *Applied Clay Science* 2013;75: 60-6.
- Hu W, Wu C, Jia A, Chen F. Enhanced coagulation for treating slightly polluted algae-containing raw water of the Pearl River combining ozone pre-oxidation with polyaluminum chloride (PAC). *Desalination and Water Treatment* 2014(ahead-of-print): 1-6.
- Joseph L, Flora JR, Park Y-G, et al. Removal of natural organic matter from potential drinking water sources by combined coagulation and adsorption using carbon nanomaterials. *Separation and Purification Technology* 2012;95: 64-72.
- Deng C-H, Gong J-L, Zeng G-M, et al. Graphene-CdS nanocomposite inactivation performance toward *Escherichia coli* in the presence of humic acid under visible light irradiation. *Chemical Engineering Journal* 2016;284: 41-53.
- Rafiq A, Ikram M, Ali S, et al. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2021;97: 111-28.
- Biglar F, Talaiekhosani A, Aminsharei F, et al. Application of ZnO-Nd nano-photocatalyst for the reactive red 198 dye decolorization in the falling-film photocatalytic reactor. *Toxicity* 2021;9(10): 254.
- Abdurahman MH, Abdullah AZ, Shoparwe NF. A comprehensive review on sonocatalytic, photocatalytic, and sonophotocatalytic processes for the degradation of antibiotics in water: Synergistic mechanism and degradation pathway. *Chemical Engineering Journal* 2021;413: 127412.
- Saad AM, Abukhadra MR, Ahmed SA-K, et al. Photocatalytic degradation of malachite green dye using chitosan supported ZnO and Ce-ZnO nano-flowers under visible light. *Journal of environmental management* 2020;258: 110043.
- Choi K, Kang T, Oh S-G. Preparation of disk shaped ZnO particles using surfactant and their PL properties. *Materials Letters* 2012;75: 240-3.
- Liu Y, Wang R, Yang Z, et al. Enhanced visible-light photocatalytic activity of Z-scheme graphitic carbon nitride/oxygen vacancy-rich zinc oxide hybrid photocatalysts. *Chinese Journal of Catalysis* 2015;36(12): 2135-44.
- Shanmugam V, Jeyaperumal KS. Investigations of visible light driven Sn and Cu doped ZnO hybrid nanoparticles for photocatalytic performance and antibacterial activity. *Applied Surface Science* 2018;449: 617-30.
- Ebrahimi R, Hossienzadeh K, Maleki A, et al. Effects of doping zinc oxide nanoparticles with transition metals (Ag, Cu, Mn) on photocatalytic degradation of Direct Blue 15 dye under UV and visible light irradiation. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 2019;17: 479-92.
- Birben N, Paganini MC, Calza P, Bekbolet M. Photocatalytic degradation of humic acid using a novel photocatalyst: Ce-doped ZnO. *Photochemical & Photobiological Sciences* 2017;16: 24-30.
- Masoumbeigi h, Rezaee a, Khataee a, Hashemian j. Photocatalytic Removal of *Escherichia Coli* and *Streptococcus Faecalis* from Water Using Immobilized ZnO Nanoparticles. *Qom Univ Med Sci J* 2012;6(4): 24-35.
- Kanakaraju D, Kockler J, Motti CA, et al. Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis B: Environmental* 2015;166: 45-55.
- Darvishi Cheshmeh Soltani R, Rezaee A, Safari M, et al. Photocatalytic degradation of formaldehyde in aqueous solution using ZnO nanoparticles immobilized on glass plates. *Desalination and Water Treatment* 2015;53(6): 1613-20.
- Bishe M, Ayati B. The effect of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> oxidant on improving the efficiency of photo-catalytic process of nano-TiO<sub>2</sub> immobilized on concrete in DB71 removal. *Iranian Journal of Health and Environment* 2014;7.(1)
- Fathinia M, Khataee A. Photocatalytic ozonation of phenazopyridine using TiO<sub>2</sub> nanoparticles coated on ceramic plates: mechanistic studies, degradation intermediates and ecotoxicological assessments. *Applied Catalysis A: General* 2015;491: 136-54.
- Maleki A, Safari M, Shahmoradi B, et al. Photocatalytic degradation of humic substances in aqueous solution using Cu-doped ZnO nanoparticles under natural sunlight irradiation. *2015;22(21): 16875-80.*
- Darvishi Cheshmeh Soltani R, Rezaee A, Safari M, et al. Photocatalytic degradation of formaldehyde in aqueous solution using ZnO nanoparticles immobilized on glass plates. *2015;53(6): 1613-20.*
- Labhane P, Huse V, Patle L, et al. Synthesis of Cu doped ZnO nanoparticles: crystallographic, optical, FTIR, morphological and photocatalytic study. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering* 2015;3(07): 39.
- Shohany BG, Zak AK. Doped ZnO nanostructures with selected elements-Structural, morphology and optical properties: A review. *Ceramics International* 2020;46(5): 5507-20.
- Mandor H, Amin NK, Abdelwahab O, El-Ashtoukhy E-SZ. Preparation and characterization of N-doped ZnO and N-doped TiO<sub>2</sub> beads for photocatalytic degradation of phenol and ammonia. *Environmental Science and Pollution Research* 2022;29(37): 56845-62.
- Salvi S, Lokhande PB, Mujawar HA. Degradation of recalcitrant phenol pollutant and antibacterial study by Ni, Sr doped ZnO. *Inorganic and Nano-Metal Chemistry* 2020;50(3): 114-23.
- Abdulkhair BY, Salih ME, Elamin NY, et al. Simplistic synthesis and enhanced photocatalytic performance of spherical ZnO nanoparticles prepared from arabinose solution. *Zeitschrift für Naturforschung A* 2019;74(10): 937-44.
- Maleki A, Safari M, Shahmoradi B, et al. Photocatalytic degradation of humic substances in aqueous solution using Cu-doped ZnO nanoparticles under natural sunlight irradiation. *Environmental Science and Pollution Research* 2015;22: 16875-80.
- Chanu LA, Singh WJ, Singh KJ, Devi KN. Effect of operational parameters on the photocatalytic degradation

- of Methylene blue dye solution using manganese doped ZnO nanoparticles. *Results in Physics* 2019;12: 1230-7.
30. Moein H, Bidhendi GN, Mehrdadi N, Kamani H. Efficiency of photocatalytic degradation of humic acid using magnetic nanoparticles (Fe-doped TiO<sub>2</sub>@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) in aqueous solutions. *Health Scope* 2020;9.(۲)
  31. Oskoei V, Dehghani M, Nazmara S, et al. Removal of humic acid from aqueous solution using UV/ZnO nanophotocatalysis and adsorption. *Journal of Molecular Liquids* 2016;213: 374-80.
  32. Mohsin M, Bhatti IA, Ashar A, et al. Iron-doped zinc oxide for photocatalyzed degradation of humic acid from municipal wastewater. *Applied Materials Today* 2021;23: 101047.
  33. Vakili B, Shahmoradi B, Maleki A, et al. Synthesis of immobilized cerium doped ZnO nanoparticles through the mild hydrothermal approach and their application in the photodegradation of synthetic wastewater. *Journal of Molecular Liquids* 2019;280: 230-7.
  34. Mirzaei A, Yerushalmi L, Chen Z, et al. Enhanced photocatalytic degradation of sulfamethoxazole by zinc oxide photocatalyst in the presence of fluoride ions: Optimization of parameters and toxicological evaluation. *Water research* 2018;132: 241-51.
  35. Pirsaebeha M, Karimib K, Shahmoradid B, et al. Photocatalyzed degradation of acid orange 7 dye under sunlight and ultraviolet irradiation using Ni-doped ZnO nanoparticles. *J Desalin Water Treat* 2019;165: 321-32.
  36. Babel S, Sekartaji PA, Sudrajat H. ZnO nanoparticles for photodegradation of humic acid in water. *Environmental Science and Pollution Research* 2021;28: 31163-73.
  37. Maleki A, Seifi M, Marzban N. Evaluation of sonocatalytic and photocatalytic processes efficiency for degradation of humic compounds using synthesized transition-metal-doped ZnO nanoparticles in aqueous solution. *Journal of Chemistry* 2021;2021: 1-12.
  38. Ehrampoosh M, Moussavi S, Ghaneian M, et al. A COMPARISON BETWEEN TUBULAR AND BATCH REACTORS IN REMOVAL OF METHYLENE BLUE DYE FROM SIMULATED TEXTILE WASTEWATER USING TiO<sub>2</sub>/UV-C PHOTOCATALYTIC PROCESS. 2010.
  39. Elahian M, Rahmani M, Nasernejad B. The Study of Photocatalytic Performance of ZIF-67 and Zn/Co-ZIF for the Removal of Organic Pollutants from Wastewater. *Journal of Water and Wastewater* 2021;32(3): 125-37.
  40. Babel S, Sekartaji PA, Sudrajat H. TiO<sub>2</sub> as an effective nanocatalyst for photocatalytic degradation of humic acid in water environment. *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA* 2017;66(1): 25-35.
  41. Marinović V, Ljubas D, Čurković L. Effects of concentration and UV radiation wavelenghts on photolytic and photocatalytic degradation of azo dyes aqueous solutions by sol-gel TiO<sub>2</sub> films. *The holistic approach to environment* 2017;7(1): 3-14.
  42. Shirzad-Siboni M, Jonidi-Jafari A, Farzadkia M, et al. Enhancement of photocatalytic activity of Cu-doped ZnO nanorods for the degradation of an insecticide: kinetics and reaction pathways. *Journal of environmental management* 2017;186: 1-11.
  43. Babel S, Sekartaji PA, Sudrajat H. ZnO nanoparticles for photodegradation of humic acid in water. *Environmental Science and Pollution Research* 2021;28(24): 31163-73.
  44. Maleki A, Safari M, Shahmoradi B, et al. Photocatalytic degradation of humic substances in aqueous solution using Cu-doped ZnO nanoparticles under natural sunlight irradiation. *Environmental Science and Pollution Research* 2015;22(21): 16875-80.
  45. Zhu X, Wang J, Yang D, et al. Fabrication, characterization and high photocatalytic activity of Ag–ZnO heterojunctions under UV-visible light. *RSC advances* 2021;11(44): 27257-66.
  46. Ebrahimi R, Maleki A, Zandsalimi Y, et al. Photocatalytic degradation of organic dyes using WO<sub>3</sub>-doped ZnO nanoparticles fixed on a glass surface in aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2019;73: 297-305.
  47. Balarak D, Mengelizadeh N, Rajiv P, Chandrika K. Photocatalytic degradation of amoxicillin from aqueous solutions by titanium dioxide nanoparticles loaded on graphene oxide. *Environmental Science and Pollution Research* 2021;28(36): 49743-54.
  48. Arjomandi Rad F, Talat Mehrabad J, Khalilnezhad R. Investigation of Photocatalytic Activity of Acid Red 27 by Co-doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticle with Magnesium and Copper. *Journal of Environmental Science and Technology* 2021;23(1): 17-26.
  49. Kuriakose S, Satpati B, Mohapatra S. Enhanced photocatalytic activity of Co doped ZnO nanodisks and nanorods prepared by a facile wet chemical method. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2014;16(25): 12741-9.
  50. Vaiano V, Matarangolo M, Murcia J, et al. Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag. *Applied Catalysis B: Environmental* 2018;225: 197-206.