

Process Optimization of Photocatalytic Ozonation for Enhanced Degradation of Poly Ethylene Microplastic in Aquatic Systems

Received: 28 May 2026, Accepted: 29 August 2026

Pooria Kasaei Zadegan¹, Seyed Abbas Hosseini^{2*}, Lobat Taghavi³, Reza Jalilzadeh Yengejeh⁴

¹ PhD Candidate, Department of Civil Engineering, SR.C., Islamic Azad University, Tehran, Iran

² Department of civil engineering, SR.C., Islamic Azad university, Tehran, Iran

³ Department of Natural Resources and Environmental, SR.C., Islamic Azad University, Tehran, Iran

⁴ Department of Environmental Engineering, Ahv.C, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

***Corresponding Author:**
abbas_hoseyni@iau.ac.ir

How to Cite This Article:

Kasaei Zadegan P, Hosseini SA, Taghavi L, Jalilzadeh Yengejeh R. Process Optimization of Photocatalytic Ozonation for Enhanced Degradation of Poly Ethylene Microplastic in Aquatic Systems. Journal of Environmental Health Engineering. 2026;14(2):284-310.

DOI:

ABSTRACT

Background: Microplastics pose a significant threat to aquatic ecosystems and human health due to their inherent persistence and recalcitrance to biodegradation. In this study, the efficacy of photocatalytic ozonation using a g-C₃N₄/NH₂-MIL-125(Ti)/TiO₂ nanocomposite was investigated for the degradation of polyethylene microplastics in aqueous media.

Materials and Methods: The synthesized nanocomposite was characterized using FTIR, XRD, UV-Vis DRS, FESEM, TEM, EDX, and BET analyses. Subsequently, its performance in the photocatalytic ozonation process was evaluated. The operational parameters, including pH, catalyst dosage, ozone concentration, reaction time, and initial pollutant concentration, were optimized using an experimental design approach and response surface methodology. In addition, reaction kinetics, the effects of inorganic ions, scavenger tests, TOC decrease, and catalyst recyclability were investigated.

Results: Characterization results indicated that the synthesized nanocomposite possessed a mesoporous structure with a specific surface area of 151.51 m² g⁻¹ and effective visible light absorption (E_g = 1.86 eV). Under optimal conditions (pH = 6.16, catalyst dosage = 0.44 mg/L, ozone concentration = 3.5 g/min, and reaction time = 52 min), a removal efficiency of 97.4% was achieved. The degradation process followed pseudo first order kinetics, and a significant synergistic effect between photocatalysis and ozonation was observed. Furthermore, hydroxyl radicals and singlet oxygen were identified as the dominant reactive species.

Conclusion: The g-C₃N₄/NH₂-MIL-125(Ti)/TiO₂ nanocomposite demonstrated efficient and stable performance in the photocatalytic ozonation process and can be considered a promising catalyst for the removal of microplastics from aquatic environments.

Keywords: Polyethylene microplastics, Photocatalytic ozonation process, Nanocomposite, Advanced oxidation processes, Water treatment

بهینه‌سازی فرآیند ازناسیون فتوکاتالیستی برای تخریب تقویت‌شده میکروپلاستیک پلی‌اتیلن در محیط‌های آبی

تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۳/۰۷؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۶/۰۷

پوریا کسائی‌زادگان^۱، سید عباس حسینی^{۲*}، لعبت تقوی^۳، رضا جلیل‌زاده ینگه‌جه^۴

^۱ دانشجوی دکتری، دانشکده عمران، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^۲ دانشکده عمران، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^۳ گروه منابع طبیعی و محیط زیست، واحد علوم و تحقیقات، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

^۴ گروه مهندسی محیط زیست، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

چکیده

زمینه و هدف: میکروپلاستیک‌ها، به دلیل پایداری بالا و مقاومت در برابر تجزیه زیستی، تهدیدی جدی برای اکوسیستم‌های آبی و سلامت انسان محسوب می‌شوند. در این پژوهش، کارایی فرآیند ازناسیون فتوکاتالیستی با استفاده از نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/NH_2-MIL-125(Ti)/TiO_2$ برای تخریب میکروپلاستیک پلی‌اتیلن در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

مواد و روش‌ها: نانوکامپوزیت سنتز شده با استفاده از آنالیزهای FESEM, UV-Vis DRS, XRD, FTIR, BET و EDX، TEM شامل pH، دوز کاتالیست، غلظت ازن، زمان واکنش و غلظت اولیه آلاینده با استفاده از روش طراحی آزمایش و مدل سطح پاسخ انجام شد. همچنین سینتیک واکنش، اثر یون‌های معدنی، آزمون‌های رابنده‌های رادیکال، کاهش TOC و قابلیت بازیافت کاتالیست در شرایط بهینه، ارزیابی شد.

یافته‌ها: نتایج مشخصه‌یابی نشان داد که نانوکامپوزیت سنتز شده دارای ساختار مزومخلخل با سطح ویژه $151/51$ سانتی‌متر مربع در گرم و جذب مؤثر نور مرئی ($Eg=1/86$ الکترون ولت) است. در شرایط بهینه (pH برابر $6/16$ ، دوز کاتالیست $0/44$ میلی گرم در لیتر، غلظت ازن $3/5$ گرم در دقیقه و زمان 52 دقیقه)، راندمان حذف برابر $97/4$ درصد به دست آمد. تخریب آلاینده از سینتیک شبه مرتبه اول پیروی کرد و اثر هم‌افزایی قابل توجهی بین فتوکاتالیز و ازناسیون مشاهده شد. همچنین گونه‌های فعال اصلی شامل رادیکال هیدروکسیل و اکسیژن نوزاد تعیین شدند.

نتیجه‌گیری: نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/NH_2-MIL-125(Ti)/TiO_2$ عملکردی کارآمد و پایدار در فرآیند ازناسیون فتوکاتالیستی نشان داد و می‌تواند به‌عنوان یک کاتالیست مناسب در حذف میکروپلاستیک‌ها از محیط‌های آبی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: میکروپلاستیک پلی‌اتیلن، فرایند ازناسیون فتوکاتالیستی، نانوکامپوزیت، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تصفیه آب

*پست الکترونیکی نویسنده مسئول:

abbas_hoseyni@iau.ac.ir

نحوه استناد به این مقاله:

Kasaei Zadegan P, Hosseini SA, Taghavi L, Jalilzadeh Yengejeh R. Process Optimization of Photocatalytic Ozonation for Enhanced Degradation of Poly Ethylene Microplastic in Aquatic Systems. Journal of Environmental Health Engineering. 2026;14(2):284-310.

DOI:

مقدمه

میکروپلاستیک‌ها (کمتر از ۵ میلی‌متر) که از منابع اولیه یا تجزیه پلاستیک‌های بزرگ‌تر منشأ می‌گیرند، به طور گسترده در آب‌های سطحی و آب آشامیدنی یافت شده و می‌توانند موجب اثرات سمی در موجودات آبی شوند. این ذرات با تجمع در زنجیره غذایی، عوارضی مانند التهاب و اختلالات غدد درون‌ریز برای انسان ایجاد می‌کنند. با توجه به تولید سالانه بیش از ۳۰۰ میلیون تن پلاستیک و مدیریت ناکارآمد پسماند، بحران میکروپلاستیک‌ها رو به تشدید بوده و نیاز به فناوری‌های مؤثر برای کنترل آن بیش از پیش احساس می‌شود^{۱-۳}. روش‌های متداول تصفیه نظیر ته‌نشینی، فیلتراسیون و فرایندهای زیستی در حذف این ذرات، کارایی محدودی دارند. در حال حاضر، فناوری‌های نوین مانند فیلتراسیون غشایی، انعقاد الکتروشیمیایی، اکسیداسیون پیشرفته، فتوکاتالیز و ازناسیون، به‌عنوان رویکردهای مؤثر برای حذف یا تجزیه میکروپلاستیک‌ها مورد توجه قرار گرفته‌اند^{۴-۶}. میکروپلاستیک پلی‌اتیلن به دلیل فراوانی گسترده در محیط، پایداری شیمیایی بالا و مقاومت در برابر فرایندهای طبیعی تجزیه، به عنوان آلاینده هدف انتخاب شد. ماهیت آب‌گریز این ماده موجب برهم‌کنش قوی با آلاینده‌های آلی شده و خطرات زیست‌محیطی را افزایش می‌دهد^۷.

فرایند ازناسیون فتوکاتالیستی یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است که با ترکیب مکانیسم‌های ازن و فتوکاتالیز، توانایی تجزیه آلاینده‌های پایدار آلی را به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد. در این روش، ازن علاوه بر اینکه یک اکسیدکننده قوی است، در حضور نور فرابنفش یا مرئی و یک فتوکاتالیست، رادیکال‌های فعال اکسیژن مانند رادیکال هیدروکسیل و سوپراکساید تولید می‌کند^۸. فتوکاتالیست‌هایی نظیر دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)، گرافیت کربن نیتريد ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) یا مواد کامپوزیتی با جذب انرژی نور، جفت الکترون-حفره ایجاد می‌کنند که با آب و اکسیژن واکنش داده و گونه‌های اکسیدکننده بیشتری تولید می‌کنند.

این گونه‌های واکنش‌پذیر، ترکیبات پیچیده و مقاومی مانند میکروپلاستیک‌ها را به محصولات نهایی بی‌خطر نظیر دی‌اکسید کربن و آب تجزیه می‌کنند. هم‌افزایی میان ازن و فتوکاتالیست موجب افزایش چشمگیر سرعت واکنش و معدنی‌سازی می‌شود و از این رو، ازناسیون فتوکاتالیستی به‌عنوان یک فناوری پایدار و کارآمد برای تصفیه پیشرفته مطرح است^۹.

به‌کارگیری نانوکامپوزیت‌ها چند جزئی به جای کتالیست‌های کلاسیک با هدف افزایش کارایی، بهبود پایداری و بهره‌گیری از اثرات هم‌افزای مواد مختلف انجام می‌شود. در این ساختارها، هر جزء نقش مشخصی در ارتقای عملکرد سامانه ایفا می‌کند^{۱۰}. $\text{g-C}_3\text{N}_4$ به‌عنوان یک نیمه‌رسانای بدون فلز با پهنای نواری مناسب ($2/7 \sim$ الکترون‌ولت)، قابلیت جذب نور مرئی و تولید جفت‌های الکترون-حفره را دارد، اما به‌تنهایی با مشکل بازترکیب سریع حامل‌های بار مواجه است^{۱۱}. ترکیب آن با TiO_2 ، که از فتوکاتالیست‌های پایدار و شناخته‌شده محسوب می‌شود، موجب تشکیل پیوندهای ناهمگون و بهبود جدایش بارهای الکتریکی و در نتیجه افزایش تولید گونه‌های فعال اکسیدکننده می‌گردد. با این حال، TiO_2 عمدتاً در ناحیه فرابنفش فعال است^{۱۲}. در این میان، چارچوب فلزی-آلی $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ با سطح ویژه بالا و ساختار متخلخل، امکان جذب بیشتر آلاینده‌ها، تسهیل انتقال بار و توزیع مناسب فتوکاتالیست‌ها را فراهم می‌کند^۹. نانوکامپوزیت سه‌جزئی $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}/\text{TiO}_2$ با افزایش جذب نور مرئی، فراهم‌سازی مکان‌های فعال بیشتر و کاهش بازترکیب الکترون-حفره، تولید مؤثر گونه‌های فعال اکسیژن مانند رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکساید را تسهیل نموده و در نتیجه کارایی تجزیه آلاینده‌های مقاومی نظیر میکروپلاستیک‌ها را افزایش می‌دهد.

سنتر نانوکامپوزیت

NH₂-MIL-125(Ti)

چارچوب فلزی-آلی NH₂-MIL-125(Ti) با استفاده از روش سولوترمال اصلاح‌شده سنتز شد.^۹ بدین منظور ۱/۳۹ گرم ۲-آمینوتری‌فتالیک اسید و ۲ میلی‌لیتر تترا-*N*-بوتیل تیتانات در مخلوطی از ۳۵ میلی‌لیتر DMF و ۷ میلی‌لیتر متانول حل و به مدت ۳۰ دقیقه در حمام هاورا صوت در دمای اتاق (۲۵±۲ درجه سانتی‌گراد) قرار داده شد. سپس محلول در اتوکلاو تفلونی (با ظرفیت ۱۵۰ میلی‌لیتر) قرار گرفته و در دمای ۱۷۵±۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ ساعت قرار داده شد. پس از خنک‌سازی محصول، ابتدا فیلتر شده و در ادامه چندین بار با متانول و DMF شست‌وشو داده و در نهایت در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک گردید.

g-C₃N₄ سنتر

برای تهیه g-C₃N₄، مقدار ۵ گرم ملامین در یک بوتله چینی قرار داده شد و با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تا دمای حدود ۵۵۰±۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد و به مدت ۲ ساعت در این دما نگه داشته شد.^{۱۱}

سنتر نانوکامپوزیت

NH₂-MIL-125(Ti)/TiO₂

۰/۲۵ گرم TiO₂ در محلولی شامل مقادیر اشاره شده در قسمت ۲-۲-۳ از ۲-آمینوتری‌فتالیک اسید، تترا-*N*-بوتیل تیتانات، DMF و متانول اضافه گردید و در دمای ۱۵۰±۵۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۲±۱ ساعت حرارت داده شد تا رشد ساختار MOF انجام گیرد. پس از شست‌وشو با DMF و متانول، مجدداً در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴۸ ساعت واکنش داده شدند. در نهایت نمونه‌ها شسته شده و در دمای ۵۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند.^{۱۳}

با وجود پیشرفت‌های قابل توجه در استفاده از فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر TiO₂ و g-C₃N₄ برای حذف آلاینده‌های آلی، مطالعات اندکی به ترکیب این مواد با چارچوب‌های فلزی-آلی در قالب یک نانوکامپوزیت واحد برای تجزیه میکروپلاستیک‌ها پرداخته‌اند. همچنین اغلب پژوهش‌ها بر فوتوکاتالیز یا ازناسیون به‌صورت جداگانه متمرکز بوده و بررسی اثر هم‌افزایی این دو فرایند کمتر مورد توجه قرار گرفته است. از این‌رو، در این پژوهش برای نخستین بار نانوکامپوزیت سه‌جزئی g-C₃N₄/NH₂-MIL-125(Ti)/TiO₂ طراحی و سنتز شده و عملکرد آن در یک فرایند بهینه ازناسیون فوتوکاتالیستی برای تجزیه میکروپلاستیک پلی‌اتیلن در محیط‌های آبی ارزیابی گردید. نوآوری اصلی این تحقیق در توسعه یک سامانه هیبریدی با قابلیت جذب گسترده نور، جدایش مؤثر حامل‌های بار و فعالیت کاتالیستی بالا است که از طریق برهم‌کنش هم‌افزای اجزای نانوکامپوزیت حاصل شده و منجر به افزایش چشمگیر کارایی تجزیه می‌شود.

مواد و روش‌ها

مواد و معرف‌ها

مواد شیمیایی این مطالعه، از شرکت‌های معتبر از جمله Merck، Sigma-Aldrich و Samchun با خلوص آزمایشگاهی تهیه شدند. مهم‌ترین مواد مورد استفاده شامل ۲-آمینوتری‌فتالیک اسید، تترا-*N*-بوتیل تیتانات، N₃N-دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، متانول، ملامین، پلی‌اتیلن ترفتالات، هیدروکسید سدیم، اسید سولفوریک، نیتрат سدیم، اسید اگزالیک، ترت-بوتیل‌الکل و سدیم کلراید، سدیم سولفات، منیزیم کلراید، کلسیم کلراید و سدیم کربنات بود. برای تهیه تمامی محلول‌ها از آب دیونیزه با خلوص بالا (۱۶/۲۵ MΩ/cm) استفاده شد.

سنتز نانوکامپوزیت

g-C₃N₄/NH₂-MIL-125(Ti)/TiO₂

یک گرم از پودر TiO₂/NH₂-MIL-125 در متانول پراکنده و سپس ۰/۵ گرم g-C₃N₄ به آن افزوده گردید. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه فراصوت دهی شد تا پراکندگی یکنواخت ایجاد شود. سپس واکنش در حمام آب ترموستاتیک در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد تحت همزدن مداوم ادامه یافت تا خشک شدن کامل و تشکیل نانوکامپوزیت حاصل شود.

شناسایی و آنالیز نمونه‌ها

برای بررسی ساختار شیمیایی و گروه‌های عاملی نانوکامپوزیت g-C₃N₄/NH₂-MIL-125(Ti)/TiO₂ از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) در بازه ۴۰۰۰ تا ۴۰۰ عکس سانی متر استفاده شد.

ساختار بلوری نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و منبع Cu K α ($\lambda=1/54056\text{\AA}$) در بازه زاویه‌ای ۵ تا ۸۰ درجه بررسی گردید و اندازه بلورک‌ها با استفاده از معادله شرر محاسبه شد (رابطه ۱)^{۱۲}.

رابطه ۱

$$D = \frac{(K.\lambda)}{(\beta.\cos\theta)}$$

D: سایز بلورک (انگستروم)، λ : طول امواج پرتوی ایکس، K فاکتور شکل (بدون بعد)، β : نصف حداکثر عرض پیک (FWHM) و θ : زاویه پراش براگ.

خواص نوری و انرژی گاف نواری نمونه‌ها توسط طیف‌سنجی بازتاب پراکنده فرابنفش-مرئی (UV-Vis) (DRS) اندازه‌گیری و با استفاده از روابط Tauc محاسبه شد (روابط ۲ و ۳)^{۱۴}.

رابطه ۲

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2}$$

رابطه ۳

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^2$$

α : ضریب جذب، ν : فرکانس نور، A: ثابت تناسب، h: ثابت پلانک و E_g: انرژی پهنای نواری.

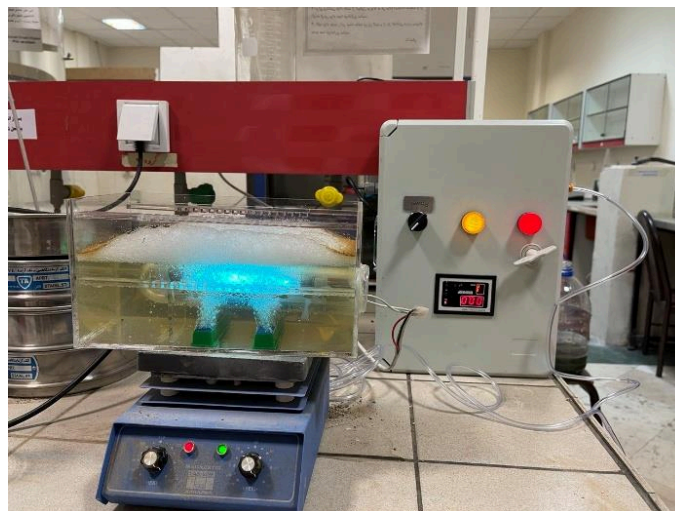
پهنای نواری g-C₃N₄ که یک نیمه‌رسانای با پهنای نواری مستقیم محسوب می‌شود، با استفاده از رابطه ۲ و پهنای نواری NH₂-MIL-125(Ti) و g-C₃N₄/NH₂-MIL-125(Ti)/TiO₂ که به عنوان نیمه‌رساناهای با پهنای نواری غیرمستقیم شناخته می‌شوند، بر اساس رابطه ۳ محاسبه شدند.

مورفولوژی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) بررسی گردید و ترکیب عنصری آن‌ها از طریق طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS) و نقشه‌برداری عنصری تعیین شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نیز برای مشاهده ساختار نانومقیاس نمونه‌ها تهیه گردید.

به منظور تعیین سطح ویژه و ویژگی‌های تخلخل، آزمون جذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلون انجام شد. پیش از اندازه‌گیری، نمونه‌ها به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی گراد تحت خلأ گاززدایی شدند و سپس سطح ویژه آن‌ها با استفاده از روش برونائر-امت-تالر (BET) محاسبه گردید.

پایلوت فرایند ازناسیون فتوکاتالیستی

آزمایش‌های ازناسیون فتوکاتالیستی در یک راکتور مستطیلی افقی با حجم ۶۰۰ میلی‌لیتر (۱۰ سانتی‌متر عرض، ۱۰ سانتی‌متر ارتفاع و ۲۰ سانتی‌متر) انجام شد. یک غلاف کوارتزی با قطر ۴/۵ سانتی‌متر و طول ۱۶ سانتی‌متر به صورت افقی در مرکز راکتور قرار داده شد (شکل ۱).



شکل ۱. تصویر پایلوت مورد استفاده در مطالعه

ساخت کانادا) تولید گردید. غلظت ازن با تنظیم نرخ جریان ورودی اکسیژن کنترل می‌شد. بر اساس روش E ۲۳۵۰ (یدومتری) از مجموعه روش های استاندارد آزمون‌های آب و فاضلاب، ظرفیت مولد ازن و همچنین غلظت ازن در راکتور و جریان خروجی اندازه‌گیری شد^{۱۵}. پیش از آغاز فرایند تصفیه، pH نمونه‌های حاوی میکروپلاستیک با استفاده از محلول‌های اسید سولفوریک و سدیم هیدروکسید ۰/۱ نرمال تنظیم شد. اندازه‌گیری و کنترل pH با استفاده از pH متر دیجیتال (مدل it Arka-335) انجام گرفت. جریان گاز ازن ورودی توسط دو دیفیوزر در کف راکتور واکنش، بصورت کامل عمل اختلاط را انجام می‌دهند.

بهینه‌سازی پارامترها با استفاده از طراحی مرکب مرکزی
بهینه‌سازی فرایند با استفاده از طراحی مرکب مرکزی انجام شد. دامنه متغیرها در جدول ۱ ارائه شده است.

برای تهیه محلول‌ها با غلظت مشخص از میکروپلاستیک، از پلی‌اتیلن با سایز ۱۵۰ میکرون استفاده شد. بر اساس غلظت مورد نظر از نظر تعداد ذرات، جرم متناظر از میکروپلاستیک‌های پلی‌اتیلن با استفاده از ترازوی دیجیتال وزن شد. سپس ذرات وزن‌شده به حجم مشخصی از آب دیونیزه افزوده شدند. به‌منظور حصول پراکندگی یکنواخت و جلوگیری از تجمع ذرات، مخلوط حاصل به مدت ۱۰ دقیقه با استفاده از پروپ فراصوت تحت فراصوت‌دهی قرار گرفت. سوسپانسیون آماده‌شده بلافاصله برای انجام آزمایش‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

لامپ UV-A با فشار پایین (طول موج بیشینه ۳۸۵ نانومتر، توان ۶ وات، مدل TUV-PLL6W-UVC ساخت شرکت PHILIPS) با طول ۱۵ سانتی‌متر در مرکز راکتور قرار داده شد. گاز ازن به‌طور پیوسته از طریق دو میکرودیفیوزر وارد محفظه واکنش شد؛ ازن مورد استفاده با عبور گاز اکسیژن از یک مولد ازن (مدل O180F/DST

جدول ۱. محدوده‌ی پارامترهای عملیاتی مؤثر بر کارایی فرایند از ناسیون فتوکاتالیتی

فاکتور	نام متغیر	واحد	حداقل	حداکثر	حد پایین	حد بالا	میانگین	انحراف معیار
A	pH	-	۲	۱۰	۴	۸	۶	۱/۸۱
B	دوز فتوکاتالیست	میلی گرم در لیتر	۰/۱۲۵	۰/۶۲۵	۰/۲۵	۰/۵	۰/۳۷۵	۰/۱۱
C	زمان واکنش	دقیقه	۱۵	۷۵	۳۰	۶۰	۴۵	۱۳/۵
D	غلظت ازن	گرم در دقیقه	۱	۵	۲	۴	۳	۰/۹
E	غلظت میکروپلاستیک	تعداد در میلی لیتر	۵	۲۵	۱۰	۲۰	۱۵	۴/۵

روش‌های تحلیلی

تعیین غلظت باقی مانده میکروپلاستیک پلی اتیلن

پس از پایان فرایند، غلظت باقی مانده میکروپلاستیک پلی اتیلن با استفاده از میکروسکوپ نوری به عنوان روش اصلی اندازه گیری تعیین شد^{۱۷}. ابتدا نمونه‌ها با استفاده از فیلتراسیون خلأ و فیلتر الیاف شیشه‌ای با اندازه منفذ ۰/۴۵ میکرومتر صاف و ذرات باقی مانده روی فیلتر به طور کامل با آب مقطر شست و شو داده شدند تا مواد مزاحم احتمالی حذف شوند. سپس فیلترها در دسیکاتور در دمای اتاق خشک شده و با استفاده از میکروسکوپ نوری در بزرگنمایی‌های ۴۰× و ۱۰۰× تعداد ذرات قابل مشاهده پلی اتیلن شمارش شدند. نتایج به صورت تعداد ذرات در واحد حجم گزارش گردید.

TOC و COD

آنالیز کربن آلی کل (TOC) با استفاده از دستگاه Multi C/N 3100 ساخت شرکت Analytik Jena انجام شد. اندازه گیری اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) مطابق روش استاندارد C-۵۲۲۰ (روش رفلکس بسته و تیتراسیون) انجام گرفت^{۱۸}. برای آماده سازی، نمونه‌ها از غشای PTFE با اندازه منفذ ۰/۲۲ میکرومتر عبور داده شدند. کارایی تجزیه میکروپلاستیک، COD و TOC با استفاده از رابطه ۶ محاسبه شد^{۱۹}.

مدل چندجمله‌ای درجه دوم تجربی تجزیه میکروپلاستیک‌های پلی اتیلن، در رابطه ۴ ارائه شده است^{۱۶}.
رابطه ۴

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon$$

Y: درصد تجزیه میکروپلاستیک، β_0 : عرض از مبدأ مدل، β_i ، β_{ii} و β_{ij} به ترتیب ضرایب مربوط به اثرات خطی، درجه دوم و برهم کنش متغیرها، X_i و X_j سطوح کدگذاری شده متغیرها، k تعداد متغیرهای مستقل و ε خطای باقیمانده. به منظور امکان مقایسه میان متغیرها با واحدهای متفاوت، هر متغیر با استفاده از رابطه ۵ به مقدار کدگذاری شده تبدیل شد^{۱۶}.

رابطه ۵

$$x_i = \frac{X_i - X_0}{\Delta x}$$

X_i : مقدار واقعی (غیر کدگذاری شده) متغیر، Δx : اختلاف بین سطوح بالا و پایین آن متغیر و X_0 سطح پایین (یا مقدار مرجع) متغیر.

برای ارزیابی اثرات متقابل میان پاسخ و عوامل مؤثر، تحلیل واریانس (ANOVA) با استفاده از مقادیر P-value و F-value انجام شد. همچنین مقادیر R^2 و R^2 تعدیل شده (Adjusted R^2) برای ارزیابی برازش مدل مورد استفاده قرار گرفتند، در حالی که R^2 پیش بینی شده (Predicted R^2) برای سنجش توان پیش بینی مدل به کار گرفته شد.

رابطه ۶

$$\text{Efficiency removal (\%)} = \left[\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right] \times 100 \quad \text{و} \quad C_0$$

C_t به ترتیب مقدار اولیه و باقی مانده میکروپلاستیک (تعداد بر میلی لیتر)، COD و TOC (میلی گرم در لیتر) در زمان های صفر و نهایی هستند.

مطالعات تکمیلی

تحلیل سرعت واکنش

در شرایط بهینه، تجزیه میکروپلاستیک، با استفاده از مدل سینتیکی مرتبه اول تعیین شد (رابطه ۷)²⁰.

رابطه ۷

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -K_{app} t$$

C_0 و C_t به ترتیب مقدار باقی مانده و اولیه (n/ml) میکروپلاستیک، t زمان واکنش (دقیقه) و k_{app} ثابت سرعت ظاهری واکنش با واحد min^{-1} است.

هم افزایی مکانیسم ها

سهم مکانیزم های مختلف شامل فوتولیز، ازناسیون ساده، ازناسیون کاتالیستی، فتوکاتالیز و جذب سطحی تحت شرایط بهینه بررسی شد. سپس اثر هم افزایی (Synergistic effect) با استفاده از رابطه ۸ محاسبه گردید²¹.

رابطه ۸

$$\text{Synergistic effect} = \frac{(\text{Performance of Photocatalytic ozonation process (\%)})}{(\text{Sorption} + \text{Photolysis} + \text{Simple Ozonation (\%)})}$$

پایداری کارایی کاتالیست

پس از هر آزمایش، کاتالیست از طریق فیلتراسیون بازیابی شد، با آب دیونیزه به طور کامل شسته شد و سپس در دمای ۱۰۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید تا در چرخه بعدی مجدداً مورد استفاده قرار گیرد. این آزمایش برای شش چرخه متوالی انجام شد و راندمان حذف آلاینده در هر چرخه با استفاده از رابطه ۹ محاسبه شد²².

رابطه ۹

$$\text{Retention of Catalyst} = \frac{\text{Efficiency in nth cycle}}{\text{Efficiency in 1th cycle}} \times 100$$

در این رابطه، Efficiency in nth cycle راندمان حذف آلاینده در چرخه n ام و Efficiency in 1st cycle راندمان حذف در چرخه نخست است.

تأثیر مهارکننده های رادیکالی

برای شناسایی گونه های فعال غالب در تجزیه آلاینده، اثر مهارکننده های رادیکالی آلی و معدنی بر فرایند در شرایط بهینه بررسی شد. مهارکننده های مورد مطالعه شامل ترت بوتیل الکل (TBA)، گاز نیتروژن، اسید اگزالیك و یون های معدنی شامل Ca^{2+} ، Mg^{2+} ، SO_4^{2-} ، Cl^- ، NO_3^- و HCO_3^- بودند. کارایی تجزیه میکروپلاستیک در حضور هر مهارکننده اندازه گیری و با آزمایش شاهد (بدون مهارکننده) مقایسه شد. درصد مهار نسبی با استفاده از رابطه ۱۰ محاسبه گردید²³.

$$\text{Inhibition (\%)} = \frac{\text{Efficiency}_{\text{control}} - \text{Efficiency}_{\text{scavenger}}}{\text{Efficiency}_{\text{control}}} \times 100$$

رابطه ۱۰

یافته ها

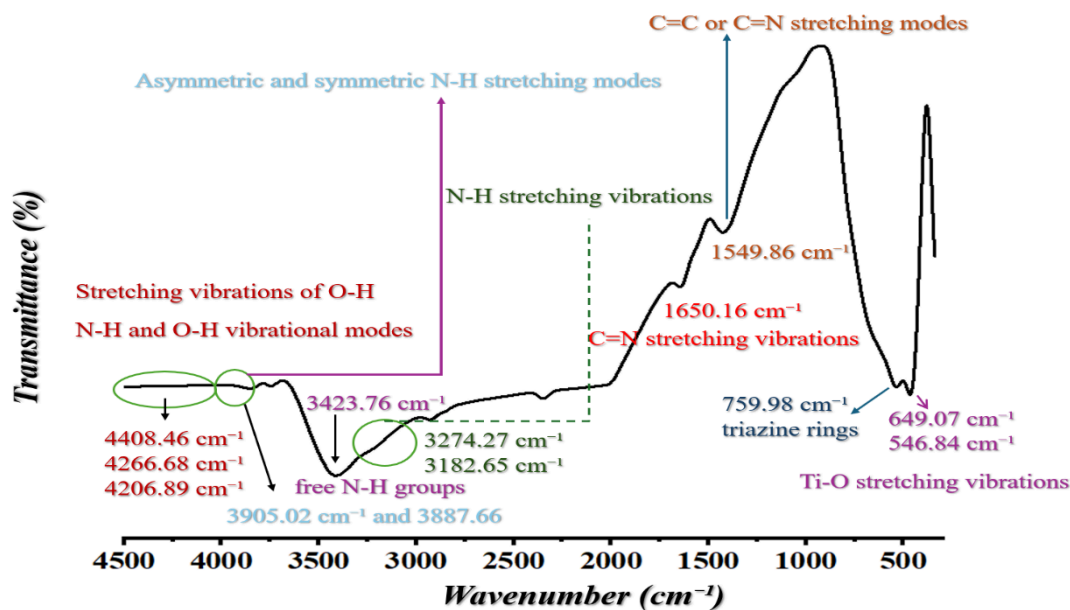
مشخصات فتوکاتالیست

طیف FTIR

طیف FTIR نانوکامپوزیت $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-125(TiO}_2\text{)}$ در شکل ۲ ارائه شده است. این طیف چندین پیک جذبی مشخص را نشان می دهد. پیک های مشاهده شده در $4408/46$ و $4266/68$ عکس سانتی متر به ارتعاشات کششی گروه های O-H مربوط می شوند که ناشی از مولکول های آب جذب شده و گروه های هیدروکسیل سطحی هستند؛ این گروه ها معمولاً در اکسیدهای فلزی مشاهده می شوند. پیک $4206/89$ عکس سانتی متر نیز به باندهای ترکیبی مربوط به مدهای ارتعاشی N-H و O-H نسبت داده می شود. در این

در حلقه‌های تری‌آزین ساختار $g-C_3N_4$ نسبت داده می‌شود. باند جذبی در $1549/86$ عکس سانتی‌متر نیز مربوط به ارتعاشات کششی $C=C$ یا $C=N$ در سیستم آروماتیک است. همچنین پیک $1413/87$ عکس سانتی‌متر به ارتعاشات خمشی $N-H$ یا مدهای تنفسی حلقه‌های تری‌آزین نسبت داده می‌شود. پیک $759/98$ عکس سانتی‌متر به ارتعاش خمشی خارج از صفحه حلقه‌های تری‌آزین در $g-C_3N_4$ مربوط است. علاوه بر این، باندهای جذبی در $649/07$ و $546/84$ عکس سانتی‌متر به ارتعاشات کششی $Ti-O$ نسبت داده می‌شوند که حضور TiO_2 و چارچوب تیتانیومی $MIL-125(Ti)$ را تأیید می‌کند. این باندها با محیط‌های هماهنگی $Ti-O$ که معمولاً در ساختارهای اکسید تیتانیوم مشاهده می‌شوند مطابقت دارند.

طیف، ارتعاشات کششی مشخص مربوط به گروه‌های $N-H$ نیز مشاهده می‌شود که حضور چارچوب $g-C_3N_4$ و جزء آمین‌دار $MIL-125(Ti)$ را نشان می‌دهد. پیک‌های واقع در $3905/02$ و $3887/66$ عکس سانتی‌متر به ترتیب به مدهای کششی نامتقارن و متقارن $N-H$ در ساختار کربن نیتريد گرافیتی نسبت داده می‌شوند. همچنین باند جذبی قوی در $3423/76$ عکس سانتی‌متر نشان‌دهنده حضور گروه‌های آزاد $N-H$ است که می‌تواند از گروه‌های آمینی انتهایی در $g-C_3N_4$ و همچنین لیگاندهای عاملی NH_2 در چارچوب $MIL-125(Ti)$ منشأ بگیرند. علاوه بر این، پیک‌های $3182/65$ و $3274/27$ عکس سانتی‌متر به ارتعاشات کششی $N-H$ درگیر در شبکه‌های پیوند هیدروژنی مربوط می‌شوند. پیک $1650/16$ عکس سانتی‌متر به ارتعاش کششی $C=N$



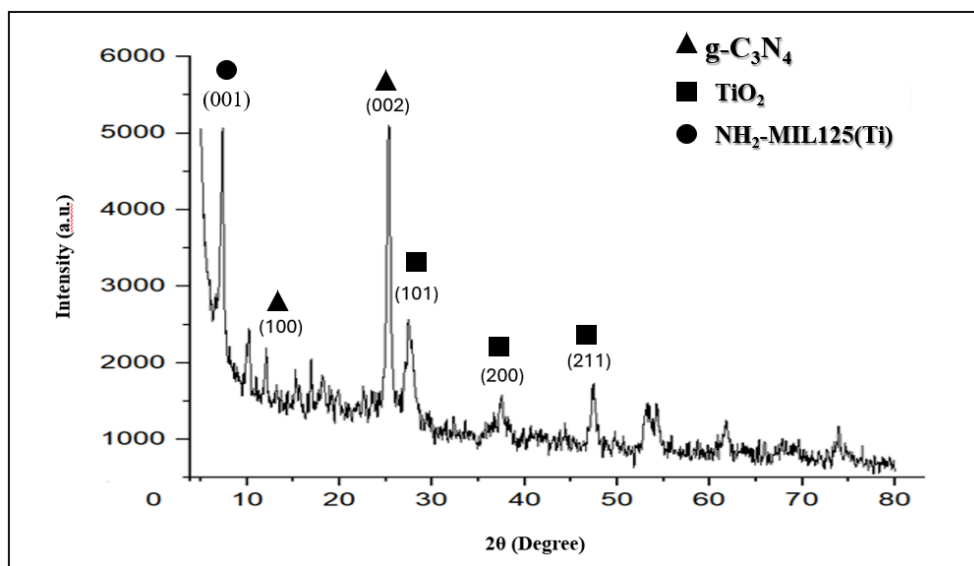
شکل ۲. طیف FTIR فتوکاتالیست $g-C_3N_4/NH_2-MIL125(Ti)/TiO_2$

$g-C_3N_4$ مربوط است که نشان‌دهنده فاصله بین‌لایه‌ای صفحات گرافیتی و حفظ ساختار لایه‌ای $g-C_3N_4$ در نانوکامپوزیت می‌باشد. علاوه بر این، چندین پیک مشخصه فاز TiO_2 در الگوی XRD مشاهده می‌شود که شامل پیک‌های $25/3^\circ$ ، $37/8^\circ$ ، $37/8^\circ$ و $48/1^\circ$ است. این بازتاب‌ها حضور فاز آناتاز با کریستالینیتی مناسب را تأیید می‌کنند و عدم مشاهده پیک مشخصه فاز روتیل در

الگوی XRD نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/NH_2-MIL-125(Ti)/TiO_2$ در شکل ۳ نشان داده شده است. در ناحیه زاویه کم، پیک مشخصی مشاهده می‌شود که به بازتابه (۱۰۰) ساختار $g-C_3N_4$ نسبت داده می‌شود و بیانگر نظم درون‌صفحه‌ای واحدهای تری‌آزین و حفظ ساختار لایه‌ای این ماده در کامپوزیت است. پیک با شدت متوسط در حدود ۱۲ دوتتا به بازتابه (۰۰۲)

نانوکریستالی تشکیل شده، در حالی که $g-C_3N_4$ ساختار لایه‌ای نسبتاً منظم خود را حفظ کرده است. حضور همزمان پیک‌های مشخصه هر سه جزء نشان‌دهنده تشکیل موفق نانوکامپوزیت سه‌جزئی است. همچنین اندازه بلورک های ساختاری $g-C_3N_4/NH_2-MIL-125(Ti)/TiO_2$ در حدود ۴۷ انگستروم تعیین شد.

۲۷/۴ نیز نشان‌دهنده خلوص فاز آناز است. همچنین پیک‌های ضعیف‌تری در محدوده ۱۵-۱۰ و ۳۰-۲۰ مشاهده می‌شود که به بازتابه‌های چارچوب $NH_2-MIL-125(Ti)$ نسبت داده می‌شوند. شدت کمتر این پیک‌ها به ماهیت هیبریدی MOF و پراکندگی آن در ماتریس کامپوزیت مربوط می‌شود. تحلیل پهنای پیک‌ها با استفاده از معادله شرر نشان می‌دهد که TiO_2 به صورت

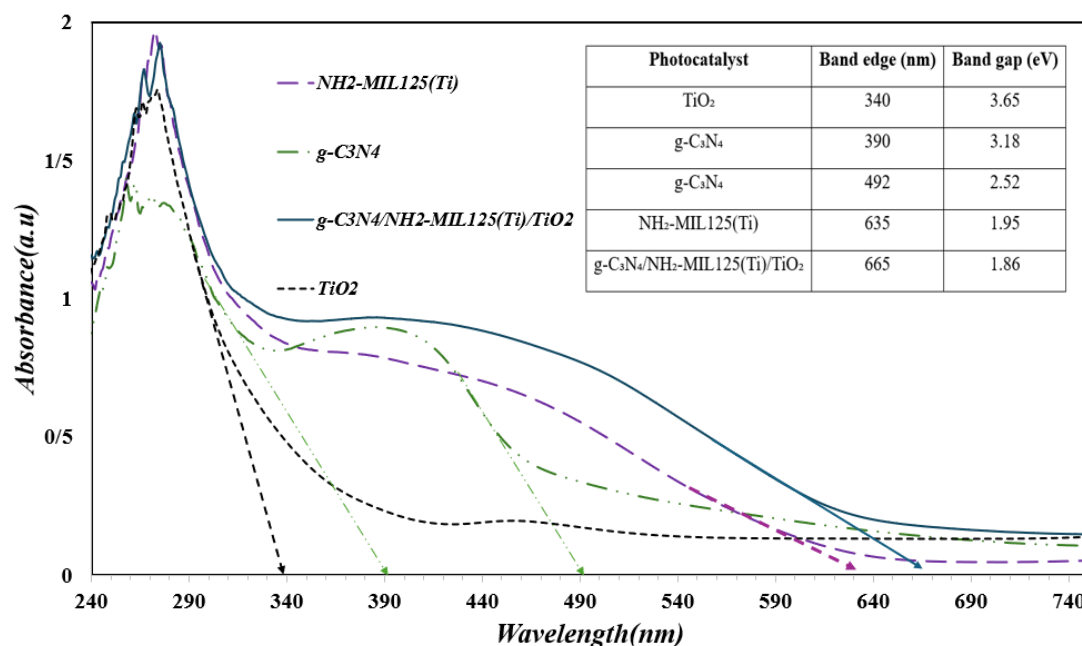


شکل ۳. الگوی پراش پرتوی ایکس فتوکاتالیست $g-C_3N_4/NH_2-MIL125(Ti)/TiO_2$

۳۴۰، ۳۹۰، ۴۹۲، ۶۳۵ و ۶۶۵ نانومتر قرار دارد. شایان ذکر است که $g-C_3N_4$ دو لبه جذب متمایز نشان می‌دهد. انرژی پهنای نواری به ترتیب ۳/۶۵ الکترون ولت برای TiO_2 ، ۳/۱۸ و ۲/۵۲ الکترون ولت برای $g-C_3N_4$ ، ۱/۹۵ الکترون ولت برای $NH_2-MIL125(Ti)$ و ۱/۸۶ الکترون ولت برای نانوکامپوزیت سه‌جزئی است. نتایج نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/NH_2-MIL125(Ti)/TiO_2$ دارای بیشترین انتقال لبه جذب به سمت طول موج‌های بلندتر و کمترین پهنای نواری است که بیانگر افزایش توان جذب نور مرئی می‌باشد.

UV-Vis DRS

طیف جذب UV-Vis ساختارهای $g-C_3N_4$ ، $NH_2-MIL125(Ti)$ و TiO_2 و نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/NH_2-MIL125(Ti)/TiO_2$ در شکل ۴ ارائه شده است. تمامی نمونه‌ها جذب نوری در ناحیه UV-C دارند. علاوه بر آن در محدوده UV-A و نور مرئی نیز جذب مشاهده می‌شود. لبه جذب برای $g-C_3N_4$ ، TiO_2 ، $NH_2-MIL125(Ti)$ و نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/NH_2-MIL125(Ti)/TiO_2$ به ترتیب در حدود

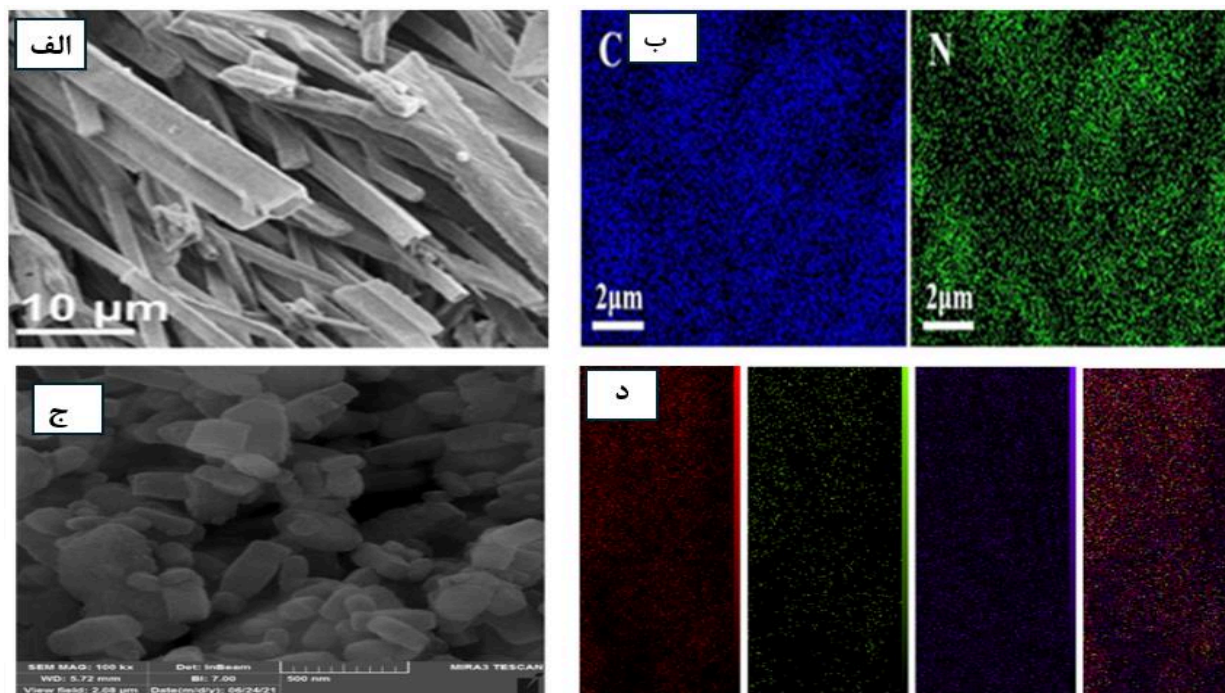


شکل ۴. آنالیز طیف UV-Vis $g-C_3N_4/NH_2-MIL125(Ti)/TiO_2$ ، $g-C_3N_4$ ، $NH_2-MIL125(Ti)$ ، TiO_2

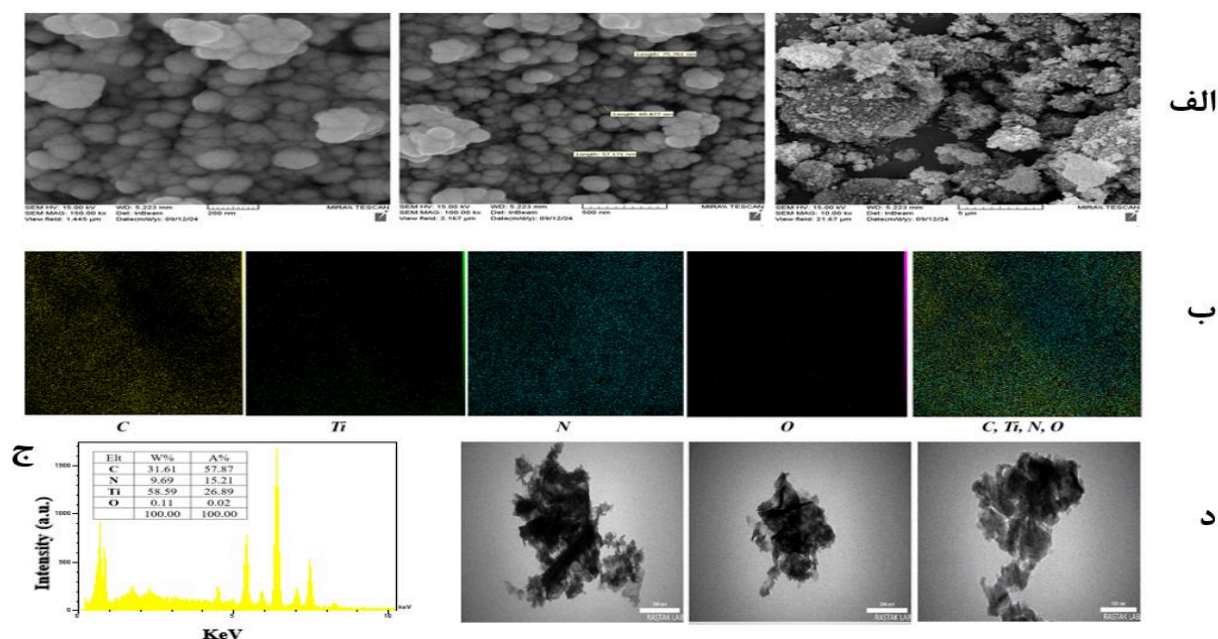
در نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/NH_2-MIL-125(Ti)/TiO_2$ (شکل ۶ الف) نشان می‌دهد که ذرات TiO_2 به صورت یکنواخت روی بستر ترکیبی توزیع شده‌اند. نقشه‌برداری EDX (شکل ۶ ب) توزیع یکنواخت عناصر Ti ، N ، C و O را در کل ساختار نشان می‌دهد. طیف EDX (شکل ۶ ج) ترکیب عنصری شامل C (۳۱/۶۱ درصد وزنی)، N (۹/۶۹ درصد وزنی)، Ti (۵۷/۲۸ درصد وزنی) و O (۱/۳ درصد وزنی) را گزارش می‌کند. تصاویر TEM (شکل ۶ د) وجود مرزهای مشخص بین فازها را نشان می‌دهد که بیانگر تشکیل ساختار ناهمگون در کامپوزیت سه جزئی است.

آنالیز مورفولوژی

تصاویر FESEM مربوط به $g-C_3N_4$ (شکل ۵ الف) ساختار ورقه‌ای و لایه‌ای دوبعدی را نشان می‌دهد که به صورت ورقه‌هایی با ضخامت نانومتر تشکیل شده است. نقشه‌برداری EDX (شکل ۵ ب) توزیع یکنواخت عناصر C و N را در کل ساختار تأیید می‌کند. تصاویر FESEM $NH_2-MIL-125(Ti)$ (شکل ۵ ج) ذرات بلوری با اندازه ۲۰۰-۵۰۰ نانومتر و اشکالی از مکعبی تا هشت‌وجهی را نشان می‌دهد. نقشه‌برداری EDX (شکل ۵ د) توزیع همگن عناصر Ti ، C و O را در چارچوب MOF تأیید می‌کند.



شکل ۵. الف) تصویر FESEM ساختار g-C₃N₄، ب) نقشه‌برداری عنصری EDS ساختار g-C₃N₄، ج) تصویر FESEM ساختار NH₂-MIL125(Ti)، د) نقشه‌برداری عنصری EDS ساختار NH₂-MIL125(Ti)



شکل ۶. الف) تصویر FESEM، ب) EDS، ج) نقشه‌برداری و د) TEM فتوکاتالیست g-C₃N₄/NH₂-MIL125(Ti)/TiO₂

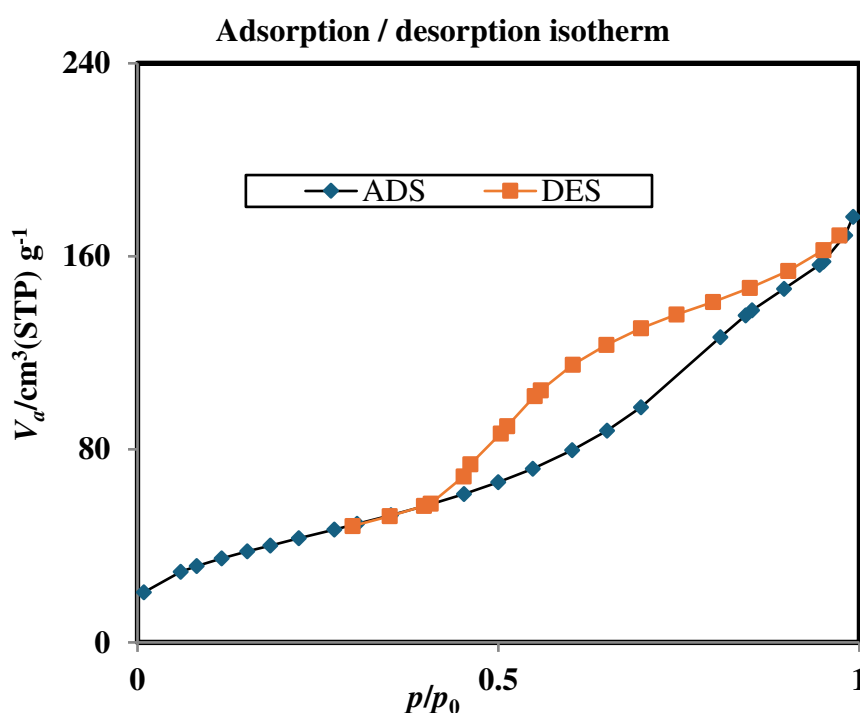
آنالیز BET

نتایج آنالیز BET، ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفرات (BJH) نانوکامپوزیت

جدول ۲ ارائه شده است.

نشان‌دهنده وجود ترکیبی از ریزحفرات و مزوحفرات است. بر اساس مدل لانگمویر، حجم تک‌لایه ۳۱/۴۹ سانتی-مترمکعب بر گرم و سطح ویژه ۱۳۶/۷ سانتی-مترمربع بر گرم محاسبه شد. نتایج t-Plot سطح ویژه ریزحفرات را ۱۲۸/۹ سانتی-مترمربع بر گرم نشان داد. همچنین آنالیز BJH حجم مزوحفرات ۰/۲۷۲۶ سانتی-مترمکعب بر گرم، شعاع غالب حفره ۱/۸۵ نانومتر و سطح مرتبط ۱۷۰/۸۶ سانتی-مترمربع بر گرم را گزارش کرد.

ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن با افزایش فشار نسبی افزایش یافته و در هنگام کاهش فشار، فرآیند واجذب مشاهده می‌شود. شکل ایزوترم مطابق نوع IV با حلقه هیستریزس H3 است که به تراکم مؤئینه در حفرات و ساختارهای ورقه‌ای با حفرات شکاف‌مانند نسبت داده می‌شود. آنالیز BET سطح ویژه ۱۵۱/۵۱ مترمربع بر گرم و حجم میکرو حفرات و نانوحفرات ۳۴/۸۱ سانتی-مترمکعب بر گرم را نشان داد. حجم کل حفرات ۰/۲۷۱۷ سانتی-مترمکعب بر گرم و قطر متوسط حفرات ۷/۱۷ نانومتر است که



شکل ۷. ایزوترم جذب و واجذب g-C3N4/NH2-MIL125(Ti)/TiO2

جدول ۲. نتایج آنالیز ایزوترم g-C3N4/NH2-MIL125(Ti)/TiO2

BET		
واحد	مقدار	پارامترها
سانتی مترمکعب بر گرم	۳۴/۸۱	حجم
مترمربع بر گرم	۱۵۱/۵۱	مساحت سطحی
-	۶۹/۴۳	C
سانتی مترمکعب بر گرم	۰/۲۷	حجم خلل و فرج کل (P/P0=0.99)

۷/۱۷	میانگین قطر خلل و فرج	نانومتر
لانگمویر		
۳۱/۴۹	حجم	سانتی مترمکعب بر گرم
۱۳۶/۷	مساحت سطحی	مترمربع بر گرم
۲/۶۴	B	
t plot		
۱۲۸/۹	مساحت سطحی	مترمربع بر گرم
BJH plot		
۰/۲۷۲	حجم	سانتی مترمکعب بر گرم
۱/۸۵	شعاع حفره متناظر با قله توزیع اندازه حفرات بر اساس مساحت	نانومتر
۱۷۰/۸۶	مساحت سطحی	مترمربع بر گرم

همچنین مقدار پایین ضریب تغییرات ($CV < 10\%$) دقت و قابلیت اعتماد داده‌های آزمایشگاهی را تأیید می‌کند. معادله چندجمله‌ای مدل برای پیش‌بینی درصد تخریب میکروپلاستیک پلی‌اتیلن بر اساس فاکتورهای کدگذاری شده به صورت رابطه ۱۱ به دست آمد.

$$\begin{aligned} \text{PEMP degradation (\%)} = & 90.73 + 0.15A + \\ & 2.7B + 4.09C + 3.48D - 4.06E - 0.39AB + \\ & 1.8AC + 0.68AD - 0.97AE + 0.79BC + \\ & 1.45BD - 0.68BE + 1.59CD - 1.8CE - 0.22DE \\ & - 7A^2 - 1.37B^2 - 2.7C^2 - 2.2D^2 - 2.7E^2 \end{aligned}$$

بهینه‌سازی مدل با استفاده از تابع مطلوبیت انجام شد. بر اساس نتایج مدل، راندمان تئوری حذف ۹۸/۹ درصد پیش‌بینی شد. آزمایش‌های تأییدی نشان دادند که تحت شرایط pH برابر ۶/۱۶، دوز نانوکاتالیست ۰/۴۴ میلی گرم بر لیتر، غلظت ازن ۳/۵ میلی گرم در دقیقه، زمان واکنش ۵۲ دقیقه و غلظت اولیه میکروپلاستیک ۱۰ عدد در میلی لیتر راندمان حذف ۹۷/۴ درصد حاصل شد که با مقدار پیش‌بینی شده مدل تطابق خوبی دارد.

فرآیند ازناسیون فتوکاتالیستی

آنالیز آماری

طبق نتایج طراحی آزمایش تخریب میکروپلاستیک پلی‌اتیلن، مدل درجه دوم با p-value بسیار معنی‌دار (< 0.0001) و lack-of-fit غیر معنی‌دار (0.36) به عنوان مناسب‌ترین مدل انتخاب شد. همچنین مقادیر $R^2 = 0.99$ ، Adjusted $R^2 = 0.98$ و $Predicted R^2 = 0.97$ نشان‌دهنده برازش بسیار مناسب مدل و توانایی پیش‌بینی بالا بودند. آنالیز واریانس (ANOVA) (جدول ۳) نشان داد که مدل دارای F-value برابر با ۱۷۷/۵۸ و p-value کمتر از ۰/۰۰۰۱ است که بیانگر معنی‌داری آماری بالا می‌باشد. تمامی اثرات خطی اثر معنی‌داری بر تخریب میکروپلاستیک پلی‌اتیلن نشان دادند. همچنین تمامی ترم‌های درجه دوم معنی‌دار بودند که وجود رفتار غیرخطی در سیستم را نشان می‌دهد. اکثر اثرات متقابل دو عاملی نیز اثر معنی‌داری بر پاسخ داشتند. آزمون lack-of-fit مقدار $F = 1.35$ و $p = 0.36$ غیر معنی‌دار بوده و بیانگر انطباق مناسب مدل با داده‌های تجربی است.

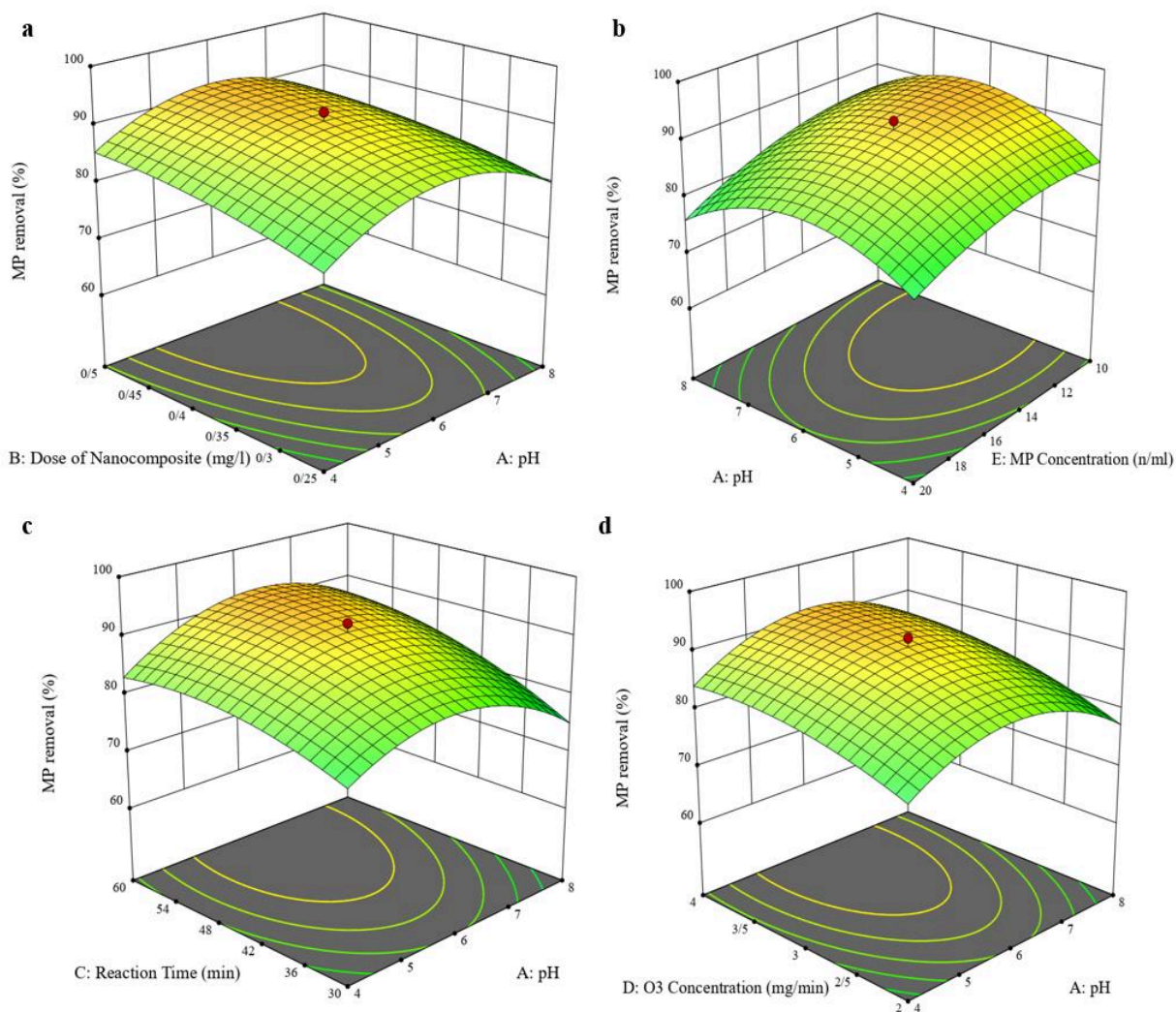
جدول ۳. نتایج آنالیز ANOVA مدل فرایند ازناسیون فتوکاتالستی

منبع	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مربعات	مقدار F	مقدار p	
مدل	۴۸۷۰/۰۵	۲۰	۲۴۳/۵	۱۷۷/۵۸	<۰/۰۰۰۱	معنادار
A- pH	۰/۹۹۲۳	۱	۰/۹۹۲۳	۰/۷۲۳۶	۰/۰۰۱۹	
B- دوز کاتالست	۳۰۷/۴۷	۱	۳۰۷/۴۷	۲۲۴/۲۳	<۰/۰۰۰۱	
C- زمان واکنش	۶۶۹/۹۴	۱	۶۶۹/۹۴	۴۸۸/۵۷	<۰/۰۰۰۱	
D- غلظت گاز ازن	۴۸۵/۱۱	۱	۴۸۵/۱۱	۳۵۳/۷۸	<۰/۰۰۰۱	
E- غلظت میکروپلاستیک	۶۶۱/۷۸	۱	۶۶۱/۷۸	۴۸۲/۶۲	<۰/۰۰۰۱	
AB	۵/۰۴	۱	۵/۰۴	۳/۶۸	۰/۰۴۵۱	
AC	۱۱۲/۸۸	۱	۱۱۲/۸۸	۸۲/۳۲	<۰/۰۰۰۱	
AD	۱۴/۹۹	۱	۱۴/۹۹	۱۰/۹۳	۰/۰۰۲۵	
AE	۳۰/۶۲	۱	۳۰/۶۲	۲۲/۳۳	<۰/۰۰۰۱	
BC	۲۰/۳۲	۱	۲۰/۳۲	۱۴/۸۲	۰/۰۰۰۶	
BD	۶۷/۵۷	۱	۶۷/۵۷	۴۹/۲۸	<۰/۰۰۰۱	
BE	۱۴/۹۹	۱	۱۴/۹۹	۱۰/۹۳	۰/۰۰۲۵	
CD	۸۰/۹۶	۱	۸۰/۹۶	۵۹/۰۴	<۰/۰۰۰۱	
CE	۱۱۲/۱۳	۱	۱۱۲/۱۳	۸۱/۷۷	<۰/۰۰۰۱	
DE	۱/۶۷	۱	۱/۶۷	۱/۲۱	۰/۰۲۹۵	
A ²	۱۵۶۸/۲۸	۱	۱۵۶۸/۲۸	۱۱۴۳/۷	<۰/۰۰۰۱	
B ²	۶۰/۵۶	۱	۶۰/۵۶	۴۴/۱۶	<۰/۰۰۰۱	
C ²	۲۴۲/۱۱	۱	۲۴۲/۱۱	۱۷۶/۵۶	<۰/۰۰۰۱	
D ²	۱۶۳/۹	۱	۱۶۳/۹	۱۱۹/۵۲	<۰/۰۰۰۱	
E ²	۲۴۸/۷۶	۱	۲۴۸/۷۶	۱۸۱/۴۱	<۰/۰۰۰۱	
باقیمانده	۳۹/۷۷	۲۹	۱/۳۷			
عدم برازش	۳۲/۱۷	۲۲	۱/۴۶	۱/۳۵	۰/۳۶۰۸	غیرمعنادار
خطای خالص	۷/۶	۷	۱/۰۹			
مجموع کل	۴۹۰۹/۸۱	۴۹				

تاثیر متغیرها بر کارایی فرایند ازناسیون فتوکاتالیستی

برای بررسی اثر متغیرها و برهم‌کنش آن‌ها، نمودارهای سه‌بعدی سطح پاسخ بر اساس مدل چندجمله‌ای توسعه‌یافته ترسیم شدند (شکل ۸). این نمودارها تغییرات راندمان تخریب میکروپلاستیک پلی‌اتیلن را به عنوان تابعی از pH اولیه، دوز فتوکاتالیست، غلظت اولیه میکروپلاستیک پلی‌اتیلن، غلظت گاز ازن و زمان واکنش نشان می‌دهند. نتایج نشان دادند که pH رفتار غیرخطی در راندمان فرآیند دارد، به‌طوری‌که بیشترین کارایی در pH نزدیک به خنثی تا کمی اسیدی (۶~) حاصل شد، در حالی‌که در pH‌های اسیدی‌تر یا قلیایی‌تر راندمان کاهش یافت. در مقابل، دوز

نانوکامپوزیت اثر مثبتی بر راندمان فرآیند نشان داد و افزایش مقدار کاتالیست تا حد بهینه ۰/۴۴ میلی گرم در لیتر باعث افزایش تخریب میکروپلاستیک شد. همچنین با افزایش غلظت اولیه میکروپلاستیک راندمان فرآیند کاهش یافت و بیشترین کارایی در غلظت ۱۰ عدد در میلی لیتر مشاهده شد. زمان واکنش نیز تأثیر افزایشی بر راندمان فرآیند داشت، به‌طوری‌که افزایش زمان تا حدود ۵۲ دقیقه موجب بهبود تخریب شد، اگرچه شیب افزایش راندمان در زمان‌های اولیه بیشتر بود. علاوه بر این، افزایش غلظت گاز ازن در محدوده بررسی شده موجب افزایش راندمان تخریب شد و بیشترین کارایی در ۳/۵ میلی گرم بر دقیقه مشاهده گردید.

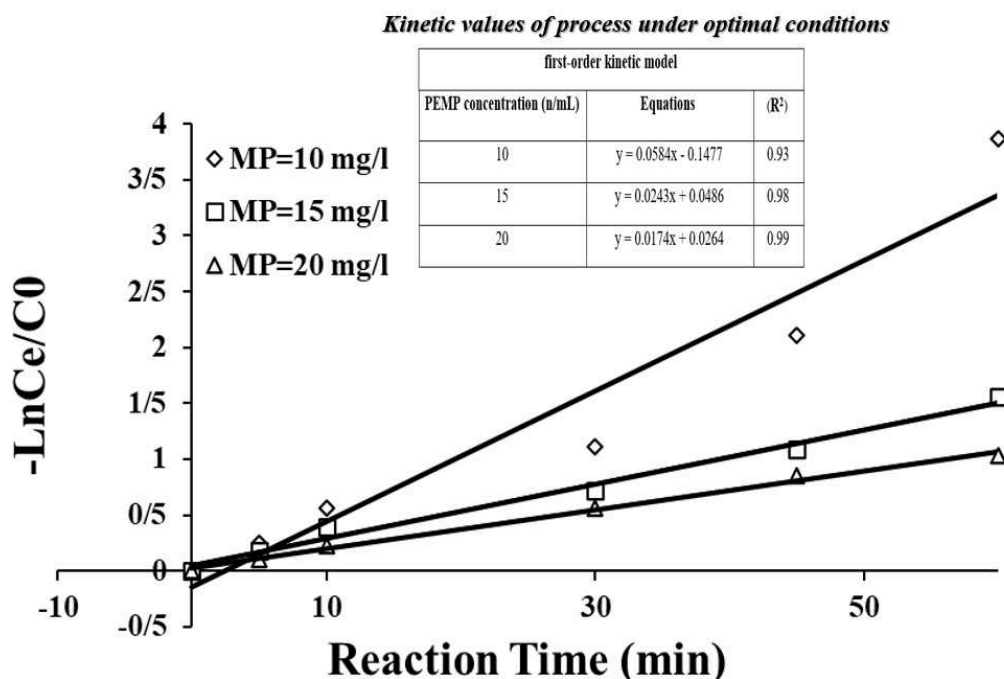


شکل ۸. تصاویر سه بعدی تخریب میکروپلاستیک پلی اتیلن

اولیه میکروپلاستیک کاهش یافت. بیشترین سرعت واکنش در غلظت اولیه ۱۰ عدد در میلی لیتر مشاهده شد که نشان‌دهنده کارایی بالاتر فرآیند در غلظت‌های پایین آلاینده است. با افزایش غلظت اولیه میکروپلاستیک، مقدار ثابت سرعت و در نتیجه راندمان تخریب به تدریج کاهش یافت.

سینتیک واکنش

در شرایط بهینه عملیاتی، تخریب میکروپلاستیک پلی اتیلن از مدل سینتیکی شبه مرتبه اول پیروی کرد (شکل ۹). بر اساس این مدل، ثابت سرعت ظاهری، با افزایش غلظت



شکل ۹. سینتیک درجه اول در شرایط بهینه فرآیند از ناسیون فتوکاتالیستی

دادند. بیشترین کارایی مربوط به فرآیند از ناسیون فتوکاتالیستی بود که بیش از ۹۷/۴ درصد حذف میکروپلاستیک را حذف نمود. بر اساس رابطه ۸، ضریب هم‌افزایی برابر ۱/۳۹ محاسبه شد که بیانگر اثر هم‌افزایی قابل توجه است.

همچنین در شرایط بهینه، میزان حذف میکروپلاستیک، COD و TOC به ترتیب ۹۷/۴، ۷۷/۲ و ۶۴/۲ درصد به دست آمد. همچنین مشاهده شد که با افزایش زمان واکنش، حذف COD و TOC نیز افزایش می‌یابد.

پایداری و قابلیت استفاده مجدد نانوکامپوزیت فتوکاتالیستی در شش چرخه متوالی مورد بررسی قرار گرفت. کارایی حذف میکروپلاستیک از ۹۷/۴ درصد در

اثر هم‌افزایی، حذف COD و TOC و استفاده

مجدد فتوکاتالیست

مقایسه عملکرد فرایندهای منفرد، دوتایی و ترکیبی فرآیند از ناسیون فتوکاتالیستی در تخریب میکروپلاستیک پلی اتیلن تحت شرایط بهینه تفاوت قابل توجهی در کارایی آن‌ها نشان داد. فرایندهای منفرد شامل ازن زنی ساده (۵۳ درصد)، فوتولیز (UV-C = ۳۲ درصد، UV-A = ۱۱ درصد و نور مرئی = ۷ درصد) و جذب سطحی (۶ درصد) کارایی محدودی در حذف میکروپلاستیک داشتند. در مقابل، فرایندهای دوتایی نظیر ازن زنی کاتالیستی (۶۶ درصد)، فتوکاتالیست (۵۸ درصد) و ازن-UV (۶۴ درصد) بهبود قابل ملاحظه‌ای در راندمان تخریب نشان

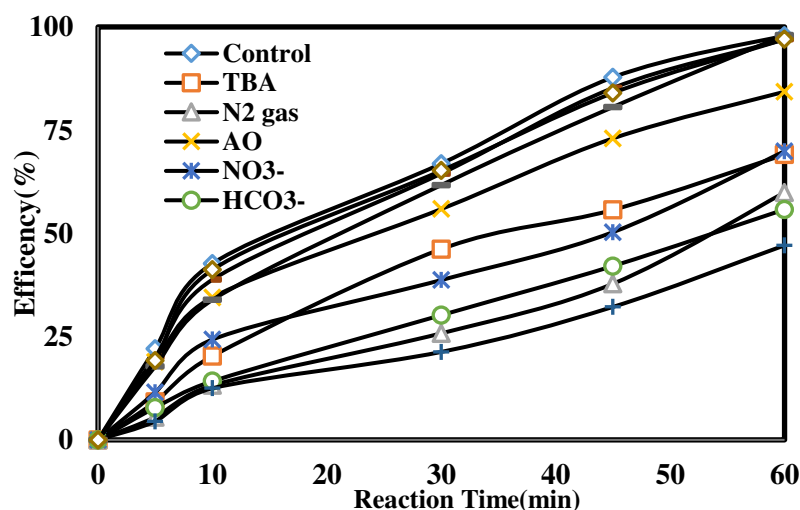
چرخه اول به ۸۸/۱ درصد در چرخه ششم کاهش یافت که نشان‌دهنده کاهش نسبتاً محدود ۹/۳ درصدی است.

اثر رباینده های رادیکال

تأثیر حضور یون‌های مختلف بر کارایی فرایند ازناسیون فتوکاتالیستی در شکل ۱۰ نشان داده شده است. افزودن یون‌های نیترات، بی‌کربنات و کلرید با غلظت‌های ۰/۱ میلی مولار موجب کاهش راندمان فرآیند شد. در مقابل، حضور سولفات با همین غلظت تأثیر محسوسی بر عملکرد فرآیند نداشت. یون‌های تک‌ظرفیتی سدیم و پتاسیم تأثیری بر راندمان فرآیند ندارند، در حالی که حضور یون‌های

دو‌ظرفیتی می‌نیزیم و کلسیم موجب افزایش کارایی حذف شد.

برای شناسایی گونه‌های فعال اکسیدکننده، آزمون‌های اسکاونجر انجام شد. در این آزمایش‌ها، اسید اگزالیک (OA) به‌عنوان عامل مهارکننده برای سوپراکسید و جفت الکترون-حفره، تری‌بوتیل الکل برای اکسیژن نوزاد و رادیکال هیدروکسیل و گاز نیتروژن به‌عنوان مهارکننده کلی گونه‌های فعال اکسیژن استفاده شد. نتایج نشان داد که در حضور OA کاهش اندکی در راندمان تخریب مشاهده شد، در حالی که استفاده از TBA کاهش قابل توجه‌تری ایجاد کرد. بیشترین افت راندمان در حضور گاز نیتروژن مشاهده شد. درصد مهار واکنش برای OA، TBA و N_2 به ترتیب ۱۲/۴، ۲۷/۸ و ۳۸/۱ درصد محاسبه شد.



شکل ۱۰. تأثیر یون ها و رباینده های رادیکال بر کارایی فرایند ازناسیون فتوکاتالیستی در حذف میکروپلاستیک پلی اتیلن

بحث

نتایج حاصل از آنالیز FTIR بیانگر تشکیل موفق نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/NH_2-MIL-125(Ti)/TiO_2$ و حفظ ساختار هر یک از اجزای تشکیل‌دهنده آن است. حضور هم‌زمان باندهای مشخصه مربوط به $g-C_3N_4$ ، چارچوب $NH_2-MIL-125(Ti)$ و TiO_2 نشان می‌دهد که فرآیند سنتز موجب تخریب ساختارهای اصلی این مواد نشده است. علاوه بر این، مشاهده باندهای مربوط به N-H

درگیر در پیوندهای هیدروژنی بیانگر وجود برهم‌کنش‌های بین‌سطحی میان اجزای مختلف نانوکامپوزیت است. باندهای کششی Ti-O مشاهده‌شده در ناحیه فرکانسی پایین نیز حضور ساختارهای حاوی تیتانیوم را در نانوکامپوزیت تأیید می‌کند. تغییرات جزئی در موقعیت این باندها نسبت به TiO_2 خالص می‌تواند نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای بین‌سطحی مانند Ti-O-Ti یا Ti-N در مرزهای

بین فازی باشد. چنین برهم کنش هایی می توانند انتقال بار میان اجزای نیمه رسانا را تسهیل کرده و در نهایت موجب بهبود عملکرد فتوکاتالیستی شوند. نتایج به دست آمده با مطالعات پیشین در زمینه نانوکامپوزیت های مشابه همخوانی دارد. برای مثال، لی و همکاران نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/NH_2-MIL-125(Ti)$ را به روش سونوشیمیایی سنتز و در طیف FTIR آن باندهایی در محدوده ۳۲۰۰-۳۴۰۰ عکس سانی متر مشاهده نمودند که به ارتعاشات کششی گروه های N-H آزاد و درگیر در پیوند هیدروژنی در ساختارهای $g-C_3N_4$ و $NH_2-MIL-125(Ti)$ نسبت داده شد. همچنین باندهایی در حدود ۱۶۰۰ عکس سانی متر مربوط به ارتعاشات کششی C=N در حلقه های تری آزین و باندهایی در حدود ۱۴۰۰ عکس سانی متر مربوط به ارتعاشات خمشی N-H گزارش شد که نشان دهنده حفظ ساختار $g-C_3N_4$ در نانوکامپوزیت بود.^{۲۴} یانگ و همکاران نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/TiO_2$ را از طریق ترمولیز $MIL-125(Ti)$ سنتز کردند. طیف FTIR این نانوکامپوزیت نیز باندهایی در حدود ۳۴۰۰ عکس سانی متر مربوط به ارتعاشات کششی N-H و حدود ۱۶۰۰ عکس سانی متر مربوط به ارتعاشات کششی C=N نشان داد که بیانگر ایجاد برهم کنش ها بین $g-C_3N_4$ و TiO_2 بود.^{۲۵} در مقایسه با این مطالعات، طیف FTIR نانوکامپوزیت $g-C_3N_4/NH_2-MIL-125(Ti)/TiO_2$ سنتز شده در این پژوهش نیز باندهای مشخصی در نواحی مربوط به ارتعاشات N-H و C=N نشان می دهد. این تطابق بیانگر سنتز موفق نانوکامپوزیت سه جزئی با حفظ ساختارهای اصلی اجزا و ایجاد برهم کنش های مؤثر بین آنها است؛ برهم کنش هایی که می توانند نقش مهمی در افزایش کارایی فتوکاتالیستی ماده سنتز شده ایفا کنند.

نتایج XRD نشان می دهد که ساختار بلوری $g-C_3N_4$ ، TiO_2 و $NH_2-MIL-125(Ti)$ در طی فرایند سنتز حفظ شده است. حضور پیک های مشخصه $g-C_3N_4$ در ناحیه

زاویه کم نشان دهنده پایداری ساختار لایه ای آن در کامپوزیت است، در حالی که پیک های شاخص آناتاز TiO_2 بیانگر تشکیل فاز بلوری فعال فتوکاتالیستی می باشند. عدم مشاهده فاز روتیل و حفظ پیک های مربوط به $NH_2-MIL-125(Ti)$ نیز نشان می دهد که چارچوب MOF بدون تخریب در ساختار نهایی حضور دارد. از سوی دیگر، تشکیل TiO_2 نانوکریستالی در کنار صفحات $g-C_3N_4$ می تواند موجب افزایش سطح تماس بین فازی و تسهیل انتقال بار شود.^{۲۷،۲۶،۱۵}

نتایج UV-Vis نشان می دهد که TiO_2 با گاف نواری ۳/۶۵ الکترون ولت عمدتاً در ناحیه فرابنفش فعال است که با محدوده ۳/۲ - ۳/۷ الکترون ولت گزارش شده برای TiO_2 آناتاز مطابقت دارد.^{۲۸،۲۹} در مقابل، $g-C_3N_4$ دو لبه جذب در ۳۹۰ و ۴۹۲ نانومتر نشان می دهد که ماهیت دوگانه پهنای نواری آن را تأیید می کند، پدیده ای که در مطالعات پیشین نیز گزارش شده و می تواند ناشی از نقص های ساختاری یا روش سنتز باشد.^{۳۰} $NH_2-MIL-125(Ti)$ با لبه جذب ۶۳۵ نانومتر (۱/۹۵ الکترون ولت) انتقال قابل توجهی به سمت نور مرئی نشان می دهد که با نتایج ژئو و همکاران همخوانی دارد.^{۳۱} در نانوکامپوزیت سه جزئی، لبه جذب به ۶۶۵ نانومتر (۱/۸۶ الکترون ولت) منتقل شده است که نشان دهنده اثر هم افزایی میان $g-C_3N_4$ و TiO_2 در چارچوب $NH_2-MIL-125(Ti)$ است. این انتقال به سمت طول موج های بلندتر باعث کاهش پهنای نواری و افزایش جذب نور مرئی شده و در نتیجه می تواند تولید جفت های الکترون-حفره را افزایش دهد. چنین رفتاری مشبیه نتایج صالح و همکاران در کامپوزیت $Cu/g-C_3N_4/TiO_2$ با لبه جذب حدود ۶۶۰ نانومتر گزارش شده است.^{۲۹}

ساختار ورقه ای $g-C_3N_4$ مشاهده شده در تصاویر FESEM با مطالعات پیشین همخوانی دارد و نشان می دهد که روش سنتز مورد استفاده قادر به تولید نانوشیت هایی با سطح ویژه بالا است.^{۳۲} چنین ساختاری با

کاهش مقاومت انتشار حامل‌های بار و افزایش محل‌های فعال سطحی می‌تواند عملکرد فتوکاتالیستی را بهبود دهد، همان‌گونه که در مطالعات لیو و همکاران نیز گزارش شده است.^{۳۳} مورفولوژی بلوری $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ با اشکال مکعبی تا هشت‌وجهی و اندازه یکنواخت، نشان‌دهنده تشکیل موفق چارچوب MOF با کریستالی بالا است. این نوع مورفولوژی در مطالعات لیو و همکاران نیز برای $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ گزارش شده و با افزایش سطح ویژه و فعالیت کاتالیستی مرتبط دانسته شده است.^{۳۴} در نانوکامپوزیت نهایی، توزیع یکنواخت ذرات TiO_2 بر روی بستر $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ نشان‌دهنده سنتز موفق ساختار سه‌جزئی است. حضور همزمان عناصر C, N, Ti و O در نقشه‌برداری عنصری و طیف EDX تشکیل کامپوزیت را تأیید می‌کند. علاوه بر این، وجود مرزهای فازی در تصاویر TEM بیانگر ایجاد پیوند ناهمگون مؤثر میان اجزا است. چنین ساختاری می‌تواند مسیرهای متعددی برای انتقال الکترون ایجاد و جدایش مؤثر جفت‌های الکترون-حفره را تسهیل کند؛ عاملی که نقش مهمی در افزایش کارایی فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت دارد.

ایزوترم نوع IV همراه با هیستریزس H_3 نشان‌دهنده حضور ساختارهای لایه‌ای و تجمع صفحات با حفرات شکاف‌مانند است که با مورفولوژی ورقه‌ای $\text{g-C}_3\text{N}_4$ و ساختار کامپوزیتی مشاهده‌شده در تصاویر FESEM مطابقت دارد. چنین ساختاری معمولاً با پخش مؤثر مولکول‌ها و تسهیل دسترسی به محل‌های فعال در سیستم‌های فتوکاتالیستی مرتبط است. سطح ویژه برای نانوکامپوزیت به‌طور قابل توجهی بیشتر از نیمه‌رساناهای خالص است، اما نسبت به $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$ خالص کمتر می‌باشد. این کاهش سطح ویژه احتمالاً ناشی از تشکیل ناهمگون و پوشش بخشی از منافذ MOF توسط TiO_2 و صفحات $\text{g-C}_3\text{N}_4$ است. با این حال، این یکپارچه‌سازی ساختاری منجر به ایجاد توزیع متعادل

ریزحفرات و مزوحفرات شده است. وجود همزمان ریزحفرات و مزوحفرات نقش مهمی در عملکرد فتوکاتالیستی ایفا می‌کند؛ به‌طوری‌که ریزحفرات ظرفیت جذب بالاتری برای آلاینده‌ها فراهم می‌کنند، در حالی‌که مزوحفرات انتقال جرم و نفوذ مولکول‌ها به محل‌های فعال را تسهیل می‌کنند. بنابراین، ساختار متخلخل این نانوکامپوزیت می‌تواند تماس بین آلاینده‌ها، گونه‌های فعال اکسیژن و سایت‌های فتوکاتالیستی را افزایش دهد.

در سیستم ازناسیون فتوکاتالیستی، سه مکانیسم اصلی شامل جذب آلاینده بر سطح کاتالیست، واکنش‌های فتوکاتالیستی و اکسیداسیون ناشی از ازن به‌طور همزمان رخ می‌دهند. pH می‌تواند هم بر سرعت تجزیه ازن در محلول و هم بر ویژگی‌های سطحی کاتالیست تأثیر بگذارد.^۸ در این مطالعه، بیشترین راندمان در pH حدود ۶ مشاهده شد که نزدیک به نقطه بار صفر ($\text{pH}_{\text{zpc}} \approx 6/8$) کاتالیست است. در این شرایط، سطح کاتالیست دارای بار مثبت و سطح میکروپلاستیک دارای بار منفی است، که منجر به جذب الکترواستاتیکی قوی و افزایش تماس بین آلاینده و سایت‌های فعال می‌شود. از آنجا که جفت‌های الکترون-حفره عمر کوتاهی دارند، جذب آلاینده بر سطح کاتالیست موجب می‌شود واکنش تخریب سریع‌تر از مولکول‌های موجود در فاز محلول انجام شود.^{۳۵,۳۶} در pHهای بسیار قلیایی، هر دو سطح کاتالیست و میکروپلاستیک دارای بار منفی می‌شوند و دافعه الکترواستاتیکی مانع جذب مؤثر می‌گردد. علاوه بر این، تولید بیش از حد رادیکال‌های هیدروکسیل می‌تواند منجر به واکنش‌های جانبی و کاهش راندمان شود. در مقابل، در شرایط بسیار اسیدی نیز هر دو سطح بار مثبت پیدا می‌کنند و احتمال جذب کاهش می‌یابد و حتی ممکن است به ناپایداری ساختاری فتوکاتالیست منجر شود.^{۳۷} مطالعات پیشین نیز نشان داده‌اند که pH از طریق کنترل بار سطحی فتوکاتالیست، سرعت تجزیه ازن و تولید گونه‌های فعال اکسیژن نقش تعیین‌کننده‌ای در تخریب میکروپلاستیک‌ها دارد.^{۳۸, ۳۹}

افزایش دوز نانوکامپوزیت تا مقدار بهینه ۰/۴۴ میلی گرم در لیتر موجب افزایش راندمان تخریب میکروپلاستیک شد. این افزایش عمدتاً به دلیل افزایش تعداد محل‌های فعال کاتالیستی و تولید بیشتر گونه‌های اکسیدکننده نظیر رادیکال هیدروکسیل است.^{۴۰} با این حال، در غلظت‌های بالاتر از مقدار بهینه، راندمان فرآیند ثلثت‌مانده یا کاهش یافت. این کاهش می‌تواند ناشی از پراکندگی و جذب نور توسط ذرات کاتالیست و در نتیجه کاهش نفوذ نور به درون راکتور باشد. علاوه بر این، غلظت‌های بالای کاتالیست می‌تواند منجر به بازترکیب رادیکال‌ها یا تجمع ذرات شود که باعث کاهش سطح فعال مؤثر و در نهایت افت کارایی فرآیند می‌شود. بنابراین، تعیین دوز بهینه کاتالیست برای ایجاد تعادل بین تولید رادیکال‌ها، جذب نور و سطح فعال ضروری است.^{۴۱،۴۲} در مطالعه‌ی جیا و همکاران مشخص شد که مقدار کاتالیست بر کارایی فرآیند فتوکاتالیستی از ناسیون در حذف آنیلین تأثیرگذار است و دوز بهینه ۰/۱ گرم در لیتر بیشترین بازده را ایجاد می‌کند.^{۴۳}

با افزایش غلظت اولیه میکروپلاستیک پلی اتیلن، راندمان حذف به طور قابل توجهی کاهش یافت. این رفتار نشان می‌دهد که ظرفیت فرآیند به نسبت مقدار آلاینده محدود است و با افزایش بار آلودگی، نسبت گونه‌های فعال، فوتون‌ها و سایت‌های فعال کاتالیستی به تعداد ذرات آلاینده کاهش می‌یابد.^{۴۴} در غلظت‌های بالاتر، رقابت میان ذرات میکروپلاستیک برای گونه‌های فعال افزایش می‌یابد و همچنین اشباع سطح کاتالیست سریع‌تر رخ می‌دهد. علاوه بر این، افزایش تعداد ذرات معلق باعث افزایش کدورت محلول و کاهش نفوذ نور شده و در نتیجه تولید جفت‌های الکترون-حفره کاهش می‌یابد. محدودیت‌های انتقال جرم و تجمع ذرات نیز می‌تواند تماس مؤثر بین رادیکال‌ها و سطح میکروپلاستیک را محدود کند.^{۴۵،۴۶} مطالعات متعدد نشان می‌دهد با افزایش غلظت اولیه آلاینده، کارایی حذف و ثابت سرعت ظاهری کاهش می‌یابد؛ همچنین در فوتوکاتالیست‌هایی مانند TiO_2 و $\text{g-C}_3\text{N}_4$ این کاهش به

دلیل اشباع سطح کاتالیست، کاهش نفوذ نور و محدودیت انتقال جرم رخ می‌دهد و pH نزدیک به نقطه بار صفر می‌تواند جذب و تخریب آلاینده را بهبود دهد.^{۴۳،۴۷،۴۸}

نتایج نشان داد که راندمان تخریب میکروپلاستیک پلی اتیلن به شدت به غلظت گاز ازن ورودی به محفظه واکنش وابسته است و بیشترین راندمان در ۳/۵ میلی گرم در دقیقه مشاهده شد. در این شرایط، تولید گونه‌های فعال اکسیژن به حداکثر می‌رسد و تخریب آلاینده به طور مؤثر انجام می‌شود.^{۴۹} با این حال، در غلظت‌های بالاتر از مقدار بهینه، احتمال بازترکیب رادیکال‌ها یا واکنش‌های جانبی افزایش می‌یابد که می‌تواند در دسترس بودن رادیکال‌های مؤثر برای اکسیداسیون آلاینده را کاهش دهد. بنابراین، حفظ تعادل مناسب میان دوز ازن، شدت نور و سطح کاتالیست برای دستیابی به عملکرد بهینه ضروری است.^۹ مطالعه‌ی لی و همکاران نشان داد که افزایش غلظت گاز ازن در فرآیند فتوکاتالیستی از ناسیون با نانوکاتالیست Bi_2WO_6 موجب افزایش قابل توجه حذف COD (تا حدود ۸۰ درصد) از طریق تولید مؤثر گونه‌های فعال اکسیژن می‌شود.^{۵۰}

زمان واکنش یکی از پارامترهای کلیدی در فرآیندهای تخریبی مانند از ناسیون فتوکاتالیستی است. افزایش زمان واکنش موجب افزایش راندمان تخریب شد و بیشترین راندمان در حدود ۵۲ دقیقه به دست آمد. این امر به دلیل افزایش تولید رادیکال‌های اکسیدکننده و افزایش زمان تماس بین آلاینده و کاتالیست است.^{۱۲} با این حال، پس از رسیدن به زمان بهینه، افزایش بیشتر زمان واکنش تأثیر قابل توجهی بر راندمان ندارد، زیرا مصرف گونه‌های فعال ممکن است سریع‌تر از تولید آن‌ها رخ دهد و در نتیجه نرخ تخریب به حالت شبه پایدار برسد.^{۵۱} مطالعه‌ی شینگار و همکاران نشان داد که در فرآیند ترکیبی اوزوناسیون فتوکاتالیسی-میکروبی با افزایش زمان واکنش تا ۶۰ دقیقه و غلظت یک گرم در لیتر ازن، حدود ۹۰ درصد تخریب رنگ در پساب نساجی حاصل می‌شود.^{۵۲}

در فرآیند ازناسیون فتوکاتالیستی، برهم‌کنش هم‌زمان ازن، تابش UV-A و نانوکامپوزیت $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)/TiO}_2$ منجر به تولید مقدار زیادی از گونه‌های فعال اکسیژن می‌شود. با تابش نور، در ساختار نیمه‌رسانای نانوکامپوزیت زوج‌های الکترون-حفره ایجاد می‌شوند. الکترون‌های نوار رسانش ضمن واکنش با اکسیژن محلول و مولکول‌های ازن، رادیکال‌های سوپراکسید و سایر گونه‌های فعال را تولید می‌کنند، در حالی که حفره‌های ایجاد شده با مولکول‌های آب و یون‌های هیدروکسید واکنش داده و رادیکال‌های هیدروکسیل را تشکیل می‌دهند. علاوه بر این، تجزیه ازن در حضور تابش و سطح کاتالیست نیز تولید رادیکال هیدروکسیل و اکسیژن منفرد را تسریع می‌کند. گونه‌های فعال تولیدشده ابتدا به نواحی آمورف سطح ذرات پلی‌اتیلن حمله کرده و با انتزاع اتم هیدروژن از زنجیره پلیمری، رادیکال‌های کربنی را تشکیل می‌دهند. سپس این رادیکال‌ها با اکسیژن واکنش داده و رادیکال‌های پراکسی و هیدروپراکسیدهای پلیمری ایجاد می‌شوند. تجزیه این ترکیبات موجب شکست زنجیره‌های پلیمری، کاهش وزن مولکولی و تشکیل ترکیبات اکسیژن‌دار مانند الکل‌ها، آلدهیدها، کتون‌ها و اسیدهای کربوکسیلیک می‌شود. در ادامه، این ترکیبات میانجی تحت حمله مجدد گونه‌های فعال قرار گرفته و به دی‌اکسید کربن، آب و یون‌های معدنی تبدیل می‌شوند. نتایج آزمون‌های اسکاونجر نیز این مکانیسم را تأیید می‌کند، به گونه‌ای که بیشترین کاهش راندمان در حضور گاز نیتروژن و سپس تری‌بوتیل‌الکل مشاهده شد که بیانگر نقش غالب رادیکال‌های هیدروکسیل و سایر گونه‌های فعال اکسیژن در تخریب میکروپلاستیک است، در حالی که اسید اگزالیک اثر کمتری بر راندمان فرآیند داشت^{۵۳-۵۵}.

کاهش سرعت واکنش در غلظت‌های بالاتر میکروپلاستیک را می‌توان به چند عامل مرتبط نسبت داد. افزایش تراکم ذرات موجب رقابت بیشتر میان ذرات برای گونه‌های اکسیدکننده فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل و

حفره‌های فوتوایجاد شده می‌شود که در نهایت سهم هر ذره از این گونه‌های واکنش‌پذیر را کاهش می‌دهد. علاوه بر این، در غلظت‌های بالاتر آلاینده، سطح کاتالیست سریع‌تر اشباع می‌شود و ظرفیت جذب آن کاهش می‌یابد، که این امر می‌تواند سرعت واکنش‌های تخریبی را محدود کند. از سوی دیگر، افزایش تعداد ذرات معلق در محیط واکنش ممکن است موجب کاهش نفوذ تابش UV و انتشار ازن در محیط واکنش شود. این پدیده به دلیل پراکندگی نور و اثر سایه‌اندازی ذرات رخ می‌دهد و در نتیجه تولید جفت‌های الکترون-حفره و گونه‌های فعال اکسیژن کاهش می‌یابد. همچنین در غلظت‌های بالاتر، تشکیل تجمعات ذره‌ای و افزایش ضخامت لایه مرزی اطراف ذرات می‌تواند محدودیت‌های انتقال جرم ایجاد کرده و تماس مؤثر میان گونه‌های فعال و سطح میکروپلاستیک را کاهش دهد^{۳۶، ۵۶}.

این نتایج با مطالعات پیشین در زمینه فرآیندهای فتوکاتالیستی و ازناسیون همخوانی دارد، که در آن‌ها نیز کارایی بالاتر حذف آلاینده در غلظت‌های اولیه پایین‌تر و کاهش عملکرد در بارهای آلودگی بالاتر گزارش شده است. چن و همکاران نشان دادند که ساختار متخلخل دوره‌ای در اکسید تنگستن می‌تواند سرعت واکنش در فرآیند فتوکاتالیستی-ازناسیون خورشیدی را تا ۷/۶ برابر افزایش دهد. این افزایش عمدتاً به دلیل کاهش مسیر مهاجرت حامل‌های بار و بهبود انتقال واکنشگرها در ساختار متخلخل بوده است. چنین تحلیل‌های سینتیکی نقش مهم انتقال جرم ازن و تولید مؤثر رادیکال‌های هیدروکسیل را در بهینه‌سازی فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته نشان می‌دهد^{۵۷}.

کارایی بالاتر فرآیند ازناسیون فتوکاتالیستی نسبت به فرآیندهای منفرد و دوتایی ناشی از اثر هم‌افزایی میان فتوکاتالیز و ازناسیون است که منجر به تولید بیشتر گونه‌های فعال اکسیژن می‌شود. در حضور تابش نوری، کاتالیست با ایجاد الکترون‌های نوار رسانش و حفره‌های

نوار ظرفیت موجب تشکیل گونه‌های فعال می‌شود. از سوی دیگر، ازن به عنوان یک پذیرنده الکترون عمل کرده و با جذب الکترون‌های تولید شده، بازترکیب الکترون-حفره را کاهش می‌دهد و در نتیجه تولید گونه‌های فعال اکسیژن افزایش می‌یابد. این برهم‌کنش هم‌زمان موجب افزایش کارایی اکسیداسیون و معدنی‌سازی ترکیبات آلی می‌شود.^{۵۸} اختلاف میان راندمان حذف میکروپلاستیک و کاهش COD و TOC نشان‌دهنده تشکیل ترکیبات حدواسط آلی در طول فرآیند اکسیداسیون است. این ترکیبات حدواسط ابتدا از تجزیه پلیمرها تشکیل شده و در ادامه طی زمان واکنش به تدریج معدنی می‌شوند. افزایش زمان واکنش موجب افزایش تماس میان گونه‌های فعال و این ترکیبات حدواسط شده و در نهایت میزان معدنی‌سازی سیستم را افزایش می‌دهد.^{۵۹} اختلاف میان حذف میکروپلاستیک و حذف TOC بیانگر آن است که بخش قابل توجهی از پلیمر ابتدا دچار شکست زنجیره‌ای و تبدیل به ترکیبات آلی با وزن مولکولی پایین‌تر شده است. بنابراین، حذف ذرات صرفاً ناشی از خردشدن فیزیکی نبوده، بلکه فرآیند اکسیداسیون شیمیایی و تخریب ساختار پلیمر نیز رخ داده است. با این حال، باقی ماندن حدود ۳۶ درصد از TOC نشان می‌دهد که بخشی از کربن آلی هنوز به صورت محصولات واسطه محلول باقی مانده و معدنی‌سازی کامل حاصل نشده است. از این رو، فرآیند حاضر را می‌توان به عنوان معدنی‌سازی نسبی توصیف کرد. کاهش جزئی فعالیت فتوکاتالیست در چرخه‌های متوالی را می‌توان به انسداد تدریجی محل‌های فعال توسط میکروپلاستیک‌ها و محصولات حدواسط، مصرف گونه‌های فعال اکسیدکننده و تأثیر فرایندهای شستشو و خشک‌سازی مکرر نسبت داد که موجب کاهش دسترسی به محل‌های فعال سطحی می‌شود.^{۶۰} با این حال، حفظ بیش از ۹۰ درصد فعالیت کاتالیستی پس از شش چرخه نشان‌دهنده پایداری مناسب این نانوکامپوزیت برای کاربردهای عملی است.

کاهش راندمان فرآیند در حضور آنیون‌ها را می‌توان به نقش آن‌ها به‌عنوان گیرنده گونه‌های فعال اکسیژن نسبت داد. این یون‌ها با مصرف رادیکال‌های واکنش‌پذیر، به‌ویژه رادیکال‌های هیدروکسیل، در مسیر واکنش‌های رقابتی قرار گرفته و در نتیجه غلظت گونه‌های فعال در دسترس برای تخریب آلاینده کاهش می‌یابد. علاوه بر این، یون کلرور می‌تواند با جذب بر سطح کاتالیست موجب مسدود شدن محل‌های فعال و کاهش جذب مولکول‌های واکنشگر شود. در فرناندر و همکاران نیز کاهش راندمان در حضور نیترات و بی‌کربنات را در سیستم‌های مبتنی بر TiO_2 گزارش کرده‌اند.^{۶۱} در مقابل، کاتیون‌های دو ظرفیتی با افزایش کارایی حذف میکروپلاستیک احتمالاً از طریق بهبود برهم‌کنش‌های سطحی و افزایش تجمع ذرات میکروپلاستیک موجب تسهیل حذف آن‌ها شده‌اند.^{۶۲}

نتایج آزمون‌های اسکاونجر نشان داد که اکسیژن نوزاد و رادیکال هیدروکسیل مهم‌ترین گونه‌های فعال در تخریب میکروپلاستیک در فرآیند هستند. کاهش قابل توجه راندمان در حضور ترت بوتیل الکل و N_2 نشان‌دهنده نقش غالب این گونه‌ها در مکانیسم واکنش است، در حالی که تأثیر محدود OA بیانگر سهم کمتر رادیکال سوپراکساید و جفت‌های الکترون-حفره در مسیر اصلی تخریب است.^{۶۳} کویتانا و همکاران نقش مهم اکسیژن نوزاد را در سیستم‌های مبتنی بر $\text{g-C}_3\text{N}_4$ گزارش کرده‌اند، هرچند سهم رادیکال سوپراکساید در آن مطالعه کمتر از نتایج مشاهده‌شده در این پژوهش بوده است.^{۶۴}

نتیجه‌گیری

سننتر موفق نانوکامپوزیت $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)/TiO}_2$ توسط آنالیزهای FTIR، XRD، UV-Vis، BET و بررسی‌های مورفولوژی تأیید شد. نتایج نشان داد که ساختار سه‌جزئی ایجاد شده موجب بهبود جذب نور مرئی، افزایش سطح ویژه و ایجاد ساختار مزو متخلخل شده است که این

ویژگی‌ها نقش مهمی در افزایش عملکرد فوتوکاتالیستی دارند.

بهینه‌سازی فرآیند با استفاده از روش طراحی مرکب مرکزی منجر به حذف ۹۷/۴ درصد از میکروپلاستیک پلی اتیلن در شرایط بهینه شد و اعتبار آماری بالای مدل نیز تأیید گردید. همچنین تخریب آلاینده از سینتیک شبه مرتبه اول پیروی کرد.

نتایج نشان داد که اثر هم‌افزایی فوتوکاتالیز و اوزوناسیون موجب افزایش تولید گونه‌های فعال اکسیژن، به‌ویژه رادیکال هیدروکسیل و اکسیژن نوزاد و حذف مؤثر میکروپلاستیک و کاهش COD و TOC و معدنی‌سازی نسبی میکروپلاستیک می‌شود. کاتالیست نیز پایداری مناسبی داشته و پس از شش چرخه استفاده بیش از ۹۰ درصد فعالیت خود را حفظ کرد.

در نهایت، فرایند ازناسیون فتوکاتالیستی با نانوکامپوزیت ستز شده، پتانسیل بالایی برای استفاده در حذف میکروپلاستیک پلی اتیلن از منابع آبی نشان می‌دهد.

سپاسگزاری

نویسندگان از واحد علوم و تحقیقات دانشگاه آزاد اسلامی به‌دلیل حمایت‌های مستمر، از اعضای هیئت علمی و پژوهشگران به‌خاطر راهنمایی‌های علمی و از تیم آزمایشگاه و همکاران برای همکاری در انجام آزمایش‌ها و فراهم‌سازی امکانات لازم صمیمانه قدردانی می‌کنند.

تعارض منافع

نویسندگان این مقاله اعلام می‌نمایند که هیچ‌گونه تعارض منافع مالی، سازمانی یا شخصی در ارتباط با نتایج و محتوای این پژوهش وجود ندارد.

حمایت مالی

این پژوهش بدون دریافت هرگونه حمایت مالی از سازمان‌ها، نهادهای دولتی یا خصوصی انجام شده است.

ملاحظات اخلاقی

در انجام این پژوهش کلیه اصول اخلاقی پژوهش رعایت شده است و نویسندگان در تمامی مراحل گردآوری، تحلیل و گزارش داده‌ها به اصول امانت‌داری علمی و جلوگیری از هرگونه تخلف پژوهشی پایبند بوده‌اند.

مشارکت نویسندگان

طراحی مطالعه، نگارش اولیه مقاله: پوریا کسائی زادگان
طراحی پژوهش، نظارت علمی، بازنگری نهایی مقاله:
عباس حسینی

جمع‌آوری داده‌ها: پوریا کسائی زادگان، لعبت تقوی

تحلیل نتایج: عباس حسینی، لعبت تقوی

تحلیل داده‌ها، ویرایش نهایی: رضا جلیل زاده ینگجه

References

1. Saulawa BS, Bode OR, Ojo SO, Akanni AO, Oyewole OT, Elusade JB, et al. Microplastic Pollution in the Environment: Microplastic Definition, Classification, and Characterization. Handbook of Microplastic Pollution in the Environment: CRC Press. p. 24-68.
2. Vasudeva M, Warriar AK, Kartha V, Unnikrishnan V. Advances in microplastic characterization: Spectroscopic techniques and heavy metal adsorption insights. TrAC Trends in Analytical Chemistry. 2025;183:118111.
3. Sharma P, Sharma P, Abhishek K. Sampling, separation, and characterization methodology for quantification of microplastic from the environment. Journal of Hazardous Materials Advances. 2024;14:100416.
4. Andraday AL, Koongolla B. Degradation and fragmentation of microplastics. Plastics and the ocean: origin, characterization, fate, and impacts. 2022:227-68.
5. Bello FA, Folorunsho AB, Chia RW, Lee J-Y, Fasusi SA. Microplastics in agricultural soils: sources, impacts on soil organisms, plants, and humans. Environmental Monitoring and Assessment. 2025;197(4):448.
6. Iyare PU, Ouki SK, Bond T. Microplastics removal in wastewater treatment plants: a critical review. Environmental Science: Water Research & Technology. 2020;6(10):2664-75.
7. Alaraby M, Abass D, Velázquez A, Hernández A, Marcos R. Occurrence, analysis, and toxicity of polyethylene terephthalate microplastics: a review. Environmental Chemistry Letters. 2025:1-35.
8. Mehralipour J, Akbari H, Adibzadeh A, Akbari H. Tocilizumab degradation via photo-catalytic ozonation process from aqueous. Scientific Reports. 2023;13(1):22402.
9. Mehralipour J, Vakili B, Aria EA, Kermani M, Ghobadi N. Synthesis and characterization of Bi₂S₃@ NH₂-MIL125 (Ti) and survey the sono-catalytic ozonation process's efficiency in the degradation of Tocilizumab from aqueous. Inorganic Chemistry Communications. 2024;169:113118.
10. Bañares MA, Alcolea-Rodríguez V, Portela R. A catalytic perspective to nanomaterials reactivity-based toxicity; implications for single-and multiple-component nanomaterials (nanocomposites). NanoImpact. 2025;37:100542.
11. Toolabi A, Tahergorabi M, Mehralipour J, Seyedi N, Nasseh N. Photocatalytic Degradation of Acetaminophen by g-C₃N₄/CQD/Ag Nanocomposites from Aqueous Media. Journal of Composites Science. 2025;9(5):197.
12. Mehralipour J, Bagheri S, Gholami M. Synthesis and characterization of rGO/Fe₀/Fe₃O₄/TiO₂ nanocomposite and application of photocatalytic process in the decomposition of penicillin G from aqueous. Heliyon. 2023;9(7).
13. Zhou M, Cui Z, Liu Y, Wang D, Li Y, Zhao J, et al. Core-sheath-type TiO₂@NH₂-MIL-125(Ti) nanocone arrays for sensitive photoelectrochemical detection of carcinoembryonic antigen. Chemical Engineering Journal. 2025;519:165303.
14. Zheng Z, Lo IM. Fabrication of MoS₂@ BL-BiVO₄ photoanode with promoted charge separation for photoelectrochemical sewage treatment to simultaneously degrade PPCPs, disinfect E. coli, and produce H₂: Performance, mechanisms, and influence factors. Applied Catalysis B: Environmental. 2021;299:120636.
15. Mehralipour J, Jafari AJ, Gholami M, Esrafil A, Kermani M. Synthesis of BiOI@ NH₂-MIL125 (Ti)/Zeolite as a novel MOF and advanced hybrid oxidation process application in benzene removal from polluted air stream. Journal of Environmental Health Science and Engineering. 2022;1-16.
16. Kermani M, Mehralipour J, Kakavandi B. Photo-assisted electroperoxone of 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid herbicide: Kinetic, synergistic and optimization by response surface methodology. Journal of Water Process Engineering. 2019;32:100971.
17. Li Y, Zhu Y, Huang J, Ho Y-W, Fang JK-H, Lam EY. High-throughput microplastic assessment using polarization holographic imaging. Scientific Reports. 2024;14(1):2355.
18. Eaton AD, Clesceri LS, Greenberg AE. Standard methods for the examination of water and wastewater American Public Health Association. Washington, DC. 2005:20001-3710.
19. Naciri Y, Chennah A, Jaramillo-Páez C, Navío JA, Bakiz B, Taoufyq A, et al. Preparation, characterization and photocatalytic degradation of Rhodamine B dye over a novel Zn₃(PO₄)₂/BiPO₄ catalyst. Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019;7(3):103075.
20. Pan Y, Zhang Y, Zhou M, Cai J, Tian Y. Enhanced removal of emerging contaminants using persulfate activated by UV and pre-magnetized Fe₀. Chemical Engineering Journal. 2019;361:908-18.
21. Ghanbari F, Giannakis S, Lin K-YA, Wu J, Madihi-Bidgoli S. Acetaminophen degradation by a synergistic peracetic acid/UVC-LED/Fe (II) advanced oxidation process: Kinetic assessment, process feasibility and mechanistic considerations. Chemosphere. 2021;263:128119.
22. Akbari A, Salehibai SY. Impact of Cs and Ni promotion on attrition resistance and catalytic performance of formulated spray-dried SAPO-34 in fluidized-bed MTO conversion. Powder Technology. 2025:121316.
23. Siddekha A, HS L, GK P. Plant-mediated synthesis of biocompatible ZnO NPs: comprehensive characterisation and investigation of their catalytic, corrosion inhibition, antibacterial, scavenging and anti-oncogenic activities. Materials Research Innovations. 2025;29(4):215-25.
24. Li S, Li X, Yu S, Wang Q, Liu N, Nie Y, et al. The Photo-Enzymatic Cascade Reaction with Nh₂-Mil-125@ G-C₃N₄ and Alcohol Dehydrogenase for the Preparation of Furfural. Available at SSRN 5312647.
25. Yang Y, Ma G, An Z, Wang W, Hu X, Wang Y, et al. Preparation of recyclable g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction/alginate hydrogel microbeads and investigation of their adsorption-photocatalytic properties. Journal of Hazardous Materials Advances. 2025;18:100650.
26. Tatykayev B, Chouchene B, Balan L, Gries T, Medjahdi G, Girot E, et al. Heterostructured g-CN/TiO₂ photocatalysts prepared by thermolysis of g-CN/MIL-125 (Ti) composites for efficient pollutant degradation and hydrogen production. Nanomaterials. 2020;10(7):1387.
27. Wang J, Chen C, Zhao Z, Cheng C, Tang Z, Du Z, et al. Construction of N-doped g-C₃N₄/NH₂-MIL-125 (Ti) S-scheme heterojunction for enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants: DFT calculation and mechanism study. Journal of Alloys and Compounds. 2022;922:166288.

28. Saleh SM, Alharbi HA, Modwi A. Controllable of Fabrication Mesoporous Cu/TiO₂ Decorated with g-C₃N₄ Nano-sheets for Improved MB Dye Removal. *Egyptian Journal of Chemistry*. 2025;68(10):609-20.
29. Anchieta e Silva F, de Almeida TA, Secchi AR, Pinto JC, Rodrigues TS. Enhancing Optical Properties and Cost-Effectiveness of Sol-Gel TiO₂ Nanomaterials Through Experimental Design. *Processes*. 2025;13(7):1988.
30. Avilés-Monreal R, Cárdenas-Rodríguez A, Farías MH, Borbón-Núñez HA, Castillón-Barraza F. Degradation of methylene blue catalyzed by a photo-Fenton reaction of g-C₃N₄/Fe₃O₄ nanocomposite with visible light. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2025;1-14.
31. Zuo H, Zhou H, Lin B, Jiang W, Di J. Recent advances in photocatalytic ammonia synthesis: Materials design and mechanism insight. *Nanoscale*. 2025.
32. Duan R, Shi Y, Xie H, Li L, Zhang B, Li J. The effects and mechanisms of g-C₃N₄ on the growth and photosynthetic efficiency of wheat seedlings. *South African Journal of Botany*. 2025;185:32-40.
33. Liu X, Ma R, Zhuang L, Hu B, Chen J, Liu X, et al. Recent developments of doped g-C₃N₄ photocatalysts for the degradation of organic pollutants. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2021;51(8):751-90.
34. Li W, Wu N, Li C, Guo J, Zhang G, Pang H. Facet engineering of NH₂-MIL-125 (Ti) for enhanced synergistic adsorption and photocatalysis reduction of U (VI) under visible light. *Chinese Chemical Letters*. 2024;110733.
35. Masjidi NND, Joseph CG, Teo SH, Gansau JA, Sarbatly R, Ramakrishnan S, et al. Application of Photocatalytic Ozonation for the Remediation of Aquaculture Effluents: A Review. *Catalysts*. 2024;14(12):863.
36. Beltrán F, Jiménez-López M, Álvarez P, Rivas F. Kinetic modeling of photocatalytic oxidation-ozonation of metronidazole removal from water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2025;13(2):115869.
37. Moslehi MH, Zadeh MS, Nateq K, Shahamat YD, Khan NA, Nasseh N. Statistical computational optimization approach for photocatalytic-ozonation decontamination of metronidazole in aqueous media using CuFe₂O₄/SiO₂/ZnO nanocomposite. *Environmental Research*. 2024;242:117747.
38. Mbuci Kinyua E, Atwoki Nyakairu GW, Tebandeke E, Odume ON. Photocatalytic degradation of microplastics: parameters affecting degradation. *Advances in Environmental and Engineering Research*. 2023;4(3):1-21.
39. Ziembowicz S, Kida M. The effect of water ozonation in the presence of microplastics on water quality and microplastics degradation. *Science of The Total Environment*. 2024;929:172595.
40. Yeszhan Y, Bexeitova K, Yermekbayev S, Toktarbay Z, Lee J, Berndtsson R, et al. Photocatalytic Degradation of Microplastics in Aquatic Environments: Materials, Mechanisms, Practical Challenges, and Future Perspectives. *Water*. 2025;17(14):2139.
41. Xiao Y, Tian Y, Xu W, Zhu J. Photodegradation of microplastics through nanomaterials: Insights into photocatalysts modification and detailed mechanisms. *Materials*. 2024;17(11):2755.
42. Sacco NA, Zoppas FM, Devard A, González Muñoz MdP, García G, Marchesini FA. Recent advances in microplastics removal from water with special attention given to photocatalytic degradation: Review of scientific research. *Microplastics*. 2023;2(3):278-303.
43. Jia Z, Yang Y, Yang C, Wang D. Magnetic γ -Fe₂O₃/ZnO@CNTs synthesized by a green precipitation method for the degradation of aniline through photocatalysis coupling catalytic ozonation. *Applied Surface Science*. 2024;659:159866.
44. Zhu B, Liu Y, Gao F, Dong Y, Song Y, Ren Z, et al. Doped-Mn electrospun nanofiber membrane with targeted ozone activation: High-efficiency complete pollutant removal via photocatalytic ozonation during oil-water separation. *Journal of Membrane Science*. 2025;124413.
45. Tsiarta N, Gernjak W, Cajner H, Matijašić G, Ćurković L. Heterogeneous Catalytic Ozonation of Pharmaceuticals: Optimization of the Process by Response Surface Methodology. *Nanomaterials*. 2024;14(21):1747.
46. Herrmann S, Dietz K, Wilms L, Wessling M. Bubble-less photocatalytic ozonation with ceramic membranes and static mixers enhances the total organic carbon removal and degradation of iodinated X-ray contrast agents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2024;12(3):112995.
47. Nzaba SK, Mmesesi OK, Malefane ME, Mafa PJ, Mamba BB, Kuvarega AT. Comparative study of visible-light active BiOI and N, Pd-TiO₂ photocatalysts: Catalytic ozonation for dye degradation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2024;684:133167.
48. Nozar S, Hosseini SMP, Chaibakhsh N, Amini M. Light-assisted catalytic ozonation for efficient degradation of ciprofloxacin using NiO/MoS₂ nanocomposite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2024;448:115343.
49. Lu T, Zhang Y, Wang Z, Li S, Zheng L, Li H. Self-powered organic pollutants degradation in wastewater by photocatalytic ozonation based on triboelectric nanogenerator. *Nano Energy*. 2024;127:109712.
50. Li F, Luo Q, Zhen W, Ge Q, Zhou Y, Ma C, et al. The Photocatalytic Ozonation Oxidation Synergistic Degradation on Organic Pollutants In Coal Chemical Phenol-Ammonia Wastewater by Two-Dimensional Nanosheets Bi₂WO₆. *Water, Air, & Soil Pollution*. 2024;235(6):371.
51. Behin J, Amiri P, Ghabaee S. Auto-photocatalytic valorization of ZnS into ZnS/ZnO nanocomposite using O₃/UV oxidation for photocatalytic dye degradation. *Journal of Environmental Management*. 2025;389:126166.
52. Shingare SP, Bagal MV, Suryawanshi MA, Mane VB, Kumbhar GB. Ozonation-Photocatalysis-Microbial (OPM) Integrated Process for Textile Wastewater Treatment. *Environmental Claims Journal*. 2025:1-33.
53. Hamd W, Daher EA, Tofa TS, Dutta J. Recent Advances in Photocatalytic Removal of Microplastics: Mechanisms, Kinetic Degradation, and Reactor Design. *Frontiers in Marine Science*. 2022;Volume 9 - 2022.
54. Surana M, Pattanayak DS, Yadav V, Singh VK, Pal D. An insight decipher on photocatalytic degradation of microplastics: Mechanism, limitations, and future outlook. *Environmental Research*. 2024;247:118268.
55. González Fernández LA, Medellín Castillo NA, Sánchez Polo M, Carrasco Marín F, Elmouwahidi A, Vilasó Cadre JE, et al. Oxidative degradation of microplastics in aquatic systems: Environmental fate, toxicological

- concerns, and sustainable treatment strategies. *Journal of Hazardous Materials Advances*. 2026;23:101362.
56. Takahashi Y, Kobayashi M, Kawase Y. Photocatalytic degradation process of antibiotic sulfamethoxazole by ZnO in aquatic systems: a dynamic kinetic model based on contributions of OH radical, oxygenated radical intermediates and dissolved oxygen. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2024;59(3):113-24.
 57. Chen P, Tan X, Xing T, Liu S, Li B, Liu Y, et al. Applying both kinetic and thermodynamic measures to promote solar-driven photocatalytic ozonation on defect-engineered porous tungsten oxide. *Applied Catalysis B: Environment and Energy*. 2025;362:124762.
 58. Lu T, Gao Y, Yang Y, Ming H, Huang Z, Liu G, et al. Efficient degradation of tetracycline hydrochloride by photocatalytic ozonation over Bi₂WO₆. *Chemosphere*. 2021;283:131256.
 59. Topkaya E, Arslan A, Isgoren M, Sezer M, Veli S. Microplastic removal by ozone oxidation in cooling wastewater of food packaging industry. *Chemical Engineering Science*. 2025;306:121287.
 60. Gao Y, Yang B, Yang Y, Ming H, Liu G, Zhang J, et al. Carbon-coated ZnFe₂O₄ nanoparticles as an efficient, robust and recyclable catalyst for photocatalytic ozonation of organic pollutants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022;10(3):107419.
 61. Figueredo Fernández MA, Rodríguez Franco EM, Rivas Toledo FJ, Beltrán Novillo FJ. Photocatalytic ozonation in water treatment: Is there really a synergy between systems? 2021.
 62. Acharya R, Mishra S, Acharya L, Parida K. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for environmental applications. *Two-dimensional materials for environmental applications*: Springer; 2023. p. 103-36.
 63. Ali A, Shah MIA, Fu C, Hussain Z, Qureshi MN, Farman S, et al. Dihydropyrazole derivatives act as potent α -amylase inhibitors and free radical scavengers: synthesis, bioactivity evaluation, structure–activity relationship, ADMET, and molecular docking studies. *ACS omega*. 2023;8(23):20412-22.
 64. Quintana M, Rodríguez-Padron D, Calvo PJ, de Hoces MC, Solís RR, Muñoz-Batista MJ. Selective production of aldehydes: From traditional alternatives to alcohols photo-oxidation using g-C₃N₄-based materials. *Materials Advances*. 2025.