JEHE Journal of Environmental Health Engineering , 2026; 14(2):284-310 Original Article

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

Received: 28 May 2026, Accepted: 29 August 2026

**Pooria Kasaee Zadegan[1], Seyed Abbas Hosseini[2*], Lobat Taghavi[3], Reza Jalilzadeh Yengejeh[4]**

[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:**
Kasaee 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-$C_3N_4$/$NH_2$-MIL-125(Ti)/$TiO_2$ 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 $m^2\ g^{-1}$ and effective visible light absorption (Eg = 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-$C_3N_4$/$NH_2$-MIL-125(Ti)/$TiO_2$ 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

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

Copyright © 2026 The Authors.
Published by Alborz University of Medical Sciences
This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International License. (https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/).Non-commercial uses of the work are permitted,provided the original work is properly cited.

JEHE Alborz University of Medical Sciences
مجله مهندسی بهداشت محیط، دوره ۱۴، شماره ۲، تابستان ۱۴۰۵، صفحات ۲۸۴ تا ۳۱۰
مقاله پژوهشی

# بهینه‌سازی فرآیند ازناسیون فتوکاتالیستی برای تخریب تقویت‌شده میکروپلاستیک پلی‌اتیلن در محیط های 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

***پست الکترونیکی نویسنده مسئول:**
abbas_hoseyni@iau.ac.ir

**نحوه استناد به این مقاله:**
Kasaee 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:**

## 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 پلی اتیلن در محیط آبی مورد بررسی قرار گرفته است.

**مواد و روش ها:** نانوکامپوزیت سنتز شده با استفاده از آنالیزهای FTIR، XRD، UV–Vis DRS، FESEM، TEM، EDX و BET مشخصه‌یابی شد. سپس عملکرد آن در فرآیند مذکور بررسی گردید. بهینه‌سازی پارامترها 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 رباینده های رادیکال، کاهش TOC و قابلیت بازیافت کاتالیست در شرایط بهینه، ارزیابی شد.

**یافته ها:** نتایج مشخصه‌یابی نشان داد که نانوکامپوزیت سنتز شده دارای ساختار مزومتخلخل با سطح ویژه ۱۵۱/۵۱ سانتی‌متر مربع در گرم و جذب مؤثر نور مرئی (Eg=۱/۸۶ الکترون ولت) است. در شرایط بهینه (pH برابر ۶/۱۶، دوز کاتالیست ۰/۴۴ میلی گرم در لیتر، غلظت ازن ۳/۵ گرم در دقیقه و زمان ۵۲ دقیقه)، راندمان حذف برابر ۹۷/۴ 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.

**نتیجه گیری:** 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.

**واژه های کلیدی:** میکروپلاستیک پلی اتیلن، فرایند ازناسیون فتوکاتالیستی، نانوکامپوزیت، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، تصفیه آب

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

## 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 آبزی 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 فرآیندهای 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 اکسداسیون 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 دی اکسید تیتانیوم ($TiO_2$)، گرافیت کربن نیترید ($g\text{-}C_3N_4$) 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 دی اکسید کربن و آب تجزیه می‌کنند. هم‌افزایی میان ازن و فوتوکاتالیست 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 کاتالیست‌های 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]. $g\text{-}C_3N_4$ به‌عنوان یک نیمه‌رسانای بدون فلز با پهنای نواری مناسب (۲/۷ ~ الکترون ولت)، 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 فوتوکاتالیست‌های 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 $NH_2\text{-}MIL\text{-}125(Ti)$ با سطح ویژه بالا و ساختار متخلخل، امکان جذب بیشتر آلاینده‌ها، تسهیل انتقال بار و توزیع مناسب فوتوکاتالیست‌ها را فراهم می‌کند[۹]. نانوکامپوزیت سه‌جزئی $g\text{-}C_3N_4/NH_2\text{-}MIL\text{-}125(Ti)/TiO_2$ با افزایش جذب نور مرئی، فراهم‌سازی مکان‌های فعال بیشتر و کاهش بازترکیب الکترون–حفره، تولید مؤثر گونه‌های فعال اکسیژن مانند رادیکال های هیدروکسیل و سوپراکساید را تسهیل نموده و در نتیجه کارایی تجزیه آلاینده‌های مقاومی نظیر میکروپلاستیک‌ها را افزایش می‌دهد.

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

با وجود پیشرفت‌های قابل توجه در استفاده از فوتوکاتالیست‌های مبتنی بر $TiO_2$ و $g\text{-}C_3N_4$ برای حذف آلاینده‌های آلی، مطالعات اندکی به ترکیب این مواد با چارچوب‌های فلزی-آلی در قلب 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 $g\text{-}C_3N_4/NH_2\text{-}MIL\text{-}125(Ti)/TiO_2$ طراحی و سنتز شده و عملکرد آن در یک فرایند بهینه ازناسیون فوتوکاتالیستی برای تجزیه میکروپلاستیک پلی اتیلن 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 تیتلنات، N,N-دی‌متیل‌فرمامید (DMF)، متانول، ملامین، $TiO_2$، پلی‌اتیلن ترفتالات، هیدروکسید سدیم، اسید سولفوریک، نیترات سدیم، اسید اگزالیک، ترت-بوتیل الکل و سدیم کلراید، سدیم سولفات، منیزیم کلراید، کلسیم کلراید و سدیم کربنات بود. برای تهیه تمامی محلول‌ها از آب دیونیزه با خلوص بالا (۱۶/۲۵MΩ/cm) استفاده شد.

### سنتز نانوکامپوزیت

### سنتز $NH_2\text{-}MIL\text{-}125(Ti)$

چارچوب فلزی-آلی $NH_2\text{-}MIL\text{-}125(Ti)$ با استفاده از روش سولوترمال اصلاح‌شده سنتز شد[9]. 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 ماوراصوت در دمای اتاق (۲±۲۵ درجه سانتی‌گراد) قرار داده شد. سپس محلول در اتوکلاو تفلونی (با ظرفیت ۱۵۰ میلی لیتر) قرار گرفته و در دمای ۵±۱۷۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ ساعت قرار داده شد. پس از خنک سازی 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.

### سنتز $g\text{-}C_3N_4$

برای تهیه $g\text{-}C_3N_4$، مقدار ۵ گرم ملامین در یک بوته چینی قرار داده شد و با نرخ گرمایش ۱۰ درجه سانتی‌گراد در دقیقه تا دمای حدود ۵۰± ۵۵۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد و به مدت ۲ ساعت در این دما نگه داشته شد[11].

### سنتز نانوکامپوزیت

### $NH_2\text{-}MIL\text{-}125(Ti)/TiO_2$

۰/۲۵ گرم $TiO_2$ 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 ۵±۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱±۱۲ 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[13].

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

### سنتز نانوکامپوزیت $g\text{-}C_3N_4/NH_2\text{-}MIL\text{-}125(Ti)/TiO_2$

یک گرم از پودر $TiO_2/NH_2\text{-}MIL\text{-}125$ در متانول پراکنده و سپس ۰/۵ گرم $g\text{-}C_3N_4$ به آن افزوده گردید. مخلوط حاصل به مدت ۳۰ دقیقه فراصوت‌دهی شد تا پراکندگی یکنواخت ایجاد شود. سپس واکنش در حمام آب ترموستاتیک در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد 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 $g\text{-}C_3N_4/NH_2\text{-}MIL\text{-}125(Ti)/TiO_2$ از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) در بازه ۴۰۰۰ تا ۴۰۰ عکس سانتی‌متر استفاده شد.

ساختار بلوری نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و منبع Cu Kα ($\lambda$=۱/۵۴۰۵۶Å) 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)، $\lambda$: طول امواج پرتوی ایکس، K فاکتور شکل (بدون بعد)، $\beta$: نصف حداکثر عرض پیک (FWHM) و $\theta$: زاویه 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

$$\alpha hv = A(hv - Eg)^{1/2}$$

رابطه ۳

$$\alpha hv = A(hv - Eg)^{2}$$

$\alpha$: ضریب جذب، $\nu$: فرکانس نور، A: ثابت تناسب، h: ثابت پلانک و $E_g$: انرژی پهنای نواری.

پهنای نواری $g\text{-}C_3N_4$ که یک نیمه‌رسانای با پهنای نواری مستقیم محسوب می‌شود، با استفاده از رابطه ۲ و پهنای نواری $g\text{-}C_3N_4/NH_2\text{-}MIL\text{-}125(Ti)$ و $NH_2\text{-}MIL\text{-}125(Ti)/TiO_2$ که به عنوان نیمه‌رساناهای با پهنای نواری غیرمستقیم شناخته می‌شوند، بر اساس رابطه ۳ محاسبه شدند.

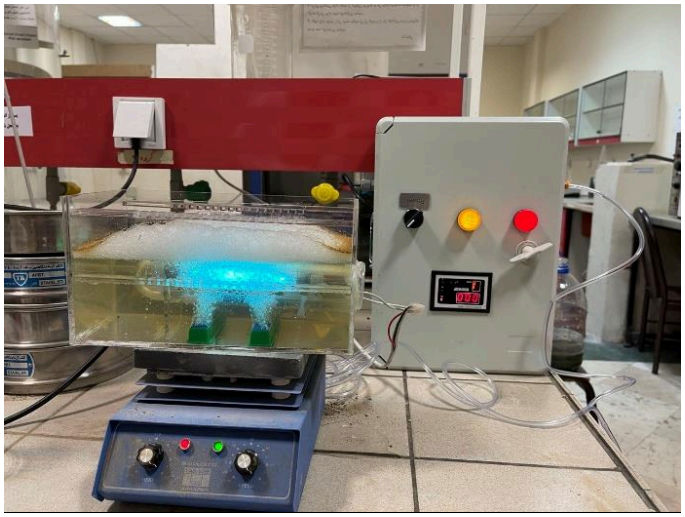
مورفولوژی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) بررسی گردید و ترکیب عنصری آن‌ها از طریق طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDS) و نقشه‌برداری عنصری تعیین شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نیز برای مشاهده ساختار نانومقیاس نمونه‌ها تهیه گردید.

به‌منظور تعیین سطح ویژه و ویژگی‌های تخلخل، آزمون جذب نیتروژن در دمای ۷۷ کلوین انجام شد. پیش از اندازه‌گیری، نمونه‌ها به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت خلأ گاززدایی شدند و سپس سطح ویژه آن‌ها با استفاده از روش برونائر–امت–تلر (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 به‌صورت افقی در مرکز راکتور قرار داده شد (شکل ۱).

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]



**شکل ۱. تصویر پایلوت مورد استفاده در مطالعه**

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 پروب 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 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 می دهند.

**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.

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

**جدول ۱. محدوده‌ی پارامترهای عملیاتی مؤثر بر کارایی فرایند ازناسیون فتوکاتالیستی**

| فاکتور | نام متغیر | واحد | حداقل | حداکثر | حد پایین | حدبالا | 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 |

مدل چندجمله‌ای درجه دوم تجربی تجزیه میکروپلاستیک‌های پلی‌اتیلن، 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، $\beta_0$: عرض از مبدأ مدل، $\beta_i$، $\beta_{ii}$ و $\beta_{ij}$ به‌ترتیب ضرایب مربوط به اثرات خطی، درجه دوم و برهم‌کنش متغیرها، $x_i$ و $x_j$ سطوح کدگذاری‌شده متغیرها، k تعداد متغیرهای مستقل و ε خطای باقیمانده.

به‌منظور امکان مقایسه میان متغیرها با واحدهای متفاوت، هر متغیر با استفاده از رابطه ۵ به مقدار کدگذاری‌شده تبدیل شد[۱۶].

رابطه ۵

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

$X_i$: مقدار واقعی (غیرکدگذاری‌شده) متغیر، $\Delta x$: 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 $R^2$ تعدیل‌شده (Adjusted $R^2$) برای ارزیابی برازش مدل مورد استفاده قرار گرفتند، در حالی که $R^2$ پیش‌بینی‌شده (Predicted $R^2$) برای سنجش توان پیش‌بینی مدل به کار گرفته شد.

## روش‌های تحلیلی

### تعیین غلظت باقی‌مانده میکروپلاستیک پلی اتیلن

پس از پایان فرایند، غلظت باقی‌مانده میکروپلاستیک پلی‌اتیلن با استفاده از میکروسکوپ نوری به‌عنوان روش اصلی اندازه‌گیری تعیین شد[۱۷]. ابتدا نمونه‌ها با استفاده از فیلتراسیون خلأ و فیلتر الیاف شیشه‌ای با اندازه منفذ ۰/۴۵ میکرومتر صاف و ذرات باقی‌مانده روی فیلتر به‌طور کامل با آب مقطر شست‌وشو 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 پلی‌اتیلن شمارش شدند. نتایج به‌صورت تعداد ذرات در واحد حجم گزارش گردید.

### COD و TOC

آنالیز کربن آلی کل (TOC) با استفاده از دستگاه Multi C/N 3100 ساخت شرکت Analytik Jena انجام شد. لندازه‌گیری اکسیژن موردنیاز شیمیایی (COD) مطابق روش استاندارد C-۵۲۲۰ (روش رفلاکس بسته و تیتراسیونی) 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].

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

رابطه ۶

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

$C_0$ و $C_t$ به‌ترتیب مقدار اولیه و باقی‌مانده 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)[۲۰].

رابطه ۷

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

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

### هم‌افزایی مکانیسم ها

سهم مکانیزم‌های مختلف شامل فوتولیز، ازناسیون ساده، ازناسیون کاتالیستی، فتوکاتالیز و جذب سطحی تحت شرایط بهینه بررسی شد. سپس اثر هم‌افزایی ( Synergistic effect) با استفاده از رابطه ۸ محاسبه گردید[۲۱].

رابطه ۸

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

### پایداری کارایی کاتالیست

پس از هر آزمایش، کاتالیست از طریق فیلتراسیون بازیابی شد، با آب دیونیزه به‌طور کامل شسته شد و سپس در دمای ۱۰۵ درجه سانتی‌گراد 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 شد[۲۲].

رابطه ۹

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

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 مهارکننده‌های رادیکالی

برای شناسایی گونه‌های فعال غالب در تجزیه آلاینده، اثر مهارکننده‌های رادیکالی آلی و معدنی بر فرایند در شرایط بهینه بررسی شد. مهارکننده‌های مورد مطالعه شامل ترت بوتیل الکل (TBA)، گاز نیتروژن، اسید اگزالیک و یون‌های معدنی شامل $NO_3^-$، $Cl^-$، $SO_4^{2-}$، $Mg^{2+}$، $Ca^{2+}$ و $HCO_3^-$ بودند. کارایی تجزیه میکروپلاستیک در حضور هر مهارکننده اندازه‌گیری و با آزمایش شاهد (بدون مهارکننده) مقایسه شد. درصد مهار نسبی با استفاده از رابطه ۱۰ محاسبه گردید[۲۳].

$$Inhibition\ (\%) = \frac{Efficiency_{control} - Efficiency_{scavenger}}{Efficiency_{control}} \times 100$$

رابطه ۱۰

## یافته‌ها

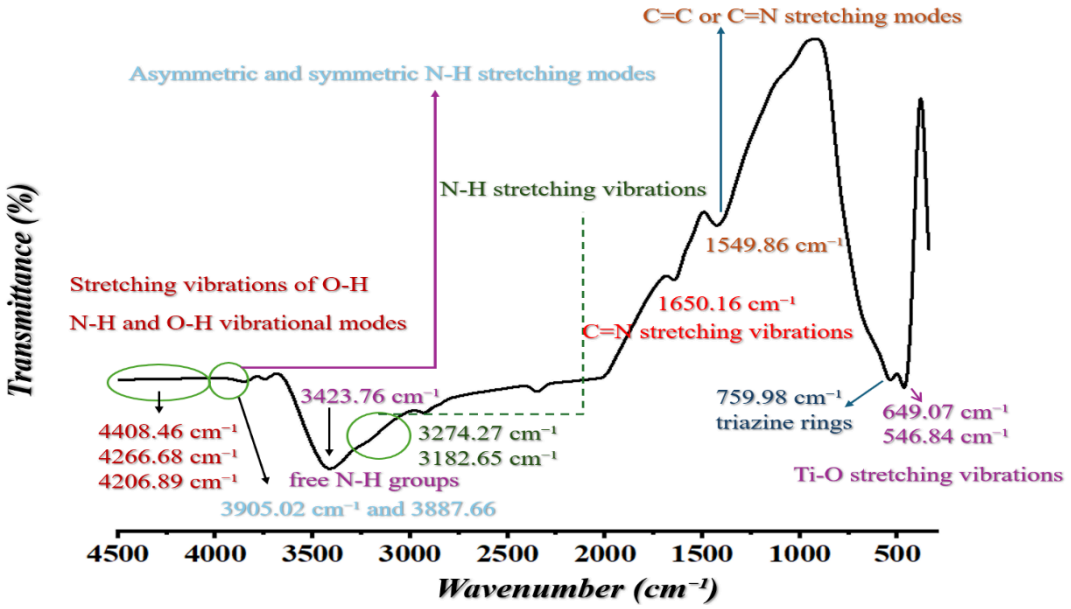
### مشخصات فتوکاتالیست

### طیف FTIR

طیف FTIR نانوکامپوزیت g-$C_3N_4$/$NH_2$-MIL-125(Ti)/$TiO_2$ در شکل ۲ ارائه شده است. این طیف چندین پیک جذبی مشخص را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده‌شده در ۴۴۰۸/۴۶ و ۴۲۶۶/۶۸ عکس سانتی‌متر به ارتعاشات کششی گروه‌های O-H مربوط می‌شوند که ناشی از مولکول‌های آب جذب‌شده و گروه‌های هیدروکسیل سطحی هستند؛ این گروه‌ها معمولاً در اکسیدهای فلزی مشاهده می‌شوند. پیک ۴۲۰۶/۸۹ عکس سانتی‌متر نیز به باندهای ترکیبی مربوط به مدهای ارتعاشی N-H و O-H نسبت داده می‌شود. در این

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

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 ۳۹۰۵/۰۲ و ۳۸۸۷/۶۶ عکس سانتی‌متر به ترتیب به مدهای کششی نامتقارن و متقارن N-H در ساختار کربن نیترید گرافیتی نسبت داده می‌شوند. همچنین باند جذبی قوی در ۳۴۲۳/۷۶ عکس سانتی‌متر نشان‌دهنده حضور گروه‌های آزاد N-H است که می‌توانند 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 ۳۲۷۴/۲۷ و ۳۱۸۲/۶۵ عکس سانتی‌متر به ارتعاشات کششی N–H درگیر در شبکه‌های پیوند هیدروژنی مربوط می‌شوند. پیک ۱۶۵۰/۱۶ عکس سانتی‌متر به ارتعاش کششی C=N در حلقه‌های تری‌آزین ساختار g-$C_3N_4$ نسبت داده می‌شود. باند جذبی در ۱۵۴۹/۸۶ عکس سانتی‌متر نیز مربوط به ارتعاشات کششی C=C یا C=N در سیستم آروماتیک است. همچنین پیک ۱۴۱۳/۸۷ عکس سانتی‌متر به ارتعاشات خمشی N-H یا مدهای تنفسی حلقه‌های تری‌آزین نسبت داده می‌شود. پیک ۷۵۹/۹۸ عکس سانتی‌متر به ارتعاش خمشی خارج از صفحه حلقه‌های تری‌آزین در g-$C_3N_4$ مربوط است. علاوه بر این، باندهای جذبی در ۶۴۹/۰۷ و ۵۴۶/۸۴ 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.



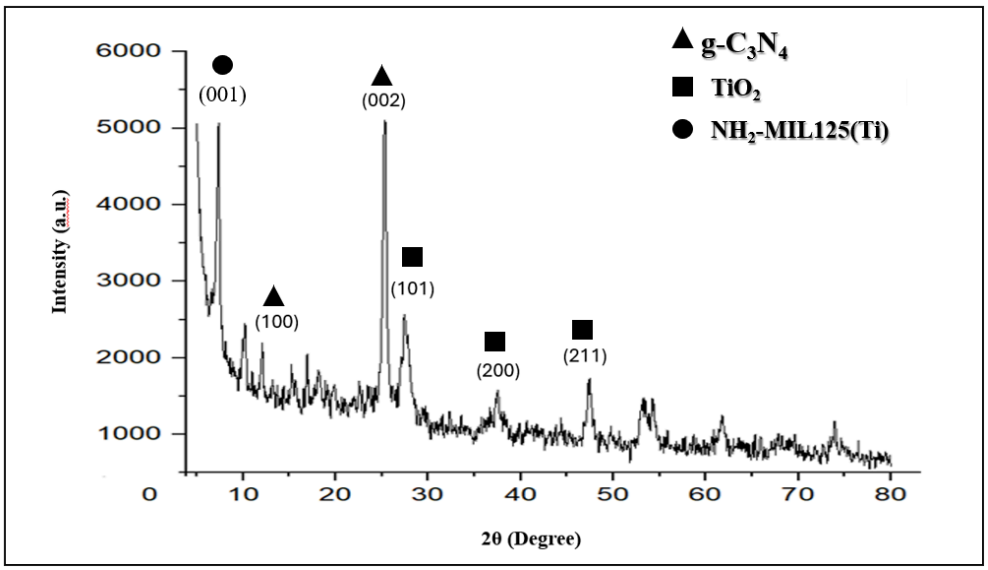

**شکل ۲. طیف FTIR فتوکاتالیست g-C3N4/NH2-MIL125(Ti)/TiO2**

**XRD**

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) 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 آناتاز $TiO_2$ در الگوی XRD مشاهده می‌شود که شامل پیک‌های °۲۵/۳ (۱۰۱)، °۳۷/۸ (۲۰۰) و °۴۸ (۲۱۱) است. این بازتابه‌ها حضور فاز آناتاز با کریستالینیتی مناسب را تأیید می‌کنند و عدم مشاهده پیک مشخصه فاز روتیل در

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

۲۷°/۴ نیز نشان‌دهنده خلوص فاز آناتاز است. همچنین پیک‌های ضعیف‌تری در محدوده ۱۰-۱۵° و ۲۰-۳۰° 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 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.



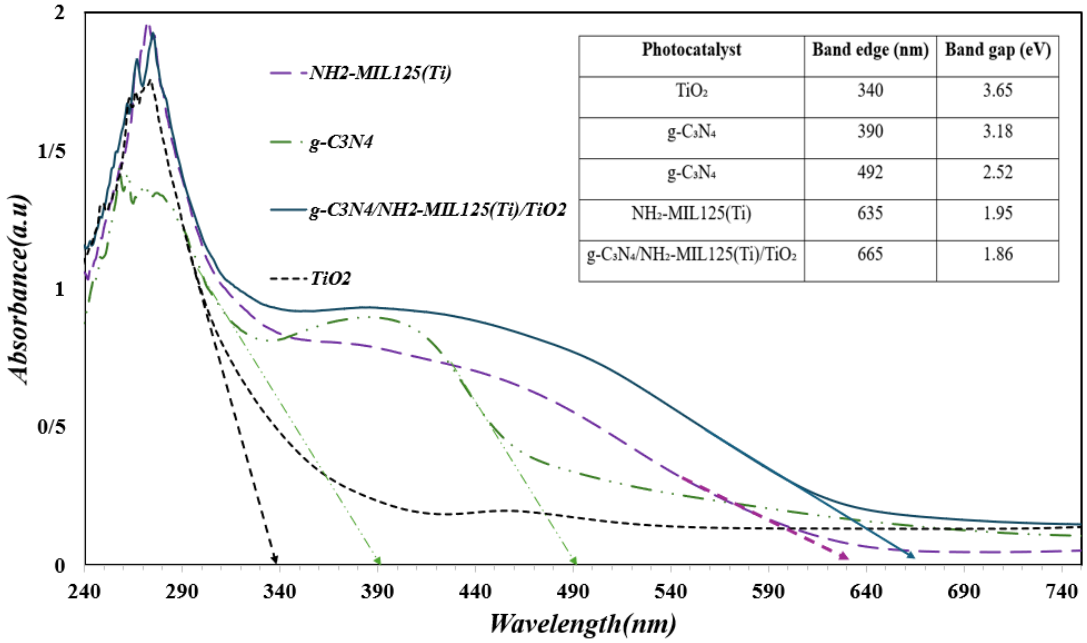

**شکل ۳. الگوی پراش پرتوی ایکس فتوکاتالیست g-$C_3N_4$/$NH_2$-MIL125(Ti)/$TiO_2$**

## UV-Vis DRS

طیف جذب UV–Vis ساختارهای g-$C_3N_4$، $NH_2$-MIL125(Ti)، $TiO_2$ 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 $TiO_2$، g-$C_3N_4$، $NH_2$-MIL125(Ti) و نانوکامپوزیت g-$C_3N_4$/$NH_2$-MIL125(Ti)/$TiO_2$ به‌ترتیب در حدود ۳۴۰، ۳۹۰ و 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.

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]




| Photocatalyst | Band edge (nm) | Band gap (eV) |
|---|---|---|
| $TiO_2$ | 340 | 3.65 |
| $g\text{-}C_3N_4$ | 390 | 3.18 |
| $g\text{-}C_3N_4$ | 492 | 2.52 |
| $NH_2$-MIL125(Ti) | 635 | 1.95 |
| $g\text{-}C_3N_4/NH_2$-MIL125(Ti)/$TiO_2$ | 665 | 1.86 |

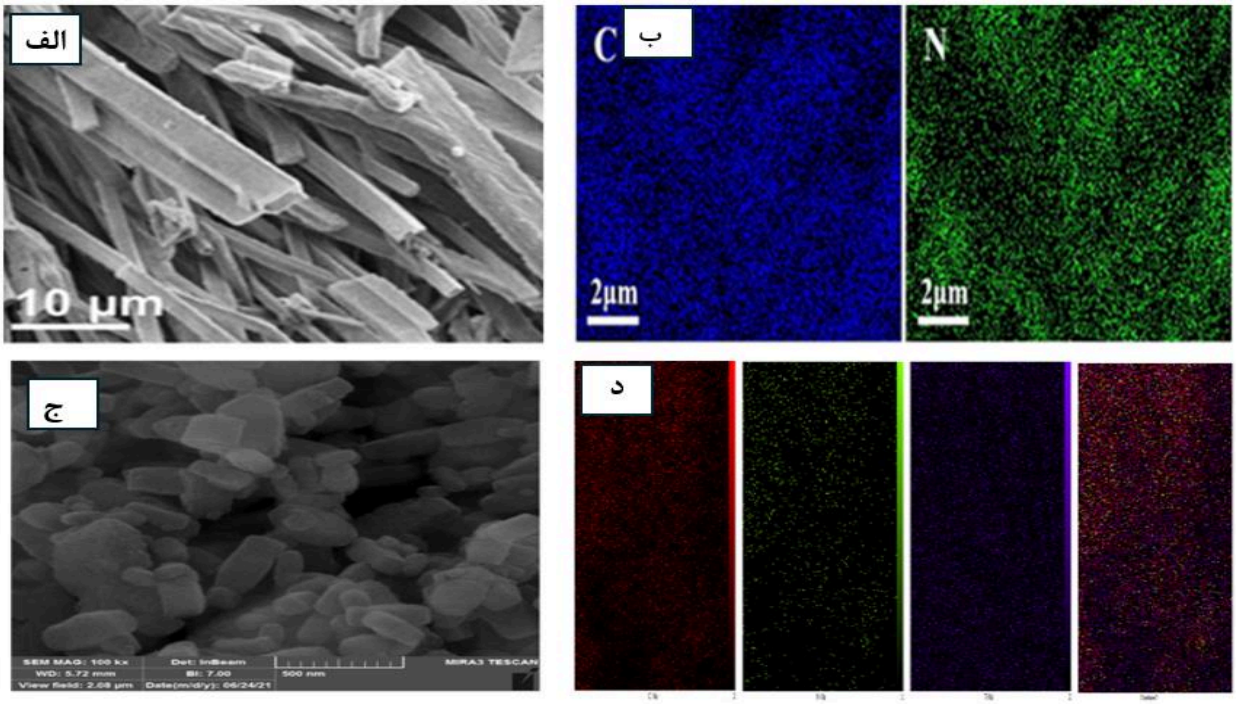
**شکل ۴. آنالیز طیف UV-Vis g-C3N4, NH2-MIL125(Ti), TiO2 و g-C3N4/NH2-MIL125(Ti)/TiO2**

## آنالیز مورفولوژی

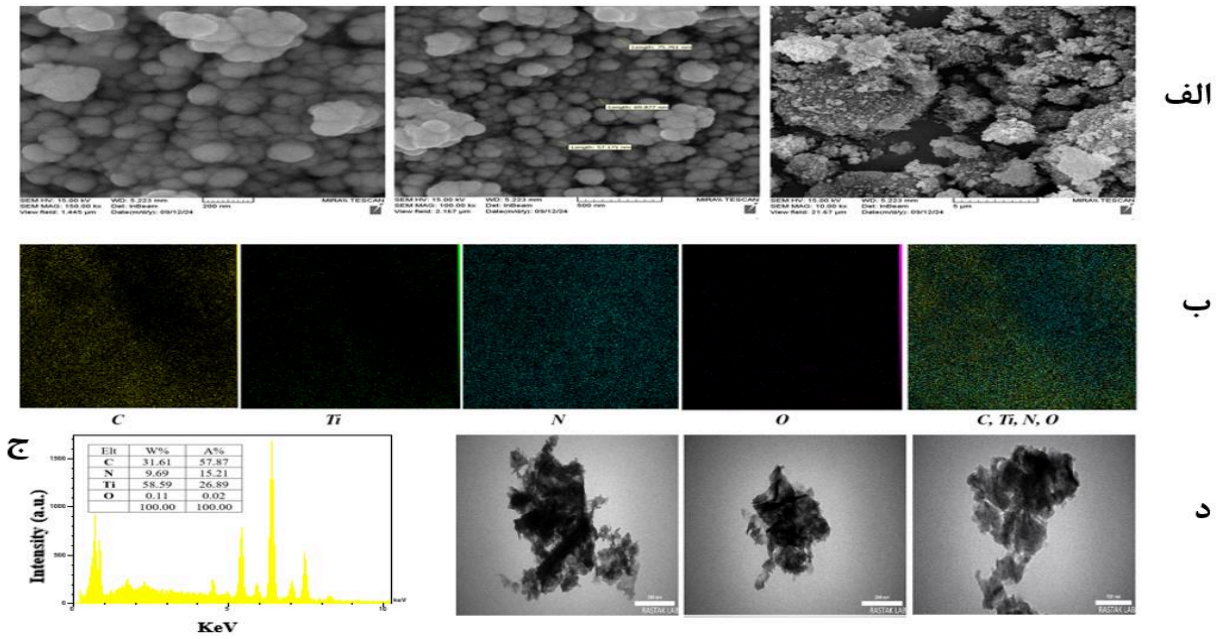
تصاویر FESEM مربوط به $g\text{-}C_3N_4$ (شکل ۵ الف) ساختار ورقه‌ای و لایه‌ای دوبعدی را نشان می‌دهد که به‌صورت ورقه‌هایی با ضخامت نانومتر تشکیل شده است. نقشه‌برداری EDX (شکل ۵ ب) توزیع یکنواخت عناصر C و N را در کل ساختار تأیید می‌کند. تصاویر FESEM $NH_2$-MIL-125(Ti) (شکل ۵ ج) ذرات بلوری با اندازه ۲۰۰–۵۰۰ 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.

درنانوکامپوزیت $g\text{-}C_3N_4/NH_2$-MIL-125(Ti)/$TiO_2$، (شکل ۶ الف) نشان می‌دهد که ذرات $TiO_2$ به‌صورت یکنواخت روی بستر ترکیبی توزیع شده‌اند. نقشه‌برداری EDX (شکل ۶ ب) توزیع یکنواخت عناصر C، N، Ti 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 سه‌جزئی است.

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]




**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)**



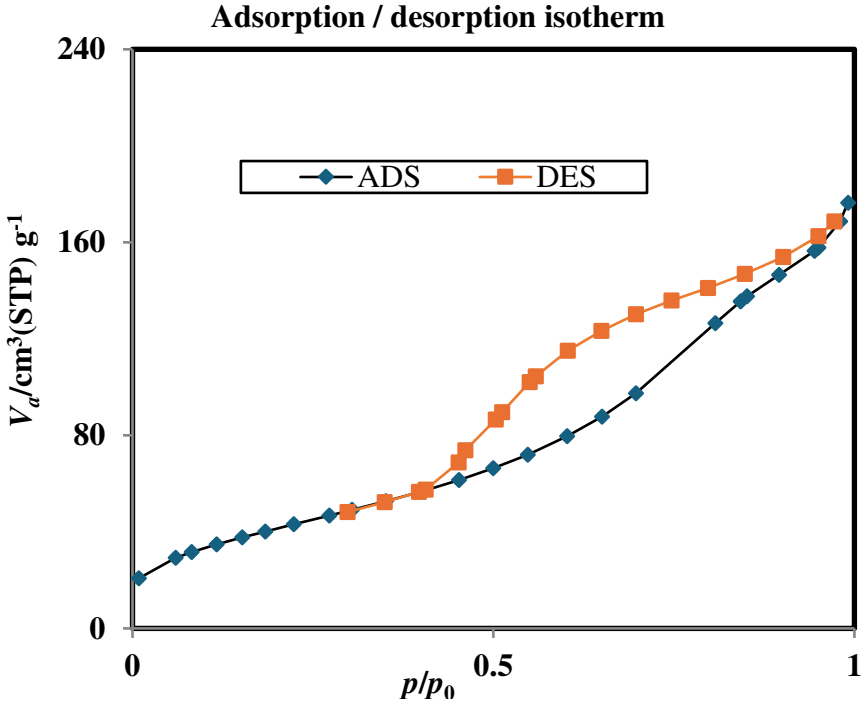

**شکل ۶. الف) FESEM، ب) EDX، ج) نقشه عنصری و د) TEM فتوکاتالیست g-C3N4/NH2-MIL125(Ti)/TiO2**

## آنالیز BET

نتایج آنالیز BET، ایزوترم جذب-واجذب نیتروژن و توزیع اندازه حفرات (BJH) نانوکامپوزیت g-$C_3N_4$/$NH_2$-MIL-125(Ti)/$TiO_2$ در شکل ۷ و جدول ۲ ارائه شده است.

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

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 هیسترزیس H3 است که به تراکم موئینه در حفرات و ساختارهای ورقه‌ای با حفرات شکاف‌مانند نسبت داده می‌شود. آنالیز BET سطح ویژه ۱۵۱/۵۱ مترمربع بر گرم و حجم میکروحفرات و نانوحفرات ۳۴/۸۱ سانتی‌مترمکعب بر گرم را نشان داد. حجم کل حفرات ۰/۲۷۱۷ سانتی‌مترمکعب بر گرم و قطر متوسط حفرات ۷/۱۷ نانومتر است که نشان‌دهنده وجود ترکیبی از ریزحفرات و مزوحفرات است. بر اساس مدل لانگمویر، حجم تک‌لایه ۳۱/۴۹ سانتی‌مترمکعب بر گرم و سطح ویژه ۱۳۶/۷ سانتی‌مترمربع بر گرم محاسبه شد. نتایج t-Plot سطح ویژه ریزحفرات را ۱۲۸/۹ سانتی‌مترمربع بر گرم نشان داد. همچنین آنالیز BJH حجم مزوحفرات ۰/۲۷۲۶ سانتی‌مترمکعب بر گرم، شعاع غالب حفره ۱/۸۵ نانومتر و سطح مرتبط ۱۷۰/۸۶ سانتی‌مترمربع بر گرم را گزارش کرد.




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

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

| BET | | |
|---|---|---|
| **پارامترها** | مقدار | واحد |
| **حجم** | ۳۴/۸۱۱ | سانتی مترمکعب برگرم |
| **مساحت سطحی** | ۱۵۱/۵۱ | مترمربع بر گرم |
| **C** | ۶۹/۴۳ | – |
| **حجم خلل و فرج کل ($P/P_0$=0.99)** | ۰/۲۷ | سانتی مترمکعب برگرم |

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

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

## فرایند ازناسیون فتوکاتالیستی

### آنالیز آماری

طبق نتایج طراحی آزمایش تخریب میکروپلاستیک پلی‌اتیلن، مدل درجه دوم با p-value بسیار معنی‌دار (<۰/۰۰۰۱) و lack-of-fit غیرمعنی‌دار (۰/۳۶) به عنوان مناسب‌ترین مدل انتخاب شد. همچنین مقادیر $R^2$=۰/۹۹، Adjusted $R^2$=۰/۹۸ و Predicted $R^2$=۰/۹۷ 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=۱/۳۵ و p=۰/۳۶ غیرمعنی‌دار بوده و بیانگر انطباق مناسب مدل با داده‌های تجربی است.

همچنین مقدار پایین ضریب تغییرات (CV<٪۱۰) دقت و قابلیت اعتماد داده‌های آزمایشگاهی را تأیید می‌کند. معادله چندجمله‌ای مدل برای پیش‌بینی درصد تخریب میکروپلاستیک پلی‌اتیلن بر اساس فاکتورهای کدگذاری‌شده به صورت رابطه ۱۱ به دست آمد.

$$\text{PEMP degradation } (\%) = ۹۰/۷۳ + ۰/۱۵A + ۲/۷B + ۴/۰۹C + ۳/۴۸D - ۴/۰۶E - ۰/۳۹AB + ۱/۸AC + ۰/۶۸AD - ۰/۹۷AE + ۰/۷۹BC + ۱/۴۵BD - ۰/۶۸BE + ۱/۵۹CD - ۱/۸CE - ۰/۲۲DE - ۷A^2 - ۱/۳۷B^2 - ۲/۷C^2 - ۲/۲D^2 - ۲/۷E^2$$

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 پیش‌بینی‌شده مدل تطابق خوبی دارد.

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

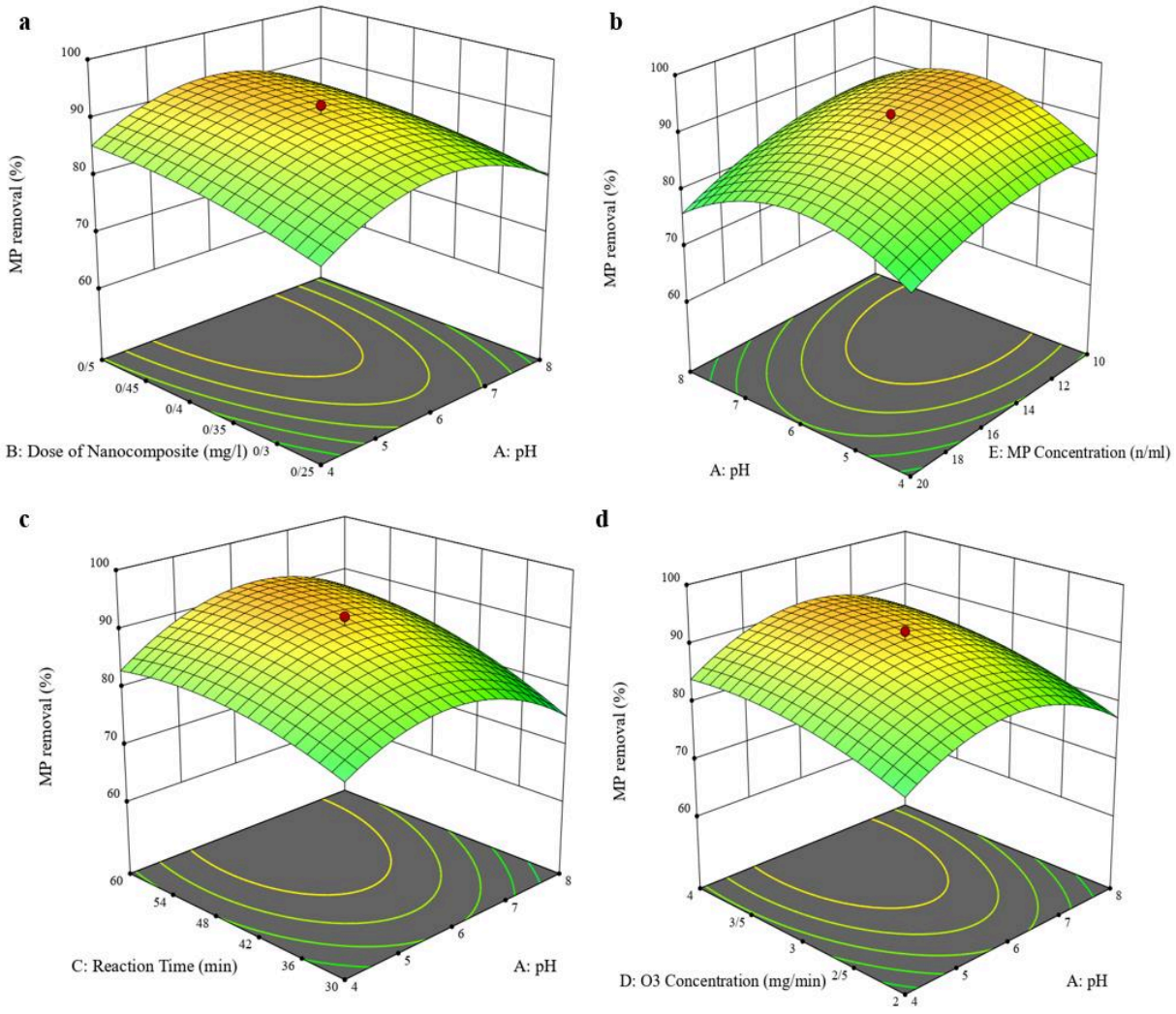
جدول ۳. نتایج آنالیز ANOVA مدل فرایند ازناسیون فتوکاتالیستی

| 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 کاتالیست | 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 | | | | |

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

## 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 پلی اتیلن را به عنوان تابعی از pH اولیه، دوز فتوکاتالیست، غلظت اولیه میکروپلاستیک پلی اتیلن، 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 (۶۰) 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 بررسی‌شده موجب افزایش راندمان تخریب شد و بیشترین کارایی در ۳/۵ میلی گرم بر دقیقه مشاهده گردید.



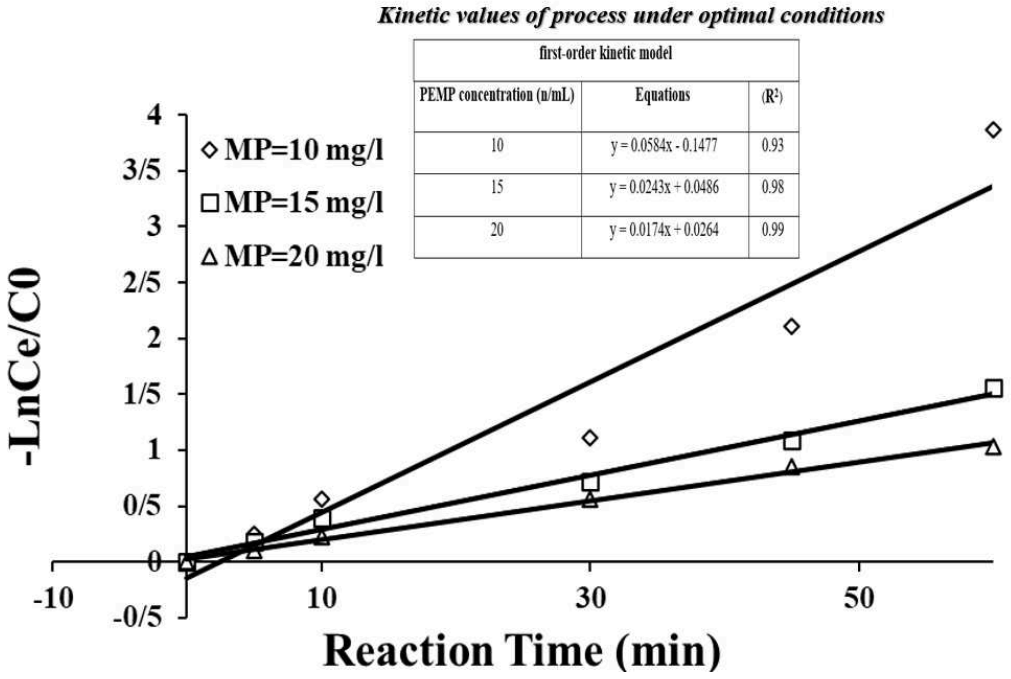



[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

**شکل ۸. تصاویر سه بعدی تخریب میکروپلاستیک پلی اتیلن**

## 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 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 به‌تدریج کاهش یافت.




**شکل ۹. سینتیک درجه اول در شرایط بهینه فرآیند ازناسیون فتوکاتالیستی**

## اثر هم افزایی، حذف COD و TOC و استفاده مجدد فتوکاتالیست

مقایسه عملکرد فرآیندهای منفرد، دوتایی و ترکیبی فرایند ازناسیون فتوکاتالیستی در تخریب میکروپلاستیک پلی اتیلن تحت شرایط بهینه تفاوت قابل توجهی در کارایی آن‌ها نشان داد. فرآیندهای 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، فرآیندهای دوتایی نظیر ازن زنی کاتالیستی (۶۶ درصد)، فوتوکاتالیست (۵۸ درصد) و ازن-UV (۶۴ درصد) بهبود قابل ملاحظه‌ای در راندمان تخریب نشان دادند. بیشترین کارایی مربوط به فرآیند ازناسیون 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 فوتوکاتالیستی در شش چرخه متوالی مورد بررسی قرار گرفت. کارایی حذف میکروپلاستیک از ۹۷/۴ درصد در

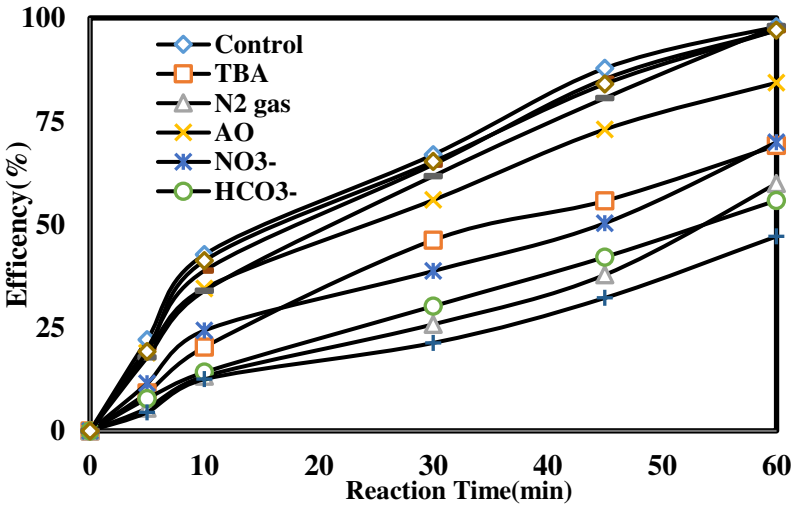
[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

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

## اثر ربایندە های رادیکال

تاثیر حضـــور یون‌های مختلف بر کارایی فرایند ازناســـیون 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 نداشـــت. یون‌های تک‌ظرفیتی ســـدیم و پتاســـیم تأثیری بر راندمان فرآیند ندارند، در حالی که حضـــور یون‌های دوظرفیتی مینزیم و کلســـیم موجب افزایش کارایی حذف شد.

برای شـــناســـایی گونه‌های فعال اکســـیدکننده، آزمون‌های اســـکاونجر انجام شـــد. در این آزمایش‌ها، اســـید اگزالیک (OA) به‌عنوان عامل مهارکننده برای ســـوپراکسید و جفت الکترون–حفره، ترت بوتیل الکل برای اکســـیژن 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. تاثیر یون ها و ربایندە های رادیکال بر کارایی فرایند ازناسیون فتوکاتالیستی در حذف میکروپلاستیک پلی اتیلن**

## بحث

نتایج حاصـــل از آنالیز FTIR بیانگر تشـــکیل موفق نانوکامپوزیت $g\text{-}C_3N_4/NH_2\text{-}MIL\text{-}125(Ti)/TiO_2$ و حفظ ســـاختار هر یک از اجزای تشـــکیل‌دهنده آن اســـت. حضـــور هم‌زمان باندهای مشـــخصـــه مربوط به $g\text{-}C_3N_4$، چارچوب $NH_2\text{-}MIL\text{-}125(Ti)$ و $TiO_2$ نشـان 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 بین‌ســـطحی میان اجزای مختلف نانوکامپوزیت اســـت. باندهای کششـی Ti-O مشـاهده‌شـده در ناحیه فرکانسـی پایین نیز حضـــور ســـاختارهای 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

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

بین فازی باشد. چنین برهم‌کنش‌هایی می‌توانند انتقال بار میان اجزای نیمه‌رسانا را تسهیل کرده و در نهایت موجب بهبود عملکرد فتوکاتالیستی شوند. نتایج به‌دست‌آمده با مطالعات پیشین در زمینه نانوکامپوزیت‌های مشابه همخوانی دارد. برای مثال، لی و همکاران نانوکامپوزیت g-C3N4/NH2-MIL-125(Ti) را به روش سونوشیمیایی سنتز و در طیف FTIR آن باندهایی در محدوده ۳۲۰۰–۳۴۰۰ عکس سانتی‌متر مشاهده نمودند که به ارتعاشات کششی گروه‌های N-H آزاد و درگیر در پیوند هیدروژنی در ساختارهای g-C3N4 و NH2-MIL-125(Ti) نسبت داده شد. همچنین باندهایی در حدود ۱۶۰۰ عکس سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات کششی C=N در حلقه‌های تری‌آزین و باندهایی در حدود ۱۴۰۰ عکس سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات خمشی N-H گزارش شد که نشان‌دهنده حفظ ساختار g-C3N4 در نانوکامپوزیت بود[۲۴]. یانگ و همکاران نانوکامپوزیت g-C3N4/TiO2 را از طریق ترمولیز MIL-125(Ti) سنتز کردند. طیف FTIR این نانوکامپوزیت نیز باندهایی در حدود ۳۴۰۰ عکس سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات کششی N-H و حدود ۱۶۰۰ عکس سانتی‌متر مربوط به ارتعاشات کششی C=N نشان داد که بیانگر ایجاد برهم‌کنش‌ها بین g-C3N4 و TiO2 بود [۲۵]. در مقایسه با این مطالعات، طیف FTIR نانوکامپوزیت g-C3N4/NH2-MIL-125(Ti)/TiO2 سنتز شده در این پژوهش نیز باندهای مشخصی در نواحی مربوط به ارتعاشات N-H و C=N نشان می‌دهد. این تطابق بیانگر سنتز موفق نانوکامپوزیت سه‌جزئی با حفظ ساختارهای اصلی اجزا و ایجاد برهم‌کنش‌های مؤثر بین آن‌ها است؛ برهم‌کنش‌هایی که می‌توانند نقش مهمی در افزایش کارایی فوتوکاتالیستی ماده سنتزشده ایفا کنند.

نتایج XRD نشان می‌دهد که ساختار بلوری g-C3N4، TiO2 و NH2-MIL-125(Ti) در طی فرایند سنتز حفظ شده است. حضور پیک‌های مشخصه g-C3N4 در ناحیه زاویه کم نشان‌دهنده پایداری ساختار لایه‌ای آن در کامپوزیت است، در حالی که پیک‌های شاخص آناتاز TiO2 بیانگر تشکیل فاز بلوری فعال فتوکاتالیستی می‌باشند. عدم مشاهده فاز روتیل و حفظ پیک‌های مربوط به NH2-MIL-125(Ti) نیز نشان می‌دهد که چارچوب MOF بدون تخریب در ساختار نهایی حضور دارد. از سوی دیگر، تشکیل TiO2 نانوکریستالی در کنار صفحات g-C3N4 می‌تواند موجب افزایش سطح تماس بین‌فازی و تسهیل انتقال بار شود[۲۷،۲۶،۱۵].

نتایج UV–Vis نشان می‌دهد که TiO2 با گاف نواری ۳/۶۵ الکترون ولت عمدتاً در ناحیه فرابنفش فعال است که با محدوده ۳/۲ – ۳/۷ الکترون ولت گزارش‌شده برای TiO2 آناتاز مطابقت دارد[۲۸،۲۹]. در مقابل، g-C3N4 دو لبه جذب در ۳۹۰ و ۴۹۲ نانومتر نشان می‌دهد که ماهیت دوگانه پهنای نواری آن را تأیید می‌کند، پدیده‌ای که در مطالعات پیشین نیز گزارش شده و می‌تواند ناشی از نقص‌های ساختاری یا روش سنتز باشد[۳۰]. NH2-MIL125(Ti) با لبه جذب ۶۳۵ نانومتر (۱/۹۵ الکترون ولت) انتقال قابل توجهی به سمت نور مرئی نشان می‌دهد که با نتایج زئو و همکاران همخوانی دارد[۳۱]. در نانوکامپوزیت سه‌جزئی، لبه جذب به ۶۶۵ نانومتر (۱/۸۶ الکترون ولت) منتقل شده است که نشان‌دهنده اثر هم‌افزایی میان g-C3N4 و TiO2 در چارچوب NH2-MIL125(Ti) است. این انتقال به سمت طول موج‌های بلندتر باعث کاهش پهنای نواری و افزایش جذب نور مرئی شده و در نتیجه می‌تواند تولید جفت‌های الکترون–حفره را افزایش دهد. چنین رفتاری مشابه نتایج صالح و همکاران در کامپوزیت Cu/g-C3N4/TiO2 با لبه جذب حدود ۶۶۰ نانومتر گزارش شده است[۲۹].

ساختار ورقه‌ای g-C3N4 مشاهده‌شده در تصاویر FESEM با مطالعات پیشین همخوانی دارد و نشان می‌دهد که روش سنتز مورد استفاده قادر به تولید نانوشیت‌هایی با سطح ویژه بالا است[۳۲]. چنین ساختاری با

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

کاهش مقاومت انتشـــار حامل‌های بار و افزایش محل‌های فعال سـطحی می‌تواند عملکرد فتوکاتالیستی را بهبود دهد، همان‌گونه که در مطالعات لیو و همکاران نیز گزارش شـده اســت[۳۳]. مورفولوژی بلوری $NH_2$-MIL-125(Ti) بـا اشـــکال مکعبی تـا هشـــت‌وجهی و انـدازه یکنواخـت، نشان‌دهنده تشکیل موفق چارچوب MOF با کریستالی بالا اسـت. این نوع مورفولوژی در مطالعات لی و همکاران نیز برای $NH_2$-MIL-125(Ti) گزارش شـــده و با افزایش سطح ویژه و فعالیت کاتالیستی مرتبط دانسته شده است[۳۴]. در نانوکامپوزیت نهایی، توزیع یکنواخت ذرات $TiO_2$ بر روی بستر $g\text{-}C_3N_4/NH_2$-MIL-125(Ti) نشان‌دهنده سنتز موفق ساختار سه‌جزئی است. حضور همزمان عناصر C، N، Ti و O در نقشـه‌برداری عنصـری و طیف EDX تشـــکیل کامپوزیت را تأیید می‌کند. علاوه بر این، وجود مرزهـای فـازی در تصـــاویر TEM بیـانگر ایجـاد پیونـد ناهمگون مؤثر میان اجزا اســت. چنین ســاختاری می‌تواند مســـیرهای متعددی برای انتقال الکترون ایجاد و جدایش مؤثر جفت‌های الکترون–حفره را تســـهیل کند؛ عاملی که نقش مهمی در افزایش کارایی فتوکاتالیســـتی نانوکامپوزیت دارد.

ایزوترم نوع IV همراه با هیســـترزیس H3 نشـــان‌دهنده حضـور سـاختارهای لایه‌ای و تجمع صـفحات با حفرات شـــکاف‌مانند اســـت که با مورفولوژی ورقه‌ای $g\text{-}C_3N_4$ و سـاختار کامپوزیتی مشـاهده‌شـده در تصـاویر FESEM مطابقـت دارد. چنین ســـاختـاری معمولاً بـا پخش مؤثر مولکول‌ها و تســـهیل دســـترســـی به محل‌های فعال در سیسـتم‌های فتوکاتالیسـتی مرتبط اسـت. سـطح ویژه برای نانوکامپوزیت به‌طور قابل توجهی بیشـتر از نیمه‌رسـاناهای خالص است، اما نسبت به $NH_2$-MIL-125(Ti) خالص کمتر می‌باشـد. این کاهش سـطح ویژه احتمالاً ناشـی از تشکیل ناهمگون و پوشش بخشی از منافذ MOF توسط $TiO_2$ و صـفحات $g\text{-}C_3N_4$ اســـت. با این حال، این یکپارچه‌ســـازی ســـاختاری منجر به ایجاد توزیع متعادل ریزحفرات و مزوحفرات شـــده اســـت. وجود همزمان ریزحفرات و مزوحفرات نقش مهمی در عملکرد فتوکاتالیســـتی ایفا می‌کند؛ به‌طوری‌که ریزحفرات ظرفیت جذب بالاتری برای آلاینده‌ها فراهم می‌کنند، در حالی‌که مزوحفرات انتقال جرم و نفوذ مولکول‌ها به محل‌های فعال را تســـهیل می‌کنند. بنابراین، ســـاختار متخلخل این نانوکامپوزیت می‌تولند 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 اکسـیداسـیون ناشـی از ازن به طور همزمان رخ می‌دهند. pH می‌تواند هم بر سـرعت 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 صـــفر ($pH_{zpc}\approx$۶/۸) کاتالیســـت اســـت. در این شـــرایط، ســـطح کاتالیســـت دارای بار مثبت و ســـطح میکروپلاســـتیک دارای بار منفی اســـت، که منجر به جذب الکترواســـتاتیکی قوی و افزایش تمـاس بین آلاینـده و ســـایت‌های فعال می‌شـــود. از آنجا که جفت‌های الکترون–حفره عمر کوتاهی دارند، جذب آلاینده بر سطح کاتالیست موجب می‌شـــود واکنش تخریب ســـریع‌تر از مولکول‌های موجود در فاز محلول انجام شـود[۳۵،۳۶]. در pHهای بسـیار قلیایی، هر دو سطح کاتالیست و میکروپلاستیک دارای بار منفی می‌شـــوند و دافعه الکترواســـتاتیکی مانع جذب مؤثر می‌گردد. علاوه بر این، تولیـد بیش از حـد رادیکـال‌هـای هیدروکسـیل 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 فوتوکاتالیست منجر شود[37]. مطالعات پیشین نیز نشان داده‌اند که pH از طریق کنترل بار سطحی فوتوکاتالیست، سرعت تجزیه ازن و تولید گونه‌های فعال اکســـیژن نقش تعیین‌کننده‌ای در تخریب میکروپلاستیک‌ها دارد[۳۸، ۳۹].

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

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، رلندمان فرآیند ثلبت ملنده یا کاهش یافت. این کاهش می‌تولند 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[۴۲،۴۱]. در مطالعه‌ی جیا و همکاران مشخص شد که مقدار کاتالیست بر کارایی فرآیند فتوکاتالیستی ازناسیون 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 $g\text{-}C_3N_4$ 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]. مطالعه لی و همکاران نشان داد که افزایش غلظت گاز ازن در فرآیند فتوکاتالیستی ازوناسیون با نانوکاتالیست $Bi_2WO_6$ موجب افزایش قابل‌توجه 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 ازناسیون 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 شبه‌پایدار برسد[51]. مطالعه 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].

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

در فرآیند ازناسیون فتوکاتالیستی، برهم‌کنش هم‌زمان ازن، تابش UV-A و نانوکامپوزیت g-$C_3N_4$/$NH_2$-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 دی اکسید کربن، آب و یون‌های معدنی تبدیل می‌شوند. نتایج آزمون‌های اسکاونجر نیز این مکانیسم را تأیید می‌کند، به‌گونه‌ای که بیشترین کاهش راندمان در حضور گاز نیتروژن و سپس ترت–بوتیل الکل 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

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

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 فرآیندهای 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 بی کربنات 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]. کوینتانا و همکاران نقش مهم اکسیژن نوزاد را در سیستم‌های مبتنی بر $g\text{-}C_3N_4$ گزارش کرده‌اند، هرچند سهم رادیکال سوپر اکساید در آن مطالعه کمتر از نتایج مشاهده‌شده در این پژوهش بوده است[۶۴].

## نتیجه گیری

سنتز موفق نانوکامپوزیت $g\text{-}C_3N_4/NH_2\text{-}MIL\text{-}125(Ti)/TiO_2$ 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 مزومتخلخل شده است که این

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

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 سنتز 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

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

## References


1. Saulawa BS, Bodede 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, Warrier 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. Andrady 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-Rodriguez 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.(۷)
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, Esrafili 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 $Nh_2$-Mil-125@ G-$C_3N_4$ 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.




[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

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-Nuñez 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. Masjidin 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, Mmelesi 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




[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]

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, Rodriguez-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.

[ Downloaded from jehe.abzums.ac.ir on 2026-11-01 ]