

Available online @ www.jscw.icrc.ac.ir Journal of Studies on Color World, 15, 2(2025), 281-295 Article type: Research



Photocatalytic and Kinetics Studies of Colored and Agriculture Wastewater Treatment Using Bismuth OxyBromide Reinforced with a Trace Amount of Metal-Organic Framework (Zr) Nanoparticles

Bahman Rezaei, Farhad Rahmani*, Mehrdad Khamforoush

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Kurdistan, P. O. Box: 66177-15175, Sanandaj, Iran.

ARTICLE INFO

ABSTRACT

Article history: Received: 14-03-2025 Accepted: 25-05-2025 Available online: 28-06-2025 Print ISSN: 2251-7278 Online ISSN: 2383-2223 **DOI: 10.30509/jscw.2025.167497.1227**

Keywords:

Photocatalytic treatment Metal-organic frameworks Bismuth oxybromide Methyl orange Bentazon In this study, a bismuth oxybromide nanocomposite containing 2.5 wt% metalorganic framework (Zr) nanoparticles was synthesized using a wet chemical method under vigorous stirring for the degradation of bentazon and methyl orange and characterized by XRD, FESEM/EDX, FTIR, UV-DRS and PL analyses, By adding a small amount of metal-organic framework (MOF), the nanocomposite exhibited better photocatalytic activity compared to pure bismuth oxybromide. The synthesized nanocomposite successfully degraded 34.9% of bentazone under UV irradiation and 25% under visible light within 120 min. Additionally, it achieved 97.4% and 91.3% degradation of methyl orange under UV and visible light, respectively. Kinetic studies indicated that the pollutant removal results followed the first-order model. The improvement in the degradation efficiency is attributed to the increased adsorption capacity and reduced recombination rate, which play a crucial role in enhancing photocatalytic performance. Furthermore, the interaction between MOF and bismuth oxybromide semiconductor prevents the accumulation of bismuth-based nanosheets, leading to more effective pollutant degradation. These findings suggest that adding a small amount of metal-organic framework (Zr) not only has no impact on the photocatalyst cost but can also significantly improve the adsorption capacity and photocatalytic efficiency of bismuth oxybromide, making it a promising option for advanced wastewater treatment applications.

Corresponding author: * f.rahmanichiyane@uok.ac.ir





دسترسی آنلاین: www.jscw.icrc.ac.ir نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ/ 16، (۳۰(۱۴۰۴)، ۲۹۵-۲۸۱ نوع مقاله: پژوهشی دسترسی آزاد

مطالعات فوتوکاتالیزی و سینتیکی تصفیه پسابهای رنگی و کشاورزی با استفاده از بیسموت اکسیبرومید بهبودیافته با مقدار بسیار کم از نانوذرات چارچوب فلز-آلی (زیرکونیم)

بهمن رضائی^۱، فرهاد رحمانی^۴*، مهرداد خامفروش^۲ ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران کدپستی: ۶۶۱۷۷۱۵۱۷۵. ۲- دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی، دانشگاه کردستان، سنندج، ایران، کدپستی: ۶۶۱۷۷۱۵۱۷۵.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله: تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۲۴ در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۴/۰۴/۰۷ شاپا چاپی: ۲۲۵۹–۲۲۵۱ شاپا الکترونیکی: ۲۲۲۳–۲۳۸۳

DOI: 10.30509/jscw.2025.167497.1227

واژەھاي كليدى:

تصفیه فوتوکاتالیزی چارچوبهای فلز-آلی بیسموت اکسی برومید متیل اورانژ بنتازون

چکیدہ

در این تحقیق، نانوکامپوزیت بیسموت اکسیبرومید حاوی ۲/۵ درصد وزنی از نانوذرات چارچوب فلز-آلی (زیرکونیم)، جهت تجزیه علفکش بنتازون و رنگزای متیل اورانژ به روش شیمیایی مرطوب و تحت اختلاط شدید سنتز و خصوصیات آن با آزمون هایی چون XRD، UV-DRS ،FTIR ،FESEM/EDX و PL شناسایی شد. نتایج نشان داد که با افزودن مقدار کمی از چارچوب فلز- آلی، نانوکامیوزیت مذکور فعالیت فوتوکاتالیزی بهتری را در مقایسه با نيمهرساناي خالص بيسموت اكسي بروميد از خود نشان مي دهد. نانوكاميوزيت سنتزشده موفق شد طی ۱۲۰ دقیقه، ۳۴/۹ درصد از آلاینده بنتازون را تحت تابش نور فرابنفش و ۲۵ درصد از آن را تحت نور مرئی تجزیه کند. همچنین، این نانوکامپوزیت توانست ۹۷/۴ و ۹۱/۳ درصد از رنگزای متیل اورانژ را به ترتیب تحت تابش نور فرابنفش و نور مرئی حذف نماید. مطالعات سینتیکی بیانگر تبعیت نتایج حذف آلایندهها از مدل مرتبه اول بود. بهبود در کارایی تجزیه بنتازون و رنگزای متیل اورانژ به بیشتر شدن ظرفیت جذب آلاینده و کاهش نرخ بازترکیب جفتهای الکترون-حفره نسبت داده می شود که نقش حیاتی در بهبود عملکرد فوتوكاتاليزي دارد. بهعلاوه، تعامل بين چارچوب فلز-آلي و نيمهرساناي بيسموت اكسيبروميد از تجمع و انباشت نانوصفحات بیسموتی جلوگیری می کند که باعث تجزیه مؤثرتر آلایندهها می شود. این یافته ها نشان می دهد که افزودن مقدار کمی از چارچوب فلز-آلی (زیرکونیم) نهتنها تأثیری بر هزینه تمام شده فوتوکاتالیست ندارد، بلکه می تواند ظرفیت جذب و کارایی فوتوکاتالیزی بیسموت اکسیبرومید را بطور چشمگیری بهبود بخشد و آن را به یک گزینه نویدبخش برای کاربردهای پیشرفته تصفیه پساب تبدیل کند.



Corresponding author: * f.rahmanichiyane@uok.ac.ir

۱– مقدمه

کمبود آب یکی از چالشهای جهانی و جدی است که میلیونها نفر را از دسترسی به آب پاک و سالم محروم کرده است (۱). بهرهبرداری بیرویه انسان از دو منبع کلیدی انرژی و آب بحران های جدی از جمله گرمایش جهانی و آلودگی آب را به همراه داشته است. اگرچه آب یکی از نیازهای اساسی برای بقای انسان و یک منبع طبیعی فراوان است، اما مدیریت آن اغلب ناکافی است (۲). به گزارش سازمان بهداشت جهانی، عدم توجه به حل مناسب مشکل آلودگی آب، منابع آب آشامیدنی جهان را به شدت تحت تأثير قرار داده و سالانه به مرگ یک میلیون نفر منجر می شود (۳). هدف اصلى تصفيه آبهاي آلودهشده كه به عنوان يساب شناخته مي شوند، حذف آلایندهها، سموم و یاتوژنهای مضر است تا آب تصفیهشده، به طور ایمن به محیط زیست بازگردانده شود و برای اهداف مختلف استفاده شود (۴). در میان انواع آلایندهها، حذف آلایندههای آلی به دلیل فراوانی در منابع آبی و گستردگی این ترکیبات که علف کش ها، داروها، رنگها و مواد شیمیایی صنعتی را در بر می گیرند، از اهمیت ویژهای برخوردار است. در این میان، دو دسته از آلایندههای آلی یعنی رنگزاها و سموم کشاورزی، به دلیل گستردگی کاربرد و اثرات مخرب زیستمحیطی، از اهمیت بسزایی برخوردارند. صنعت نساجی، به عنوان یکی از صنایع برجسته در بسیاری از کشورها، با چالش تولید بیرویه پساب مواجه است. در فرایند تولید پارچه، به ویژه در مراحل چاپ و رنگرزی، مقادیر قابل توجهی آب و انواع رنگزاهای شیمیایی مصرف می شود. متأسفانه، بخش قابل توجهی از این رنگزاها (حدود ۱۱ تا ۱۵ درصد) به عنوان پساب صنعتی وارد منابع آبی شده و منجر به آلودگی می گردد (۵). از سوی دیگر، استفاده بی رویه و ناگزیر از علف کشها در فعالیتهای کشاورزی، یکی دیگر از منابع اصلی آلودگی آب محسوب می شود. حذف علف کش ها، به دلیل مقاومت زیستی بالا، سمی بودن، سرطانزایی و اختلال در غدد درون ریز، برای جلوگیری از آسیب به گونههای زنده، امری ضروری است (۶). روشهای متعددی برای تصفیه پساب توسعه یافتهاند که شامل فیلتراسیون (۷،۸)، فرایندهای غشایی (۱۰ .۹)، تصفیه زیستی (۱۱، ۱۲)، جذب سطحی (۱۳، ۱۴) و دیگر روشهای فیزیکی است (۱۵). اما این روشها معایبی مانند محدودیت در حذف آلایندهها، تولید محصولات جانبی مضر و زمان ر بودن دارند. با توجه به اهمیت حفظ محیط زیست، محققان به دنبال فناوری های جایگزین سازگار با محیط زیست هستند. در سالهای اخیر، استفاده از فوتوکاتالیستها برای حذف آلایندههای آلی از آب، توجه بسیاری را به خود جلب کرده است (١٩-١۶). فوتوكاتاليستها با جذب فوتونها، جفتهاى الكترون-حفره ايجاد مي كنند كه منجر به تجزيه مواد آلي مي شود (٢٠). فرايند تجزيه فوتوكاتاليزي به دليل مزايايي مانند شرايط عملياتي ملايم، غيرسمي بودن، امکان استفاده از انرژی خورشیدی و تولید محصولات بیضرری مانند آب و دیاکسیدکربن، چشمانداز بسیار خوبی برای کاربردهای صنعتی دارد و به عنوان یک فناوری سبز توجه ویژهای را به خود جلب کرده است (۲۲

۲۱، در میان فوتوکاتالیستهای مورد بررسی، نیمههادیهای مبتنی بر بيسموت مانند BiO3 (۲۲)، BiOX (۲۴) BiPO4 و ۲۵-۲۷) و NaBiO3 بيسموت مانند (۲۸) به دلیل هزینه پایین، غیرسمی بودن و کارایی بالا در حضور نور خورشید/نور مرئی بسیار نویدبخش هستند. ترکیب BiOBr به عنوان یک نیمههادی نوع p با ساختار لایهای و به دلیل فعالیت فوتوکاتالیزی نسبتاً مناسب و پایداری آن تحت تابش نور مرئی، بسیار مورد توجه محققان قرار گرفته است (۲۹). با این حال، بازترکیب سریع حاملهای بار تولیدشده، كارايي فوتوكاتاليزي BiOBr را كاهش مي دهد. روش هاي اصلاحي مختلفي برای حل این مشکل توسعه یافتهاند که یکی از آنها ساخت اتصال ناهمگون با سایر مواد کاربردی است. این روش به بهبود عملکرد فوتوکاتالیزی مواد کمک میکند (۳۰). یک دسته از ترکیباتی که میتوانند با فوتوكاتاليستها اتصال ناهمگون برقرار كنند، چارچوبهاى فلز-آلى يا همان MOFها هستند (۳۱). این مواد متخلخل هیبریدی، از پیوند یون/ خوشههای فلزی با لیگاندهای آلی تشکیل شدهاند و به دلیل ظرفیت جذب بالا، پایداری حرارتی و شیمیایی مناسب، توجه زیادی را به خود جلب کردهاند (۳۲، ۳۳). اکثر MOFها بر اساس اندازه حفره، در دسته مواد ماکرو و مزوحفره قرار می گیرند (۳۴). تحقیقات اخیر نشان داده است که بسیاری ازMOFها دارای خواص نیمههادی بوده و پتانسیل فوتوکاتالیزی قابل توجهی دارند (۳۵). دستهای از این مواد، MOFهای مبتنی بر زیرکونیم مانند UiO-67 ،UiO-66 میباشند که به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالاتر نسبت به دیگر MOFها برجستهاند و به عنوان مواد نیمههادی می تواند در تصفیه فوتو کاتالیزی پساب مورد استفاده قرار گیرند (۳۶). با این حال، از آنجایی که هزینه تمام شده این مواد در مقایسه با فوتوكاتاليستهاى بيسموت بنيان بالا مى باشد منطقى است كه مقدار کم از نانوذرات (MOF(Zr مورد استفاده قرار گیرد. در سالهای اخیر، پژوهشهای متعددی در این زمینه انجام شده است. در یکی از این تحقیقات، کامپوزیت BiOBr/UiO-66 به روش رسوبی برای تجزیه تتراسایکلین سنتز شد و توانست در مدت زمان ۱۵۰ دقیقه، ۸۴ درصد از محلول ۳۰ ppm تتراسایکلین را تحت تابش لامپ هالوژن ۳۰۰W تجزیه کند (۳۰). در پژوهشی دیگر، کامپوزیت BiOBr/UiO-66 با یک روش محلول ساده در دمای اتاق سنتز شد و توانست به طور کامل محلول ppm ۱۰ رودامین ب را در مدت زمان ۱۵ دقیقه تحت تابش لامپ W ۵۰۰ هالوژن تجزیه کند (۳۷). در مطالعه دیگری، همین کامپوزیت با همان روش قبلی سنتز شد و موفق شد ۸۸ درصد از محلول ۵ ppm آترازین را تحت تابش لامپ W ۵۰۰ هالوژن تجزیه کند (۳۸). همچنین، کامپوزیت Bi2MoO6/UiO-66 برای تجزیه آلاینده رنگی رودامین ب تهیه شد که توانست در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، ۹۵ درصد از محلول ۱۰ ppm رودامین ب را تحت تابش لامپ زنون ۵۰۰W تجزیه کند (۳۹). علاوه بر این كامپوزيت Bi₂WO₆/UiO-66 جهت تجزيه رودامين ب سنتز شد و موفق

نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ/ ۱۵ (۲۹۵–۲۹۱)، ۲۹۵–۲۸۱

شد به طور کامل محلول ۱۰ ppm رودامین ب را تحت تابش لامپ هالوژن ۵۰۰W تجزیه کند (۳۶).

در پژوهش حاضر، نانوکامپوزیت بیسموت اکسیبرومید حاوی ۲/۵ درصد وزنی از نانوذرات (MOF(Zr با استفاده از روش شیمیایی مرطوب تحت اختلاط شديد سنتز شد. ادغام چارچوب فلز-آلي با بيسموت اكسي برمید تحت اختلاط شدید که نوآوری این کار در بخش سنتز در مقایسه با سایر پژوهشهای مشابه می باشد، رویکردی امیدوار کننده برای افزایش عملكرد فوتوكاتاليزى ارائه مىدهد. اختلاط شديد در حين ادغام و هستهزایی، پراکندگی نانوذرات MOF را بر روی نانوصفحات بیسموت اکسی برومید تسهیل و تماس بین دو جزء را تقویت می کنند. همین امر می تواند جداسازی و انتقال حامل های بار را افزایش دهد، که منجر به افزایش جذب نور و کاهش نرخ بازترکیب می شود. در این پژوهش، نانوكامپوزيت بيسموت اكسىبرومىد-چهارچوب فلز-آلى (زيركونيم) سنتز شده در تخریب فوتوکاتالیزی علف کش بنتازون و رنگزای متیل اورانژ تحت تابش نور فرابنفش و مرئی مورد ارزیابی قرار گرفت. شایان ذکر است که علاوه بر نوآوری در شرایط آمادهسازی و مقدار بسیار کم نانوذرات MOF مورد استفاده، مطالعه سینتیکی تجزیه این دو آلاینده با استفاده از نانوکامپوزیت مذکور در پژوهشهای پیشین نیز مورد مطالعه قرار نگرفته است. همچنین، در این تحقیق از لامپ LED به عنوان منبع نور مرئی استفاده شد که نسبت به لامپهای هالوژن و زنون مورد استفاده در مطالعات مشابه، دارای مزایایی از جمله طیف نور مرئی گستردهتر و میزان مصرف انرژی پایین تر است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد مورد استفاده

در این مطالعه از نیترات زیرکونیم با خلوص ۹۹/۵ درصد، اسید ترفتالیک با خلوص ۹۵ درصد، اتانول با خلوص ۹۵ درصد و دیمتیل فرم آمید (DMF) با خلوص ۹۹/۵ درصد جهت سنتز (MOF(Zr) استفاده شد. تمامی این مواد از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. جهت سنتز نانوکامپوزیت از بیسموت نیترات پنج آبه (Bi(NO3).5H2O) با خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت سیگما آلدریچ، پتاسیم برومید (Bi(NO3) از شرکت مرک با خلوص ۹۹ درصد و آب مقطر استفاده شد. از بنتازون ۴۸ درصد LS شرکت هم به عنوان چین و رنگزای متیل اورانژ تهیه شده از شرکت مرک هم به عنوان آلایندههای هدف استفاده شد.

۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت بیسموت اکسی برومید- چهارچوب فلز-آلی (زیرکونیم)

ابتدا چهارچوب فلز-آلی (زیرکونیم) با استفاده از روش سولوترمال سنتز شد (۳۰). سپس، ۱۵۶ /۰ گرم از نانوذرات (MOF(Zr به ۲۰ میلیلیتر آب مقطر اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. پس از آن، ۱/۲۵ گرم برومید پتاسیم به این سوسپانسیون اضافه

شد و همزدن برای ۱۰ دقیقه دیگر ادامه یافت. همزمان، ۰/۹۷ گرم نیترات بیسموت به ۲۰ میلی لیتر دیمتیل فرم آمید اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. در مرحله بعد، محلول بیسموت نیترات بهتدریج و به صورت قطره قطره به سوسپانسیون پتاسیم برومید تحت همزدن مداوم و شدید اضافه شد و بعد از آن، سوسپانسیون حاصل به سیستم چگالش برگشتی منتقل و در دمای ۲۵ ۸۰ به مدت ۴ ساعت تحت اختلاط قرار گرفت. در پایان، رسوب حاصل به مدت ۸ ساعت در دمای ۲۵ ۰۰ خشک شد.

۲-۳- دستگاههای مورد استفاده

برای بررسی خواص بلورینگی نمونههای سنتز شده از دستگاه XPertPro کمپانی فیلیپس ساخت کشور هلند در محدوده ۲۵ بین ۵ ساخت کمور جمهوری چک، جهت بررسی آزمون شیمیایی و توزیع اجزا روی سطح، از دستگاه VEGA-TESCAN ساخت کشور جمهوری چک مجهز به آشکار ساز BSE، برای بررسی خواص نوری فوتوکاتالیست و محاسبه انرژی شکاف باند از دستگاه UV-Vis ساخت ژاپن در محدوده طول موج ۲۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر، برای ارزیابی سرعت بازترکیب حاملان بار نیمه هادیها از دستگاه عاملی و پیوندهای 2048 ساخت کشور هلند و برای شناسایی گروههای عاملی و پیوندهای شیمیایی از دستگاه Brucker اسخا

۲-۴- روش ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیزی

برای بررسی عملکرد تخریب فوتوکاتالیزی نمونههای سنتزی، از یک سامانه آزمایشگاهی مجهز به یک لامپ بخار جیوهای ۱۲۵ وات برای آزمونهای راکتوری تحت تابش پرتو فرابنفش و همچنین لامپ LED ۱۸۰ وات به عنوان منبع تابش پرتو مرئی و یک بشر ۶۰۰ میلی لیتر به عنوان راکتور استفاده شد. همچنین جهت ثابت نگه داشتن دمای راکتور در دمای محیط از حمام آب یخ استفاده شد و همچنین از یک دستگاه طیفسنج (Pg instruments t80)، به منظور آزمون غلظت آلاینده در آب استفاده شده است. جهت انجام آزمایشات راکتوری، ۰/۱ گرم از فوتوکاتالیست به ۲۰۰ میلی لیتر از محلول ۲۰ ppm آلاینده هدف اضافه شد. سپس مخلوط به مدت ۶۰ دقیقه جهت رسیدن به تعادل جذب و دفع تحت هم زدن قرار گرفت و پس آن به مدت ۱۲۰ دقیقه تحت تابش نور قرار گرفت. پس از یک ساعت تاریکی و در زمانهای روشنایی هر ۳۰ دقیقه یک بار، ۴ میلی لیتر نمونه جدا و جهت جداسازی کامل ذرات فوتوکاتالیست از گریزانه استفاده شد. در نهايت، غلظت آلاينده پساب تحت تابش جهت محاسبه بازده حذف فوتوكاتاليست با استفاده از دستگاه طيفسنج در طول موج معين (nm ۳۳۰ برای بنتازون و ۴۶۵ nm برای رنگزای متیل اورانژ) اندازه گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی

۳-۱-۱- آزمون پراش پرتو ایکس

در شکل ۱، آزمون پراش پرتو ایکس نمونههای سنتزی در محدوده *۸۰-۵۵ آورده شده است. همان طور که در الگوی (MOF(Zr قابل مشاهده است، تنها فاز بلوری UiO-66 تشکیل شده و شدت بالای قلههای شناسایی شده، بیانگر بلورینگی بالای این فاز بلوری است. به دلیل اینکه مقدار MOF در نانوکامپوزیت بیسموت اکسیبرومید-چهارچوب فلز-آلی (زیرکونیم) بسیار کم است و همچنین پراکندگی چهارچوب فلز-آلی (زیرکونیم) بسیار کم است و همچنین پراکندگی توجهی از 66-Oiل در طیف XRD نانوکامپوزیت قابل مشاهده نیست. با این حال، کاهش بلورینگی فاز بلوری BiOBr در نمونه کامپوزیتی در مقایسه با نمونه بیسموت اکسیبرومید خالص به نحوی بیانگر می توان گفت که نانوذرات MOF می باشد. با توجه به این کاهش بلورینگی می توان گفت که نانوذرات MOF روند رشد بلوری نانوصفحات می توان گفت که نانوذرات MOF داست و مانع از رشد صفحات بلوری BiOBr مده است.

FESEM/EDX آزمون



BiOBr-MOF(Zr) شکل ۱: طیفهای پراش پرتو ایکس BiOBr خالص، (Zr) و نانوکامپوزیت (BiOBr-MOF(Zr). Figure 1: X-ray diffraction patterns of pure BiOBr, MOF(Zr) and BiOBr-MOF(Zr) nanocomposite.



شکل ۲: تصاویر FESEM نمونههای سنتزی به همراه آزمون EDX نانوکامپوزیت (EDX نمونهای سنتزی به همراه آزمون Figure 2: FESEM images of synthesized samples along with EDX analysis of BiOBr-MOF(Zr) nanocomposite.

آزمون EDX نانو کامپوزیت در شکل ۲ آورده شده است، همان طور که در طیفهای EDX مشاهده می شود، عناصر بیسموت (Bi)، اکسیژن (O)، برم (Br)، زیر کونیم (Zr) و کربن (C) همگی در مقادیر مناسبی حضور دارند که نشان دهنده تشکیل موفقیت آمیز کامپوزیت است. عنصر مزاحمی در طیفها مشاهده نشد، که این موضوع بیانگر خلوص بالای کامپوزیت سنتزی و کیفیت بالای فرایند سنتز است.

۳-۱-۳- آزمونهای نوری نمونههای سنتزی

توانایی جذب نوری نمونههای سنتزی در طول موجهای مختلف با آزمون DRS (DRS) مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۳ طیف جذبی DRS نمونههای سنتزی را نشان می دهد. لبه نوار جذب نمونه نانوکامپوزیتی BiOBr-MOF(Zr) در محدوده mn ۴۵۶ و لبه نوار جذب نمونه خالص BiOBr در محدوده m ۴۶۱ قابل مشاهده است. لبه جذب این دو نمونه نشان می دهد که هر دو فوتوکاتالیست در محدوده نور مرئی فعال هستند. لبه نوار جذب نانوکامپوزیت نسبت به نمونه BiOBr خالص یک مقدار بزئی به سمت طول موجهای کمتر جابجا شده است که به دلیل حضور نانوذرات MOF و اختلاط شدید در حین سنتز است که مانع از تجمع و انباشت نانوصفحات BiOBr می شوند. علاوه بر این، انرژی کاف نوار انباشت نانوصفحات Grot طیف سنجی بازتابی ⁷(DRS) در جدول محاسبه شده است. مشاهده می شود که میزان کاف نوار محاسبه شده

برای نمونه BiOBr خالص از نانوذرات (MOF(Zr کمتر بوده که بیانگر فعالیت نوری بهتر آن میباشد. با افزودن نانوذرات MOF، میزان کاف نوار نانوصفحات BiOBr تغییر چندانی نمی کند که با توجه به مقدار کم نانوذرات MOF مورد استفاده منطقی به نظر میرسد.

شکل ۴ طیفهای PL نمونههای سنتزی که در شرایط یکسان در طول موج ۳۲۰۳ برانگیخته شدهاند را نشان می دهد. می توان دریافت که در نمونههای سنتزی، طیف PL در حدود ۳۸۵ نانومتر ظاهر می شود. این طیفهای ظاهر شده در آزمون طیف سنجی فوتولومینسانس از فضاهای خالی اکسیژن سطحی و عیوب ساختاری فوتوکاتالیست نتیجه می شود. وجود قله با شدت کمتر در نمونه نانوکامپوزیت سنتزی نسبت به نمونه خالص BiOBr، نشان دهنده طول عمر بیشتر حاملان بار برانگیخته شده درنتیجه سازوکار انتقال بار بین سطحی می باشد. از طرفی، هرچه توزیع نانوذرات MOF بر روی نانوصفحات بیسموتی یکنواخت تر و برهم کنش بین آنها قوی تر باشد انتقال بار بین سطحی تسهیل شده و کاهش هر چه بیشتر نرخ بازترکیب حاملان بار را به همراه خواهد داشت.

FT-IR آزمون

cm⁻¹ مربوط به نمونههای سنتزی در محدوده ^۲-cm ۴۰۰۰ - ۴۰۰۰ در شکل ۵ آورده شده است.

¹ Band gap

² Diffuse reflectance spectroscopy



	سنتزى.	نمونەھاي	ص نوری	، و خواه	مشخصات	جدول ۱:	
Table 1.	Chanasta	miation on	d antiaal		ution of ar	mtheoired	a a man la

Sample	Synthesis method	Morphology	Absorption band edge (nm)	Band gap energy (eV)
MOF(Zr)	Solvothermal	Nanoparticle	325	3.81
Pure BiOBr	Wet chemical	Nanosheet	461	2.69
BiOBr-MOF(Zr)	Solvothermal/Wet chemical	Nanosheet/Nanoparticle	456	2.72

در الگوی MOF(Zr) نوارهای موجود در ۱۳۵۰ تا ۱۶۵۰ cm مربوط به کشــش نامتقارن و متقارن C-C و C=C می باشــند (۴۰). قلههای جذب در محدوده طول موج ۲۰۰۰ -۲۸۰۰ ارتعا شات پیوندی C-H را نشان میدهند که بیانگر حضور هیدروکربنهای آلی در ساختار MOF می ا شند. همچنین، قله های واقع در محدوده طول موج ۴۰۰-۹۰۰ ۴۰۰ می توانند نشاندهنده ارتعا شات کششی پیوندهای M-O و M-O-M که M نشاندهندهی فلز زیر کونیم موجود در ساختار است، باشد (۳۰). با توجه به طیف BiOBr خالص، نوار مشاهده شده در BiOBr، به پیوندهای Bi-O نسبت داده می شود و یک نوار پهن در Bi-O ۳۴۴۰ cm⁻¹ مشاهده می شود که به ارتعاشات کششی آزاد و پیوندی گروههای هیدروکسیل نسبت داده می شود (۴۱). قلههای جذب در حدود ۱۴۵۶ و ۱۶۴۰ cm⁻¹ در تمامی طیفها میتوانند مربوط به O-H پیوندی ناشی از آب جذب شده به صورت فیزیکی باشند. همچنین، قله جذب شدید و پهن قابل مشاهده در محدوده طول موج ۳۶۰۰ cm⁻¹ ارتعاشات کششی آزاد و پیوندی گروههای هیدروکسیل را نشان میدهد (۴۵–۴۲). با دقت در طیفهای FTIR می توان گفت که موقعیت بیشتر قلههای بزرگ مشاهدهشده در الگوی MOF(Zr) با نمونه BiOBr یکسان بوده و تنها

قلههای با شدت کم در الگوی نمونه BiOBr مشاهده نمی شود که با توجه به مقدار بسیار کم نانوذرات MOF مورد استفاده و نیز شدت کم این قلهها در نمونه خالص، طبیعی است که حضور این قلهها در نمونه کامپوزیتی قابل تشخیص نباشد.

۲-۲- ارزیابی فعالیت تخریب آلایندههای آلی

در این بخش عملکرد فوتوکاتالیزی نمونههای سنتزی جهت تجزیه فوتوکاتالیزی آلایندههای بنتازون و رنگزای متیل اورانژ تحت تابش نور مرئی و فرابنفش مورد ارزیابی قرار گرفت. آزمایشهای فوتوکاتالیزی در شرایط عملیاتی pH اولیه محلول، غلظت آلاینده ۲۰ ppm، مقدار فوتوکاتالیست Δ/2 g/L و زمان ۱۲۰ دقیقه انجام شد.

۳-۲-۱- تجزیه فوتوکاتالیزی بنتازون

همان طور که در شکل ۶ قابل مشاهده است، نانو کامپوزیت -BiOBr MOF(Zr) تحت تابش پرتوهای فرابنفش و مرئی، از نمونههای خالص BiOBr و MOF(Zr) به تجزیه بالاتری از آلاینده بنتازون دست پیدا کرده است.

نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ/ ۱۵ (۳(۱٤۰٤)، ۲۹۵–۲۸۱



شکل ۵: آزمون FT-IR نمونههای سنتزی. Figure 5: FT-IR analysis of synthesized samples.

لازم به ذکر است که بدون حضور فوتوکاتالیست و تحت تابش نور، تغییری در غلظت آلاینده بنتازون مشاهده نشد و نورکافتی صورت نگرفت. نتایج این آزمایشها نشان میدهد که افزودن نانوذرات MOF به نانوصفحات BiOBr، کارایی فوتوکاتالیزی این ماده را بهبود میبخشد. دلایل این بهبود با استناد به نتایج آزمونهای شناسایی میتواند تجمع و انباشت کمتر نانوصفحات BiOBr، بهبود جدایش بار، توزیع یکنواخت ذرات و نیز افزایش ظرفیت جذب آلاینده باشد. همان طوری که پیداست، نمونه کامپوزیتی در شرایط تاریکی و مدت زمان یک ساعت میزان جذب آلاینده بهتری را از خود نشان داده است که با توجه به ظرفیت جذب

بالای نانوذرات MOF و بهبود خواص سطحی نانوکامپوزیت قابل توجیه می باشد.

۳-۲-۲- تجزیه فوتوکاتالیزی رنگزای متیل اورانژ

آلاینده بعدی که در این پژوهش مورد ارزیابی قرار گرفت، رنگزای متیل اورانژ بود. با توجه به شکل ۷، نتایج نشان می دهد که با تابش پرتو فرابنفش، نانوکامپوزیت (BioBr-MOF(Zr موفق به تجزیه ۹۷/۴ درصد از رنگزای متیل اورانژ شده است. همچنین، تحت تابش نور مرئی، این نانوکامپوزیت توانست ۹۱/۳ درصد از رنگزای متیل اورانژ را تجزیه کند. همچنین بدون محضور فوتوکاتالیست، تنها ۱۲ درصد از رنگزای متیل اورانژ با تابش پرتو فرابنفش و ۷/۱ درصد از آن با تابش نور مرئی تجزیه شد. از نتایج آزمایشات راکتوری این نتیجه حاصل میشود که آلایندههای کشاورزی مانند قاف کش بنتازون، به دلیل ساختار شیمیایی پیچیدهتر با حلقههای آروماتیک متعدد و گروههای عاملی مقاوم و مقاومت زیستی بالا در برابر سادهتری دارند، در فرایند فوتوکاتالیزی سختتر تجزیه میشوند. در نتیجه، مولکولهای علف کش در برابر حملات رادیکالهای آزاد تولید شده توسط موتوکاتالیست مقاومتر بوده و تماس کمتری با فوتوکاتالیزی میگردد.

۳-۲-۳- مطالعه سینتیکی

در این بخش به بررسی سینتیک نمونه کامپوزیتی در واکنش تخریب فوتوکاتالیزی آلاینده های بنتازون و رنگزای متیل اورانژ پرداخته می شود.



شکل ۶: تجزیه فوتوکاتالیزی آلاینده بنتازون توسط نمونههای سنتزی تحت تابش نور فرابنفش و مرئی. Figure 6: Photocatalytic degradation of bentazon pollutant by the synthesized samples under UV and visible light irradiation.

¹ Photolysis

نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ/ ۱۵ (۱٤-٤)۳، ۲۹۵–۲۸۱



شکل ۷: تجزیه فوتوکاتالیزی رنگزای متیل اورانژ توسط نمونههای سنتزی تحت تابش نور فرابنفش و مرئی. Figure 7: Photocatalytic degradation of methyl orange pollutant by the synthesized samples under UV and visible light irradiation.

دادههای تجربی تجزیه فوتوکاتالیزی بنتازون و زنگزای متیل اورانژ، در حضور نمونه سنتزی و تحت شرایط عملیاتی غلظت آلاینده PT۰ به مقدارکاتالیست ۲۰/۵ g/L اولیه محلول و در بازه زمانی ۱۲۰ دقیقه، با مدلهای سینتیکی مرتبه صفر (رابطه ۱)، مرتبه یک (رابطه ۲) و مرتبه دو (رابطه ۳) بررسی شدند. اعتبارسنجی بین دادههای آزمایشگاهی و مدل پیشنهادی با استفاده از ضریب همبستگی انجام شد.

$$C_0 - C_t = k_0 t \tag{1}$$

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_1 t \tag{(Y)}$$

$$\frac{1}{C_{t}} - \frac{1}{C_{0}} = k_{2}t$$
 (7)

نتایج اعتبارسنجی مدلهای سینتیکی در جدول ۲ ارائه شده است. مقایسه ضرایب همبستگی (R²) مدلهای سینتیکی نشان می دهد که دادههای آزمایشگاهی برای آلاینده بنتازون با مدل سینتیکی مرتبه اول تطابق خوبی دارد. ضریب همبستگی برای نمونه کامپوزیتی در این مدل بیش از ۹۹۹۹ است. نتایج برای رنگزای متیل اورانژ نیز، تطابق خوبی با مدل سینتیکی مرتبه اول دارد و ضریب همبستگی برای نمونه کامپوزیتی بیش از ۹۹۹۵ است. شکل ۸ نتایج تغییرات خطی تجزیه رنگزای متیل اورانژ و بنتازون در حضور نانوکامپوزیت سنتزی را بر اساس مدلهای سینتیکی مرتبه صفر، اول و دوم نشان می دهد.

۳–۲–۴– سازوکار احتمالی فرایند تخریب نوری پساب آلی
با توجه به دادههای حاصل از آزمون DRS و بهمنظور شناسایی
واسطههای فعال دخیل در فرایند فوتوکاتالیزی، نمودار پتانسیل
اوارهای انرژی ساختار اتصال ناهمگون BiOBr-MOF(Zr) در شکل

ترسیم شده است. در مطالعه کنونی، به منظور تخمین میزان انرژی نوار ظرفیت (VB) و نوار رسانش (CB) برای نمونه خالص BiOBr، از روابط ۴ و ۵ بهره گرفته شد.

$$E_{VB} = X - E_e + 0.5 E_g$$
 (*)

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \qquad (\Delta)$$

در اینجا X نشان دهنده الکترونکشانی نیمه هادی است که برای BiOBr مقدار آن ۶/۴۵ است (۴۶). Ee بیانگر انرژی سطح الکترون است که تقریباً برابر eV ۲/۵ است و Eg کاف نوارنیمه هادی را بیان می کند که کاف نوار BiOBr در این کار eV کام محاسبه گردید. با جایگزینی که کاف نوار BiOBr در این کار eV و CS برای BiOBr به ترتیب این مقادیر در معادلات بالا، پتانسیل BV و CB برای BiOBr به ترتیب برابر با ۳/۳ و ۷/۵۹ (VS. NHE) به دست آمد. از طرف دیگر با توجه اشغال نشده (LUMO) برای 66-01 برابر با ۷۹ ا۶/۰ و همچنین سطح انرژی اشغالشده (HOMO) و پایینترین سطح انرژی اشغالنشده (LUMO) در نیمهرساناهای آلی نظیر چارچوبهای فلز-آلی (MOFs)، را به ترتیب با نوارهای ظرفیت و رسانش در نیمهرساناهای معدنی همارز دانست.

بر این اساس، آشکار می گردد که پتانسیل نوار رسانش (CB) نیمهرسانای BiOBr خالص در سطحی پایین تر از پتانسیل CB نیمهرسانای (MOF(Zr قرار دارد، در حالی که لبه نوار ظرفیت (VB) نیمهرسانای (MOF(Zr از لبه VB نیمهرسانای BiOBr خالص بالاتر است.

						-		
Photocatalyst	Light		Zero-Order Kinetics		First-Order Kinetics		Second-Order Kinetics	
	source	Pollutant	R ²	k ₀	R ²	k ₁	R ²	k ₂
BiOBr-MOF(Zr)	UV	Methyl orange	0.7664	0.1718	0.9966	0.0285	0.7239	0.0110
BiOBr-MOF(Zr)	Visible	Methyl orange	0.8823	0.1507	0.9956	0.0185	0.8213	0.0033
BiOBr-MOF(Zr)	UV	Bentazon	0.9970	0.0406	0.9996	0.0026	0.9962	0.0002
BiOBr-MOF(Zr)	Visible	Bentazon	0.9983	0.0264	0.9997	0.0016	0.9987	0.0001

جدول ۲: مطالعه سینتیکی تجزیه فوتوکاتالیزی بنتازون و متیل اورانژ با استفاده از نمونه کامپوزیتی. Table 2: Kinetic study of bentazon and methyl orange photocatalytic degradation using composite sample.



شکل ۸: تغییرات خطی غلظت رنگزای متیل اورانژ بر حسب زمان با استفاده از مدلهای سینتیکی a) مرتبه صفر، b) مرتبه اول، c) مرتبه دوم و نیز تغییرات خطی غلظت بنتازون بر حسب زمان با استفاده از مدلهای سینتیکی d) مرتبه صفر، e) مرتبه اول و f) مرتبه دوم.

Figure 8: Linear changes in the concentration of methyl orange over time using a) zero-order, b) first-order, c) second- order kinetic models and also linear changes in the concentration of bentazon over time using d) zero-order, e) first-order and f) second- order kinetic models.



شکل ۹: سازوکار احتمالی فرایند تخریب آلاینده آلی بر روی ساختار اتصال ناهمگون (BiOBr-MOF(Zr. Figure 9: Possible mechanism of organic pollutant degradation over of BiOBr-MOF(Zr) heterojunction.

تحت تابش نور، الكترون ها از نوار رسانش (MOF(Zr به نوار رسانش BiOBr خالص مهاجرت نموده و حفرهها از نوار ظرفیت BiOBr خالص به نوار ظرفیت (MOF(Zr منتقل می شوند، که این امر منتج به شکل گیری یک ساختار اتصال ناهمگون نوع II می گردد. در نتیجه این انتقال بار، الکترون ها بر سطح MOF(Zr) برای انجام واکنشهای کاهشی و حفرهها بر سطح نيمهرساناي BiOBr خالص براي پيشبرد واکنشهاي اکسايش تجمع می یابند. انتقال جفت های الکترون-حفره برانگیخته شده در ساختار اتصال ناهمگون نوع II در BiOBr-MOF(Zr) سبب جدایی مؤثرتر حاملهای بار و کاهش میزان بازترکیبی آنها شده و در نهایت، طول عمر این حاملهای بار را افزایش میدهد. از سوی دیگر، با توجه به اینکه انرژی نوار ظرفیت MOF(Zr) و BiOBr خالص بالاتر از پتانسیلهای استاندارد تبدیل مولکولهای آب به رادیکالهای هیدروکسیل (۲/۲۷ در مقابل NHE) و تبدیل یونهای هیدروکسید به رادیکالهای هیدروکسیل (V ۱/۹۹ در مقابل NHE) میباشد، بنابراین حفرههای موجود قادر به اکسیداسیون مولکولهای H2O و یونهای ⁻OH به رادیکالهای هیدروکسیل خواهند بود. این حفرهها و رادیکالهای هیدروکسیل تشکیل شده میتوانند با آلایندههای جذب شده بر سطح فوتو کاتالیست واکنش داده و منجر به تجزیه مولکولهای آلاینده گردند. علاوه بر این، با در نظر گرفتن پتانسیل کاهش مولکولهای O2 به رادیکالهای سوپراکسید (V ۳۳ V- در مقابل NHE)، الکترونهای موجود در نوار رسانش BiOBr خالص قادر به احیای O2 به رادیکالهای سوپراکسید نیستند، در حالی که سطح LUMO در نمونه (MOF(Zr این امکان را فراهم میسازد. همچنین، با توجه به پتانسیل زوج O2/H2O2 برابر با ۰/۷ ولت، الکترونهایی با سطوح انرژی پایین تر از ۰/۷ ولت می توانند تبدیل مولکولهای O2 جذب شده به H2O2 را تسهیل کنند ($O_2 + 2e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$). بر مبنای موارد ذکر شده، گونههای فعال شناسایی شده شامل رادیکال های هیدروکسیل، هیدروژن پراکسید، حفرهها و رادیکالهای سوپراکسید میباشند.

۲-۲-۵ قابلیت استفاده مجدد نانوکامپوزیت سنتزی

در این پژوهش، پایداری نانوکامپوزیت BiOBr-MOF(Zr) از طریق ارزیابی قابلیت استفاده مجدد آن مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله بازیافت، فوتوکاتالیست پس از هر مرتبه آزمایش تجزیه آلاینده، ابتدا به دقت از محلول واکنش با استفاده از گریزانه جدا شده و سپس با محلول آب مقطر و اتانول شسته شد. در نهایت، فوتوکاتالیست شسته شده در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد خشک گردید تا برای چرخه بعدی آزمایش مورد استفاده قرار گیرد. با توجه به اینکه نانوکامپوزیت سنتزی در حذف رنگزای متیل اورانژ نسبت به بنتازون کارایی بالاتری دارد، تصمیم گرفته شد تا قابلیت اورانژ نسبت به بنتازون کارایی بالاتری دارد، تصمیم گرفته شد تا قابلیت بر اساس نتایج به دستآمده از چهار دوره استفاده متوالی (شکل ۱۰)، انتوکامپوزیت مورد نظر پایداری خوبی از خود نشان داد. همانطور که مشاهده میشود، بازده کامپوزیت طی چهار چرخه استفاده، کمتر از ۱۰ درصد کاهش داشته است که نشانگر عملکرد مطلوب آن است. این نتایج نشان می دهد که نانوکامپوزیت سنتزی توانایی بالایی در حفظ عملکرد خود طی دورههای مختلف استفاده دارد.

۳-۲-۶- مقایسه پژوهش حاضر با سایر پژوهش های مشابه

به منظور ارزیابی جایگاه پژوهش حاضر در مقایسه با دستاوردهای پیشین، جدول ۳ به مقایسه عملکرد نانوکامپوزیت (BiOBr-MOF(Zr با سایر فوتوکاتالیستهای گزارش شده برای حذف آلایندههای آلی میپردازد. به طور کلی، نتایج مقایسهای نشان میدهد که نانوکامپوزیت BiOBr-MOF(Zr) سنتز شده در این پژوهش، به ویژه در حذف متیل اورانژ تحت تابش نور مرئی، پتانسیل بالایی برای کاربرد در فرایندهای فوتوکاتالیزی تصفیه آب دارد. بررسی عملکرد این نانوکامپوزیت در حذف سایر آلایندهها و بهینهسازی شرایط واکنش میتواند زمینههای تحقیقاتی آتی را تشکیل دهد.

291

Photocatalyst	Photocatalyst dosage (g/L)	Light source (power)	Irradiation time (min)	Pollutant (concentration)	Removal (%)	Ref.
	0.5	UV (125 W)	120	Mathail aranga (20 mm)	97.4	Present
DIODI-INIOF(ZI)		LED (180 W)		Methyl orange (20 ppm)	91.3	study
BiOBr-MOF(Zr)	0.5	UV (125 W)	120	Bentazon (20 ppm)	34.9	Present
		LED (180 W)	120	Demazon (20 ppm)	25	study
BiOBr/UiO-66	0.5	Halogen (500 W)	240	Atrazine (5 ppm)	88	(38)
BiOBr/UiO-66	1	Halogen (300 W)	150	Tetracycline (10 ppm)	84	(30)
UiO-66(Ti)	1	Xenon (250 W)	160	Methylene Blue (10 ppm)	87.1	(48)
RGO-UiO-66(NH ₂)	0.5	Visible light	100	Chromium (10 ppm)	100	(49)
UiO-66/Palygorskite/TiO ₂	1	Xenon (300 W)	120	Methyl orange (10 ppm)	95	(50)

جدول ۳: مقایسه یافتههای پژوهش حاضر با سایر مطالعات مشابه Table 3: Comparison of the findings of the present study with other similar studies



شکل ۱۰: قابلیت استفاده مجدد نانوکامپوزیت سنتزی. Figure 10. Reusability of the synthesized nanocomposite.

۴- نتیجهگیری

در این پژوهش، به بررسی تجزیه فوتوکاتالیزی دو نوع آلاینده آلی بنتازون و رنگزای متیل اورانژ توسط نانوکامپوزیت بیسموت اکسیبرومید با درصد وزنی کم ۲/۵ درصد از نانوذرات (MOF(Zr با تابش پرتو فرابنفش و مرئی پرداخته شد. در ابتدا نانوذرات (MOF(Zr به روش سولوترمال سنتز و پس از آن نانوکامپوزیت (Sober-MOF(Zr به روش شیمیایی مرطوب و تحت اختلاط شدید تهیه شد. نانوکامپوزیت سنتز شده توسط آزمونهای XRD درصد از بنتازه را FESEM با RT-I مشخصهیابی شد. در این کار، نانوکامپوزیت سنتزی ۳۴/۹ درصد از بنتازون را تحت تابش نور فرابنفش و ۲۵ درصد از بنتازون را تحت تابش نور مرئی در مدت

زمان ۱۲۰ دقیقه تجزیه کرد. همچنین، ۹۷/۴ درصد رنگزای متیل اورانژ را تحت تابش نور فرابنفش و ۹۱/۳ درصد از این آلاینده رنگی را تحت تابش نور مرئی تجزیه کرد. مطالعات سینتیکی بیانگر تبعیت نتایج حذف آلاینده از مدل مرتبه اول بود. نتایج نشان می دهد که عملکرد فوتوکاتالیزی BiOBr با آمیختن MOF بهبود پیدا می کند که دلیل آن بهبود ظرفیت جذب، جلوگیری از تجمع و انباشت نانوصفحات BiOBr، جدایش بار بهتر و نرخ پایین تر بازترکیب جفتهای الکترون-حفره است. همچنین، می توان گفت که فوتوکامپوزیت سنتزی کارآیی بهتری در تجزیه آلاینده های رنگی که معمولاً ساختار شیمیایی ساده تری در مقایسه با علف کش ها دارند، از خود نشان می دهد. ۲۹۳

بهمن رضائی و همکاران / مطالعه فوتوکاتالیزی و سینتیکی تصفیه پسابهای *ر*نگی و کشاورزی...

تشكر و قدرداني

نویسندگان بدین وسیله از دانشگاه کردستان برای فراهم آوردن نویسندگان ا امکانات و زیرساختهای لازم جهت انجام این پژوهش که مستخرج از وجود ندارد. رساله دانشجویی است قدردانی مینمایند.

 Kesari KK, Soni R, Jamal QMS, Tripathi P, Lal JA, Jha NK, et al. Wastewater treatment and reuse: a review of its applications and health implications. Water Air Soil Pollut. 2021;232(5):1-28.https://doi.org/10.1007/s11270-021-051 54-8.

نویسندگان اعلام میدارند که در این مقاله هیچگونه تعارض منافعی

تعارض منافع

- Nishat A, Yusuf M, Qadir A, Ezaier Y, Vambol V, Khan MI, et al. Wastewater treatment: a short assessment on available techniques. Alex Eng J. 2023;76:505-16. https://doi.org/ 10.1016/j.aej.2023.06.054.
- Zandi A, Akbari Seneh R, Rahmani Chiyaneh F. The Impact of clinoptilolite natural zeolite on the photocatalytic properties and performance of BiOI semiconductor in the photodegradation of dye wastewater. J Pet Res. 2022; 32(1401-3):48-65. https://doi.org/10.22078/pr.2022.4669. 3099.
- Silva JA. Wastewater treatment and reuse for sustainable water resources management: a systematic literature review. Sustainability. 2023;15(14):10940. https://doi.org/ 10.3390/su151410940.
- Khan S, Noor T, Iqbal N, Yaqoob L. Photocatalytic dye degradation from textile wastewater: A Review. ACS Omega. 2024;9(20):21751-67. https://doi.org/10.1021/acso mega.4c00887.
- Abramović B, Despotović V, Šojić D, Finčur N. Mechanism of clomazone photocatalytic degradation: hydroxyl radical, electron and hole scavengers. React. Kinet. Mech. Catal. 2015;115:67-79. http://dx.doi.org/10.1007/s11144-014-0814-z.
- Barsan N, Zaharia A, Chitimus D, Mosnegutu E, Florin N, Rusu D, et al., Filtration theory and techniques. A short review on the filtration process. 2020 7th International Conference on Energy Efficiency and Agricultural Engineering (EE&AE); 2020: IEEE.
- El Barkaoui S, Mandi L, Fichera M, Ryah H, Bacaoui A, Del Bubba M, Ouazzani N. Optimizing biochar-based column filtration systems for enhanced pollutant removal in wastewater treatment: A preliminary study. Chemosphere. 2025;372:144067. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere. 2025.144067.
- Chang I-S, Kim S-N. Wastewater treatment using membrane filtration—effect of biosolids concentration on cake resistance. Process Biochem. 2005;40(3-4):1307-14. http:// dx.doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.019.
- Ranjbaran N, Akbari A, Yegani R, Roghani-Mamaqani H, Chapalaghi M. Graphene oxide decorated copper nanoparticles embedded polysulfone nanocomposite membrane: anti-bacterial, organo-bio fouling evaluation in pharmaceutical wastewater treatment via MBR. J Ind Eng Chem. 2025;142:293-308. https://doi.org/10.1016/j.jiec. 2024.07.036.
- Lettinga G. Sustainable integrated biological wastewater treatment. Water Sci Technol. 1996;33(3):85-98. https:// doi.org/10.1016/0273-1223(96)00303-4.

- Bao Y, Yang B, Yang R, Wang J, Geng A, Zhang C, Sun Z. Regulation of microbial activity based on quorum sensing: Implications for biological wastewater treatment. Int Biodeterior Biodegrad. 2025;199:106029. https://doi.org/ 10.1016/j.ibiod.2025.106029.
- Rashid R, Shafiq I, Akhter P, Iqbal MJ, Hussain M. A stateof-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. Environ Sci Pollut Res Int. 2021;28(8):9050-66. https://doi.org/10.1007/s11356-021-12395-x.
- 14. Kariminejad F, Ghadimi SB, Rahmani F, Haghighi M, Sene RA, et al. Kinetic and isotherm study of Cr (VI) biosorption from industrial effluents by biomass of dried sludge. Desalin Water Treat. 2021;209:91-104. https://doi.org/10.5004 /dwt.2021.26477.
- Lazar MA, Varghese S, Nair SS. Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: recent updates. Catalysts. 2012;2(4):601-572. https://doi.org/10.3390/catal2040572.
- Herrmann J-M. Water treatment by heterogeneous photocatalysis. Environmental catalysis: World Scientific; 1999. 171-94.
- 17. Amini A, Rahmani F, Kkamforoush M, Sene RA. Bentonite nanoparticles-incorporated ZnO nanofiber mats assembly by electro-centrifuge spinning for efficient photo-degradation of bentazon herbicide: tuning composition and process optimization. J Cleaner Prod. 2023;414:137652. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137652
- 18. Khanmohammadi M, Rahmani F, Shahrouzi JR, Sene RA. Insightful properties-performance study of Ti–Cu–O heterojunction sonochemically embedded in mesoporous silica matrix for efficient tetracycline adsorption and photodegradation: RSM and ANN-based modeling and optimization. Chemosphere. 2024;352:141223. https://doi. org/10.1016/j.chemosphere.2024.141223.
- Moradi M, Sene RA, Rahmani F, Rezakazemi M. Efficient photodegradation of paraquat herbicide over TiO2-WO3 heterojunction embedded in diatomite matrix and process optimization. Environ Sci Pollut Res. 2023;30(44):99675-93. http://dx.doi.org/10.1007/s11356-023-29306-x.
- 20.Abedi F, Allahyari S, Rahemi N. Treatment of pharmaceutical wastewater using inexpensive photocatalysts of copper oxide-ion exchanged clinoptilolite under visible light. Iran J Chem Eng.2023;22(128):135-144. https://doi:10.22034/ijche.2022.343136.1205.
- Kalantari K, Asgari E. Synthesis of ZnO-ZnS nanocomposite and its application in photocatalytic degradation of direct red 80 dye. Iran Chem Eng J. 2023;22(129):98-109. https://doi.org/10.22034/ijche.2022. 361210.1236.
- 22. Moradi A, Khamforoush M, Rahmani F, Ajamein H. Synthesis of 0D/1D electrospun titania nanofibers

۵- مراجع

incorporating CuO nanoparticles for tetracycline photodegradation and modeling and optimization of the removal process. Mater Sci Eng B. 2023;297:116711. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2023.116711.

- Coronado-Castañeda R, Maya-Treviño M, Garza-González E, Peral J, Villanueva-Rodríguez M, Hernández-Ramírez A. Photocatalytic degradation and toxicity reduction of isoniazid using β-Bi₂O₃ in real wastewater. Catal Today. 2020;341:82-9. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.01. 028.
- 24. Bouddouch A, Akhsassi B, Amaterz E, Bakiz B, Taoufyq A, Villain S, et al. Photodegradation under UV light irradiation of various types and systems of organic pollutants in the presence of a performant BiPO4 photocatalyst. Catal. 2022;12(7):691. https://doi.org/ 10.3390/catal12070691.
- 25. Wang Q, Hui J, Huang Y, Ding Y, Cai Y, Yin S, et al. The preparation of BiOCl photocatalyst and its performance of photodegradation on dyes. Mater Sci Semicond Process. 2014;17:87-93. http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2013.08. 018.
- Saddique Z, Imran M, Javaid A, Latif S, Hussain N, Kowal P, Boczkaj G. Band engineering of BiOBr based materials for photocatalytic wastewater treatment via advanced oxidation processes (AOPs)–A review. Water Resour Ind. 2023;29:100211. https://doi.org/10.1016/j.wri.2023.100211.
- Zandi A, Akbari Sene R, Rahmani F. Evaluation of structural-optical properties and catalytic performance of BiOI-CuO heterojunction photocomposite embedded in zeolitic matrix. J. Mineral Resour Eng. 2024;9(4):95-113. https://doi.org/10.30479/jmre.2024.18720.1642.
- Siedlecka EM. Application of bismuth-based photocatalysts in environmental protection. Nanophotocatalysis and Environmental Applications: Detoxification and Disinfection. 2020:87-118.
- 29. Wei XX, Cui H, Guo S, Zhao L, Li W. Hybrid BiOBr-TiO₂ nanocomposites with high visible light photocatalytic activity for water treatment. J Hazard Mater. 2013;263 Pt 2:650-8. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.10.027.
- 30. Li X, Zhang D, Bai R, Mo R, Yang C, Li C, Han Y. Zr-MOFs based BiOBr/UiO-66 nanoplates with enhanced photocatalytic activity for tetracycline degradation under visible light irradiation. AIP Advances. 2020;10(12). https://doi.org/10.1063/5.0030228.
- 31. Winarta J, Shan B, Mcintyre SM, Ye L, Wang C, Liu J, Mu B. A decade of UiO-66 research: a historic review of dynamic structure, synthesis mechanisms, and characterization techniques of an archetypal metal–organic framework. Cryst Growth Des. 2019;20(2):1347-62. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00955.
- 32. Yu S, Pang H, Huang S, Tang H, Wang S, Qiu M, et al. Recent advances in metal-organic framework membranes for water treatment: A review. Sci Total Environ. 2021;800:149662. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021. 149662.
- 33. Sar R, Babaei M, Raei M, Taghavi S. Adsorptive removal of dibenzothiophene using UVM-7@ZIF-8 as nano-adsorbent in liquid phase at room temperature. PR. https://doi.org/10.22078/pr.2018.3247.2499 [In Persian].
- 34. Mehdikhani A, Fallah Arani H, Dabir F, Ghanbari A. Effect of peroxides and washing process on hydrogen adsorption capacity in MOF-5 metal-organic framework synthesized by direct mixing method. Adv Mater Eng. 2022;41(2):17-36. https://doi.org/10.47176/jame.41.2.22143 [In persian].

- 35.Chen Y, Zhou B, Liu H, Yuan R, Wang X, Feng Z, et al. Strategies to improve adsorption and photocatalytic performance of metal-organic frameworks (MOFs) for perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances (PFASs) removal from water: A review. Environ Res. 2024;240(Pt 1):117483. https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.117483.
- 36. Sha Z, Sun J, Chan HSO, Jaenicke S, Wu J. Bismuth tungstate incorporated zirconium metal–organic framework composite with enhanced visible-light photocatalytic performance. RSC Adv. 2014;4(110):64977-84. https://doi. org/10.1039/C4RA13000F.
- Sha Z, Wu J. Enhanced visible-light photocatalytic performance of BiOBr/UiO-66 (Zr) composite for dye degradation with the assistance of UiO66. RSC Adv. 2015;5(49):39592-600. https://doi.org/10.1039/C5RA048 69A.
- Xue Y, Wang P, Wang C, Ao Y. Efficient degradation of atrazine by BiOBr/UiO-66 composite photocatalyst under visible light irradiation: Environmental factors, mechanisms and degradation pathways. Chemosphere. 2018;497:203-505. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere. 2018.04.017.
- 39. Ding J, Yang Z, He C, Tong X, Li Y, Niu X, Zhang H. UiO-66 (Zr) coupled with Bi₂MoO₆ as photocatalyst for visible-light promoted dye degradation. J Colloid Interface Sci. 2017;497:126-33. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.02.060.
- 40. Kim HG, Choi K, Lee K, Lee S, Jung KW, Choi JW. Controlling the structural robustness of zirconium-based metal organic frameworks for efficient adsorption on tetracycline antibiotics. Water. 2021;13(13):1869. https:// doi.org/10.3390/w13131869.
- 41. Imam SS, Adnan R, Mohd Kaus NH, Hussin MH. Roomtemperature synthesis of Bi/BiOBr composites for the catalytic degradation of ciprofloxacin using indoor fluorescent light illumination. J Mater Sci. Mater Electron. 2019;30:6263-76. https://10.1007/s10854-019-00930-z.
- 42. Sene RA, Moradi G, Sharifnia S, Rahmani F. Hydrogen evolution via water splitting using TiO₂ nanoparticles immobilized on aluminosilicate mineral: synergistic effect of porous mineral and TiO₂ content. Desalin Water Treat. 2020;208:273-86. http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2020. 264 03.
- Delir Kheyrollahi Nezhad P, Haghighi M, Rahmani F. CO₂/O₂ enhanced ethane dehydrogenation over a sol-gel synthesized Ni/ZrO₂-MgO nanocatalyst: effects of Mgo, ZrO₂, and NiO on the catalytic performance. Part Sci Technol. 2018;36(8):1017-28. https://doi.org/10.1080/ 02726351.2017.1340376.
- 44. Sajjadi SM, Haghighi M, Rahmani F. Syngas production from CO₂-reforming of CH₄ over sol-gel synthesized Ni-Co/Al₂O₃-MgO-ZrO₂ nanocatalyst: effect of ZrO₂ precursor on catalyst properties and performance. Quim. Nova. 2015;38(4):459-65. http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042. 20150034.
- 45. Delir Kheyrollahi Nezhad P, Haghighi M, Jodeiri N, Rahmani F. Sol-gel preparation of NiO/ZrO₂ (x) –MgO (100-x) nanocatalyst used in CO₂/O₂ oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene: influence of Mg/Zr ratio on catalytic performance. J Sol-Gel Sci Technol. 2016;80:436-50. https://doi.org/10.1007/s10971-016-4120 -2.
- 46. Zamani L, Sadjadi S, Ashouri F, Jahangiri-Rad M. Carbamazepine removal from aqueous solution by synthesized reduced graphene oxide-nano zero valent iron (Fe0-rGO) composite: theory, process optimization, and

نشریه علمی مطالعات در دنیای رنگ/ ۱۵ (۲۹۵–۲۹۱)، ۲۹۵–۲۸۱

coexisting drugs effects. Water Sci Technol. 2021;84(9): 2557–2577. https://doi.org/10.2166/wst.2021.457.

- 47. Tian H, Gu Y, Zhou H, Huang Y, Fang Y, Li R, Tang C. BiOBr@ UiO-66 photocatalysts with abundant activated sites for the enhanced photodegradation of rhodamine b under visible light irradiation. Mater Sci Eng B. 2022;271;115297. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.11 5297.
- Wang A, Zhou Y, Wang Z, Chen M, Sun L, Liu X. Titanium incorporated with UiO-66 (Zr)-type metal–organic framework (MOF) for photocatalytic application. RSC Adv. 2016;6(5):3671-9. https://doi.org/10.1039/C5RA241 35A.
- 49. Shen L, Huang L, Liang S, Liang R, Qin N, Wu L. Electrostatically derived self-assembly of NH₂-mediated zirconium MOFs with graphene for photocatalytic reduction of Cr (vi). RSC Adv. 2014;4(5):2546-9. https://doi.org/ 10.1039/C3RA45848B
- Ioannidou T, Anagnostopoulou M, Papoulis D, Christoforidis KC, Vasiliadou IA. UiO-66/Palygorskite /TiO₂ ternary composites as adsorbents and photocatalysts for methyl orange removal. Appl Sci. 2022;12(16):8223. https://doi.org/10.3390/app12168223.

How to cite this article:

Rezaei B, Rahmani F, Khamforoush M. Photocatalytic and kinetics studies of colored and agriculture wastewater treatment using bismuth oxybromide reinforced with a trace amount of metal-organic framework (zr) nanoparticles. J Stud Color World. 2025;15(3):281-295. https://doi.org.10.30509/jscw.2025.167497.1227 [In Persian].