

## 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

#### 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

### ABSTRACT

*In this study, a bismuth oxybromide nanocomposite containing 2.5 wt% metal-organic 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 bentazon 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.*

## مطالعات فوتوکاتالیزی و سینتیکی تصفیه پساب‌های رنگی و کشاورزی با استفاده از بیسموت اکسی برومید بهبود یافته با مقدار بسیار کم از نانوذرات چارچوب فلز-آلی (زیر کونیم)

بهمن رضائی<sup>۱</sup>، فرهاد رحمانی<sup>۲\*</sup>، مهرداد خامفروش<sup>۲</sup>

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

### چکیده

در این تحقیق، نانوکامپوزیت بیسموت اکسی برومید حاوی ۲/۵ درصد وزنی از نانوذرات چارچوب فلز-آلی (زیر کونیم)، جهت تجزیه علفکش بنتازون و رنگزای متیل اورانژ به روش شیمیایی مرطوب و تحت اختلاط شدید سنتز و خصوصیات آن با آزمون‌هایی چون XRD، FESEM/EDX، FTIR، UV-DRS و PL شناسایی شد. نتایج نشان داد که با افزودن مقدار کمی از چارچوب فلز-آلی، نانوکامپوزیت مذکور فعالیت فوتوکاتالیزی بهتری را در مقایسه با نیمه‌رسانای خالص بیسموت اکسی برومید از خود نشان می‌دهد. نانوکامپوزیت سنتز شده 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 باز ترکیب جفت‌های الکترون-حفره نسبت داده می‌شود که نقش حیاتی در بهبود عملکرد فوتوکاتالیزی دارد. به علاوه، تعامل بین چارچوب فلز-آلی و نیمه‌رسانای بیسموت اکسی برومید از تجمع و انباشت نانوصفحات بیسموتی جلوگیری می‌کند که باعث تجزیه مؤثرتر آلاینده‌ها می‌شود. این یافته‌ها نشان می‌دهد که افزودن مقدار کمی از چارچوب فلز-آلی (زیر کونیم) نه تنها تأثیری بر هزینه تمام شده فوتوکاتالیست ندارد، بلکه می‌تواند ظرفیت جذب و کارایی فوتوکاتالیزی بیسموت اکسی برومید را بطور چشمگیری بهبود بخشد و آن را به یک گزینه نویدبخش برای کاربردهای پیشرفته تصفیه پساب تبدیل کند.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۲۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۳/۰۱

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۴/۰۴/۰۷

شاپا چاپی: ۲۲۵۱-۷۲۷۸

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۲۲۳

DOI: 10.30509/jscw.2025.167497.1227

### واژه‌های کلیدی:

تصفیه فوتوکاتالیزی

چارچوب‌های فلز-آلی

بیسموت اکسی برومید

متیل اورانژ

بنتازون

## 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 بحران‌های 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 تأثیر قرار داده و سالانه به مرگ یک میلیون نفر منجر می‌شود (۳). هدف اصلی تصفیه آب‌های آلوده شده که به عنوان پساب شناخته می‌شوند، حذف آلاینده‌ها، سموم و پاتوژن‌های مضر است تا آب تصفیه شده، 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 علف‌کش‌ها، داروها، رنگ‌ها و مواد شیمیایی صنعتی را در بر می‌گیرند، از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. در این میان، دو دسته از آلاینده‌های آلی یعنی رنگزها 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 رنگزهای شیمیایی مصرف می‌شود. متأسفانه، بخش قابل توجهی از این رنگزها (حدود ۱۱ تا ۱۵ درصد) به عنوان پساب صنعتی وارد منابع آبی شده و منجر به آلودگی می‌گردد (۵). از سوی دیگر، استفاده بی‌رویه و ناگزیر از علف‌کش‌ها در فعالیت‌های کشاورزی، یکی دیگر از منابع اصلی آلودگی آب محسوب می‌شود. حذف علف‌کش‌ها، به دلیل مقاومت زیستی بالا، سمی بودن، سرطان‌زایی و اختلال در غدد درون‌ریز، 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 (۹، ۱۰)، 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 زمان‌بر بودن دارند. با توجه به اهمیت حفظ محیط زیست، محققان به دنبال فناوری‌های 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 (۱۶-۱۹). فوتوکاتالیست‌ها با جذب فوتون‌ها، جفت‌های الکترون-حفره ایجاد می‌کنند که منجر به تجزیه مواد آلی می‌شود (۲۰). فرایند تجزیه فوتوکاتالیزی به دلیل مزایایی مانند شرایط عملیاتی ملایم، غیرسمی بودن، امکان استفاده از انرژی خورشیدی و تولید محصولات بی‌ضرری مانند آب و دی‌اکسید کربن، 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 بیسموت مانند  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (۲۳)،  $\text{BiPO}_4$  (۲۴)،  $\text{BiOX}$  (۲۵-۲۷) و  $\text{NaBiO}_3$  (۲۸) به دلیل هزینه پایین، غیرسمی بودن و کارایی بالا در حضور نور خورشید/نور مرئی بسیار نویدبخش هستند. ترکیب  $\text{BiOBr}$  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، کارایی فوتوکاتالیزی  $\text{BiOBr}$  را کاهش می‌دهد. روش‌های اصلاحی مختلفی 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 فوتوکاتالیست‌ها اتصال ناهمگون برقرار کنند، چارچوب‌های فلز-آلی یا همان MOF‌ها هستند (۳۱). این مواد متخلخل هیبریدی، از پیوند یون/خوشه‌های فلزی با لیگندهای 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 می‌گیرند (۳۴). تحقیقات اخیر نشان داده است که بسیاری از MOF‌ها دارای خواص نیمه‌هادی بوده و پتانسیل فوتوکاتالیزی قابل توجهی دارند (۳۵). دسته‌ای از این مواد، MOF‌های مبتنی بر زیرکونیم مانند  $\text{UiO-66}$ ،  $\text{UiO-67}$  و  $\text{UiO-66-NH}_2$  می‌باشند که به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی بالاتر نسبت به دیگر MOF‌ها برجسته‌اند و به عنوان مواد نیمه‌هادی می‌توانند در تصفیه فوتوکاتالیزی پساب مورد استفاده قرار گیرند (۳۶). با این حال، از آنجایی که هزینه تمام شده این مواد در مقایسه با فوتوکاتالیست‌های بیسموت بنیان بالا می‌باشد منطقی است که مقدار کم از نانوذرات  $\text{MOF}(\text{Zr})$  مورد استفاده قرار گیرد. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های متعددی در این زمینه انجام شده است. در یکی از این تحقیقات، کامپوزیت  $\text{BiOBr}/\text{UiO-66}$  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  $\text{BiOBr}/\text{UiO-66}$  با یک روش محلول ساده در دمای اتاق سنتز شد و توانست به طور کامل محلول ۵۰۰ ppm رودامین B را در مدت زمان ۱۵ دقیقه تحت تابش لامپ ۵۰۰W 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 ۵۰۰W هالوژن تجزیه کند (۳۸). همچنین، کامپوزیت  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{UiO-66}$  برای تجزیه آلاینده رنگی رودامین B تهیه شد که توانست در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه، ۹۵ درصد از محلول ۱۰ ppm رودامین B را تحت تابش لامپ زنون ۵۰۰W تجزیه کند (۳۹). علاوه بر این کامپوزیت  $\text{Bi}_2\text{WO}_6/\text{UiO-66}$  جهت تجزیه رودامین B سنتز شد و موفق

شد و هم‌زدن برای ۱۰ دقیقه دیگر ادامه یافت. هم‌زمان، ۰/۹۷ گرم نیترات بیسموت به ۲۰ میلی‌لیتر دی‌متیل‌فرم‌آمید اضافه شده و به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. در مرحله بعد، محلول بیسموت نیترات به تدریج و به صورت قطره‌قطره 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 °C ۸۰ به مدت ۴ ساعت تحت اختلاط قرار گرفت. در پایان، رسوب حاصل به مدت ۸ ساعت در دمای °C ۸۰ خشک شد.

### ۲-۳- دستگاه‌های مورد استفاده

برای بررسی خواص بلورینگی نمونه‌های سنتز شده از دستگاه X'PertPro کمپانی فیلیپس ساخت کشور هلند در محدوده ۲θ بین ۵ تا ۸۰ درجه، برای بررسی ریخت سطحی از دستگاه MIRA3- TESCAN ساخت کشور 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 Avantes-Avaspec- 2048 ساخت کشور هلند و برای شناسایی گروه‌های عاملی و پیوندهای شیمیایی از دستگاه Bruker ساخت کشور آمریکا استفاده شد.

### 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 (t80 Pg instruments)، 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 ppm ۲۰ آلاینده هدف اضافه شد. سپس مخلوط به مدت ۶۰ دقیقه جهت رسیدن به تعادل جذب و دفع تحت هم زدن قرار گرفت و پس از 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 نهایت، غلظت آلاینده پساب تحت تابش جهت محاسبه بازده حذف فوتوکاتالیست با استفاده از دستگاه طیف‌سنج در طول موج معین (nm) ۳۳۰ برای بنتازون و ۴۶۵ nm برای رنگزای متیل اورانژ) اندازه‌گیری شد.

شد به طور کامل محلول ppm ۱۰ 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 شدید سنتز شد. ادغام چارچوب فلز-آلی با بیسموت اکسی برومید تحت اختلاط شدید که نوآوری این کار در بخش سنتز در مقایسه با سایر پژوهش‌های مشابه می‌باشد، رویکردی امیدوارکننده برای افزایش عملکرد فوتوکاتالیزی ارائه می‌دهد. اختلاط شدید در حین ادغام و هسته‌زایی، پراکندگی نانوذرات MOF را بر روی نانوصفات بیسموت اکسی برومید تسهیل و تماس بین دو جزء را تقویت می‌کنند. همین امر می‌تواند جداسازی و انتقال حامل‌های بار را افزایش دهد، که منجر به افزایش جذب نور و کاهش نرخ بازترکیب می‌شود. در این پژوهش، نانوکامپوزیت بیسموت اکسی‌برومید-چارچوب فلز-آلی (زیرکونیم) سنتز شده در تخریب فوتوکاتالیزی علف‌کش 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 پایین‌تر 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 دی‌متیل‌فرم‌آمید (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  $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$  با خلوص ۹۹/۵ درصد از شرکت سیگما آلدریج، پتاسیم برومید (KBr) از شرکت مرک با خلوص ۹۹ درصد و آب مقطر استفاده شد. از بنتازون ۴۸ درصد SL شرکت Binnong چین و رنگزای متیل اورانژ تهیه شده از شرکت مرک هم به عنوان آلاینده‌های هدف استفاده شد.

#### ۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت بیسموت اکسی برومید-چارچوب

##### فلز-آلی (زیرکونیم)

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

## ۳- نتایج و بحث

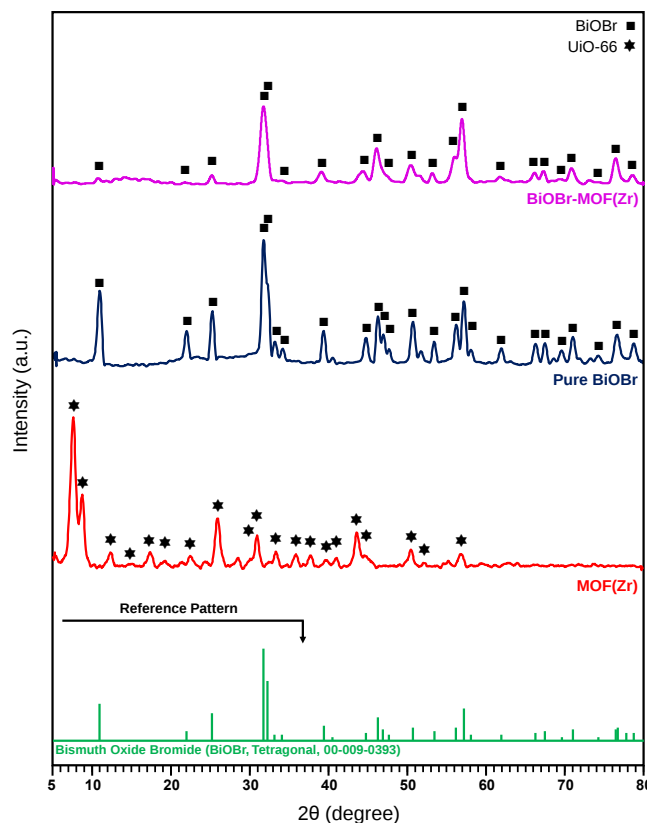
## ۳-۱- مشخصه‌یابی

## ۳-۱-۱- آزمون پراش پرتو ایکس

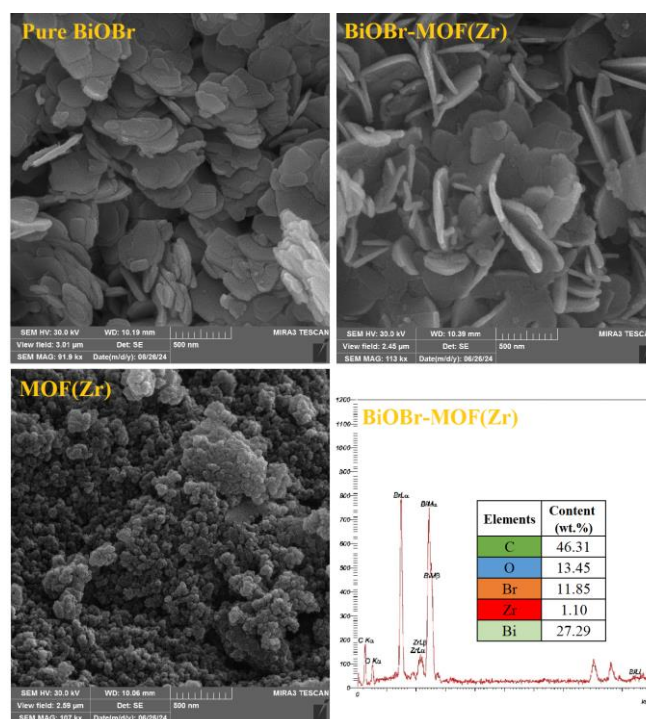
در شکل ۱، آزمون پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتزی در محدوده  $2\theta = 5-80^\circ$  آورده شده است. همان‌طور که در الگوی MOF(Zr) قابل مشاهده است، تنها فاز بلوری UiO-66 تشکیل شده و شدت بالای قله‌های شناسایی شده، بیانگر بلورینگی بالای این فاز بلوری است. به دلیل اینکه مقدار MOF در نانوکامپوزیت بیسموت اکسی‌برومید-چهارچوب فلز-آلی (زیرکونیم) بسیار کم است و همچنین پراکندگی بالایی که به واسطه اختلاط شدید داشته است، قله مشخص و قابل توجهی از UiO-66 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 به‌نحوی بیانگر حضور نانوذرات MOF می‌باشد. با توجه به این کاهش بلورینگی می‌توان گفت که نانوذرات MOF روند رشد بلوری نانوصفحات BiOBr را تحت تأثیر قرار داده است و مانع از رشد صفحات بلوری BiOBr شده است.

## ۳-۱-۲- آزمون FESEM/EDX

تصاویر آزمون FESEM نمونه‌های خالص MOF(Zr)، BiOBr و نانوکامپوزیت BiOBr-MOF(Zr) در مقیاس ۵۰۰ nm در شکل ۲ آورده شده است. تصویر FESEM مربوط به MOF(Zr)، ریزساختار نسبتاً یکپارچه‌ای متشکل از نانوذرات همگن را نشان می‌دهد. در این تصویر تعداد زیادی نانوذره کروی شکل قابل مشاهده است که در کنار هم قرار گرفته‌اند. نمونه BiOBr خالص از صفحه‌های صاف و نامنظم تشکیل شده است. تصویر گویای این است که تعدادی از نانوصفحات در کنار هم جمع شده‌اند و ساختاری تیغه‌ای شکل را تشکیل داده‌اند. از ریخت نانوکامپوزیت BiOBr-MOF(Zr) می‌توان مشاهده کرد که نانوصفحه‌های BiOBr با نانوذرات MOF در هم پراکنده شده‌اند. با توجه به اینکه نمونه نانوکامپوزیتی عمدتاً از BiOBr تشکیل شده است پس ریخت آن نیز بسیار شبیه به BiOBr است اما مقداری نانوذرات نیز در تصاویر قابل مشاهده است که این نانوذرات، همان MOF می‌باشند. مقایسه تصاویر نمونه‌های حاوی BiOBr بیانگر این واقعیت است که با افزودن نانوذرات MOF، تجمع و انباشت نانوصفحات BiOBr کم‌تر شده است.



شکل ۱: طیف‌های پراش پرتو ایکس BiOBr خالص، MOF(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 BiOBr-MOF(Zr).  
Figure 2: FESEM images of synthesized samples along with EDX analysis of BiOBr-MOF(Zr) nanocomposite.

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 نمی‌کند 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 ۳۲۰ nm برانگیخته شده‌اند را نشان می‌دهد. می‌توان دریافت که در نمونه‌های سنتزی، طیف PL در حدود ۳۸۵ نانومتر ظاهر می‌شود. این طیف‌های ظاهر شده در آزمون طیف‌سنجی فوتولومینسانس از فضاهای خالی اکسیژن سطحی و عیوب ساختاری فوتوکاتالیست نتیجه می‌شود. وجود قله با شدت کم‌تر در نمونه نانوکامپوزیت سنتزی نسبت به نمونه خالص BiOBr، نشان‌دهنده طول عمر بیشتر حاملان بار برانگیخته‌شده در نتیجه سازوکار انتقال بار بین سطحی می‌باشد. از طرفی، هرچه توزیع نانوذرات MOF بر روی نانوصفحات بیسموتی یکنواخت‌تر و برهم‌کنش بین آنها قوی‌تر باشد انتقال بار بین سطحی تسهیل شده و کاهش هر چه بیشتر نرخ بازترکیب حاملان بار را به همراه خواهد داشت.

### ۳-۱-۴- FT-IR آزمون

طیف‌های FT-IR مربوط به نمونه‌های سنتزی در محدوده  $\text{cm}^{-1}$  ۴۰۰۰-۴۰۰ در شکل ۵ آورده شده است.

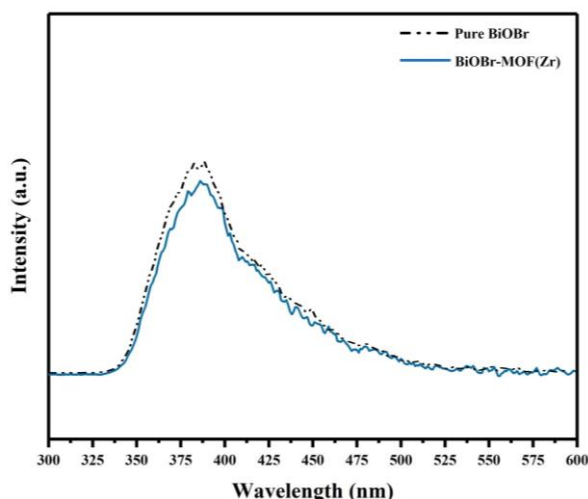
آزمون EDX نانوکامپوزیت در شکل ۲ آورده شده است، همان‌طور که در طیف‌های EDX مشاهده می‌شود، عناصر بیسموت (Bi)، اکسیژن (O)، برم (Br)، زیرکونیم (Zr) و کربن (C) همگی در مقادیر مناسبی حضور دارند که نشان‌دهنده تشکیل موفقیت‌آمیز کامپوزیت است. عنصر مزاحمی در طیف‌ها مشاهده نشد، که این موضوع بیانگر خلوص بالای کامپوزیت 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 UV-Vis (DRS) مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۳ طیف جذبی DRS نمونه‌های سنتزی را نشان می‌دهد. لبه نوار جذب نمونه نانوکامپوزیتی BiOBr-MOF(Zr) در محدوده ۴۵۶ nm و لبه نوار جذب نمونه خالص BiOBr در محدوده ۴۶۱ nm قابل مشاهده است. لبه جذب این دو نمونه نشان می‌دهد که هر دو فوتوکاتالیست در محدوده نور مرئی فعال هستند. لبه نوار جذب نانوکامپوزیت نسبت به نمونه BiOBr خالص یک مقدار جزئی 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 می‌شوند. علاوه بر این، انرژی کاف نوار محاسبه‌شده با استفاده از آزمون طیف‌سنجی بازتابی (DRS)<sup>۱</sup> در جدول ۱ آورده شده است. مشاهده می‌شود که میزان کاف نوار محاسبه‌شده

<sup>2</sup> Diffuse reflectance spectroscopy

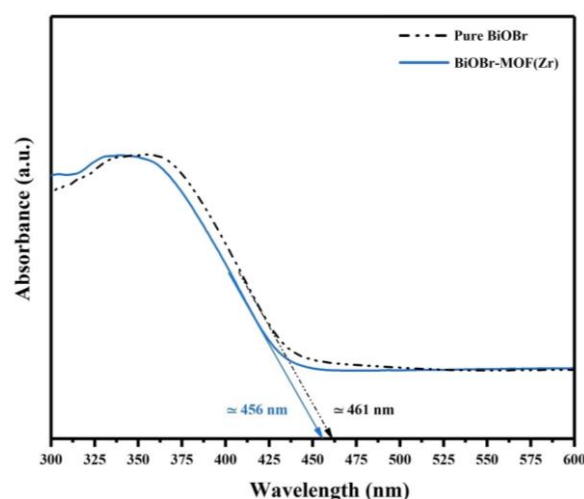
<sup>1</sup> Band gap



شکل ۴: آزمون PL مربوط به BiOBr خالص و

نانوکامپوزیت BiOBr-MOF(Zr).

Figure 4. PL analysis of pure BiOBr, and BiOBr-MOF(Zr) nanocomposite.



شکل ۳: طیف‌سنجی بازتابی (DRS) مربوط به BiOBr خالص و

نانوکامپوزیت BiOBr-MOF(Zr).

Figure 3: Diffuse reflectance spectroscopy (DRS) of pure BiOBr, and BiOBr-MOF(Zr) nanocomposite.

جدول ۱: مشخصات و خواص نوری نمونه‌های سنتزی.

Table 1: Characteristics and optical properties of synthesized samples.

| 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                 |

قله‌های با شدت کم در الگوی نمونه BiOBr مشاهده نمی‌شود 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.

### ۳-۲- 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 ۰/۵ g/L و زمان ۱۲۰ دقیقه انجام شد.

### ۳-۲-۱- تجزیه فوتوکاتالیزی بنتازون

همان‌طور که در شکل ۶ قابل مشاهده است، نانوکامپوزیت 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.

در الگوی MOF(Zr) نوارهای موجود در ۱۳۵۰ تا ۱۶۵۰  $\text{cm}^{-1}$  مربوط به کشش نامتقارن و متقارن C=C و C-C می‌باشند (۴۰). قله‌های جذب در محدوده طول موج ۲۸۰۰-۳۰۰۰  $\text{cm}^{-1}$  ارتعاشات پیوندی C-H را نشان می‌دهند که بیانگر حضور هیدروکربن‌های آلی در ساختار MOF می‌باشند. همچنین، قله‌های واقع در محدوده طول موج ۴۰۰-۹۰۰  $\text{cm}^{-1}$  می‌توانند نشان‌دهنده ارتعاشات کششی پیوندهای M-O و M-O-M که M نشان‌دهنده فلز زیرکونیوم موجود در ساختار است، باشد (۳۰). با توجه به طیف BiOBr خالص، نوار مشاهده شده در ۵۱۵  $\text{cm}^{-1}$  به پیوندهای Bi-O نسبت داده می‌شود و یک نوار پهن در ۳۴۴۰  $\text{cm}^{-1}$  مشاهده می‌شود که به ارتعاشات کششی آزاد و پیوندی گروه‌های هیدروکسیل نسبت داده می‌شود (۴۱). قله‌های جذب در حدود ۱۴۵۶ و ۱۶۴۰  $\text{cm}^{-1}$  در تمامی طیف‌ها می‌توانند مربوط به O-H پیوندی ناشی از آب جذب‌شده به صورت فیزیکی باشند. همچنین، قله جذب شدید و پهن قابل مشاهده در محدوده طول موج ۳۲۰۰-۳۶۰۰  $\text{cm}^{-1}$  ارتعاشات کششی آزاد و پیوندی گروه‌های هیدروکسیل را نشان می‌دهد (۴۲-۴۵). با دقت در طیف‌های FTIR می‌توان گفت که موقعیت بیشتر قله‌های بزرگ مشاهده‌شده در الگوی MOF(Zr) با نمونه BiOBr یکسان بوده و تنها

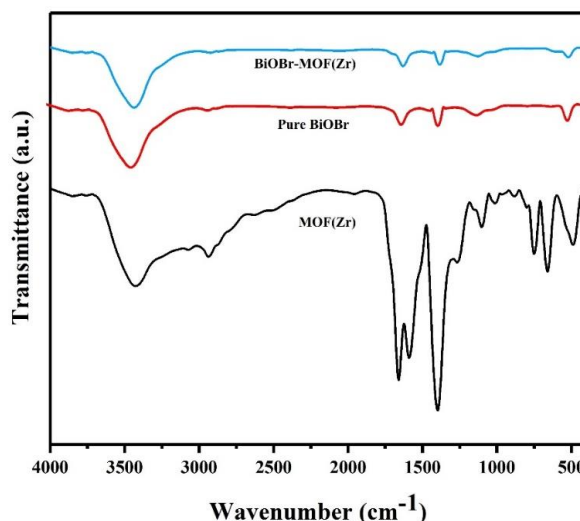
بالای نانوذرات MOF و بهبود خواص سطحی نانوکامپوزیت قابل توجه می‌باشد.

### 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 می‌دهد 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 حضور 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 علفکش بنتازون، به دلیل ساختار شیمیایی پیچیده‌تر با حلقه‌های آروماتیک متعدد و گروه‌های عاملی مقاوم و مقاومت زیستی بالا در برابر تجزیه نسبت به آلاینده‌های رنگی مانند رنگزای متیل اورانژ که ساختار ساده‌تری دارند، در فرایند فوتوکاتالیزی سخت‌تر تجزیه می‌شوند. در نتیجه، مولکول‌های علفکش در برابر حملات رادیکال‌های آزاد تولید شده توسط فوتوکاتالیست مقاوم‌تر بوده و تماس کمتری با فوتوکاتالیست برقرار می‌کنند، که این امر منجر به کاهش سرعت تجزیه فوتوکاتالیزی می‌گردد.

### ۳-۲-۳- مطالعه سینتیکی

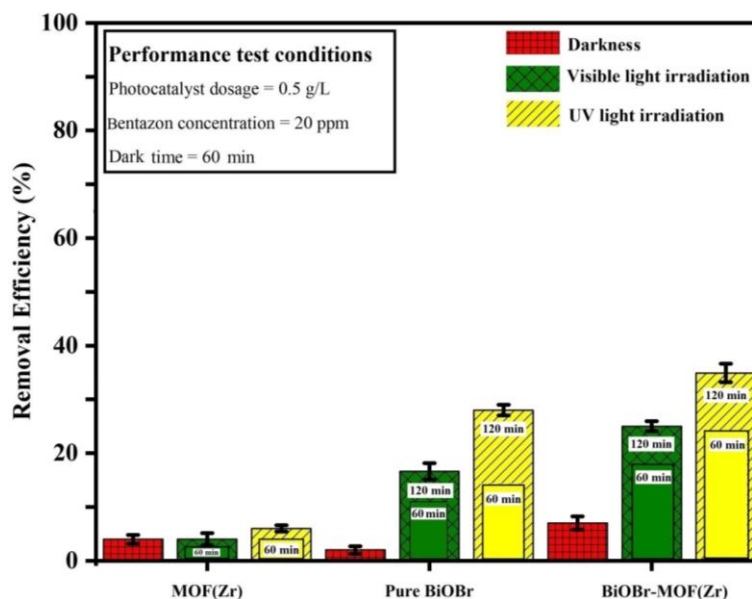
در این بخش به بررسی سینتیک نمونه کامپوزیتی در واکنش تخریب فوتوکاتالیزی آلاینده‌های بنتازون و رنگزای متیل اورانژ پرداخته می‌شود.



شکل ۵: آزمون FT-IR نمونه‌های سنتزی.

Figure 5: FT-IR analysis of synthesized samples.

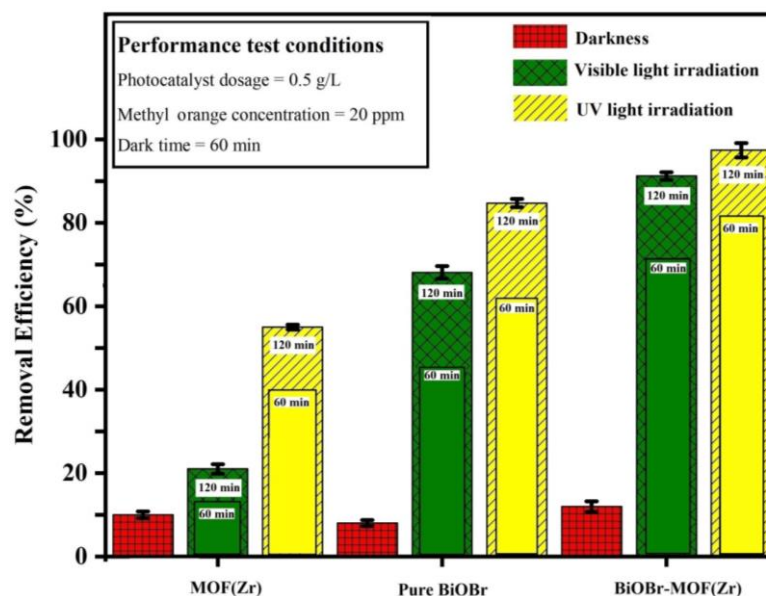
لازم به ذکر است که بدون حضور فوتوکاتالیست و تحت تابش نور، تغییری در غلظت آلاینده بنتازون مشاهده نشد و نورکافتی صورت نگرفت. نتایج این آزمایش‌ها نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات MOF به نانوصفحات BiOBr، کارایی فوتوکاتالیزی این ماده را بهبود می‌بخشد. دلایل این بهبود با استناد به نتایج آزمون‌های شناسایی می‌تواند تجمع و انباشت کم‌تر نانوصفحات BiOBr، بهبود جدایش بار، توزیع یکنواخت ذرات و نیز افزایش ظرفیت جذب آلاینده باشد. همان‌طوری 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



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.

<sup>1</sup> Photolysis



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.

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.

$$E_{VB} = X - E_e + 0.5 E_g \quad (4)$$

$$E_{CB} = E_{VB} - E_g \quad (5)$$

در اینجا X نشان دهنده الکترونکشان نیمه هادی است که برای BiOBr مقدار آن ۶/۴۵ است (۴۶).  $E_e$  بیانگر انرژی سطح الکترون است که تقریباً برابر ۴/۵ eV است و  $E_g$  کاف نوار نیمه هادی را بیان می‌کند که کاف نوار BiOBr در این کار ۲/۶۹ eV محاسبه گردید. با جایگزینی این مقادیر در معادلات بالا، پتانسیل VB و CB برای BiOBr به ترتیب برابر با ۳/۳ و ۰/۶۱ V (vs. NHE) به دست آمد. از طرف دیگر با توجه به نتایج به دست آمده در مرجع (۴۷)، کمترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (LUMO) برای UiO-66 برابر با ۰/۶۱ eV - و همچنین بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (HOMO) برای این ساختار ۳ گزارش شده است. در واقع، می‌توان اوربیتال‌های مولکولی با بالاترین سطح انرژی اشغال شده (HOMO) و پایین‌ترین سطح انرژی اشغال نشده (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 می‌گردد که پتانسیل نوار رسانش (CB) نیمه‌رسانای BiOBr خالص در سطحی پایین‌تر 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.

داده‌های تجربی تجزیه فوتوکاتالیزی بنتازون و رنگزای متیل اورانژ، در حضور نمونه سنتزی و تحت شرایط عملیاتی غلظت آلاینده ۲۰ ppm، مقدار کاتالیست ۰/۵ g/L pH 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.

$$C_0 - C_t = k_0 t \quad (1)$$

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_1 t \quad (2)$$

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (3)$$

نتایج اعتبارسنجی مدل‌های سینتیکی در جدول ۲ ارائه شده است. مقایسه ضرایب همبستگی ( $R^2$ ) مدل‌های سینتیکی نشان می‌دهد که داده‌های آزمایشگاهی برای آلاینده بنتازون با مدل سینتیکی مرتبه اول تطابق خوبی دارد. ضریب همبستگی برای نمونه کامپوزیتی در این مدل بیش از ۰/۹۹۹ است. نتایج برای رنگزای متیل اورانژ نیز، تطابق خوبی با مدل سینتیکی مرتبه اول دارد و ضریب همبستگی برای نمونه کامپوزیتی بیش از ۰/۹۹۵ 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 می‌دهد.

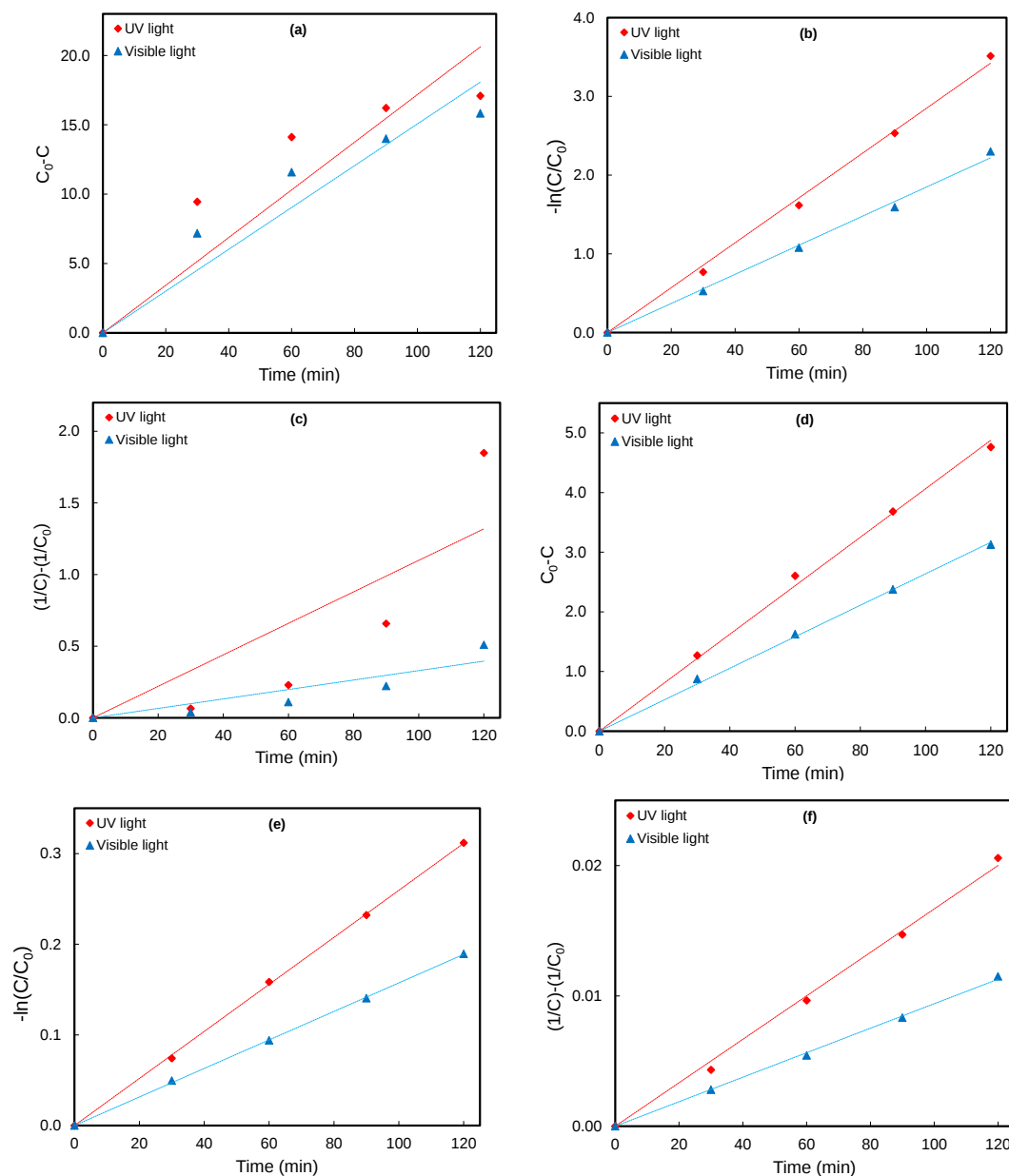
### ۳-۲-۴- سازوکار احتمالی فرایند تخریب نوری پساب آلی

با توجه به داده‌های حاصل از آزمون DRS و به‌منظور شناسایی واسطه‌های فعال دخیل در فرایند فوتوکاتالیزی، نمودار پتانسیل نوارهای انرژی ساختار اتصال ناهمگون BiOBr-MOF(Zr) در شکل ۹

جدول ۲: مطالعه سینتیکی تجزیه فوتوکاتالیزی بنتازون و متیل اورانژ با استفاده از نمونه کامپوزیتی.

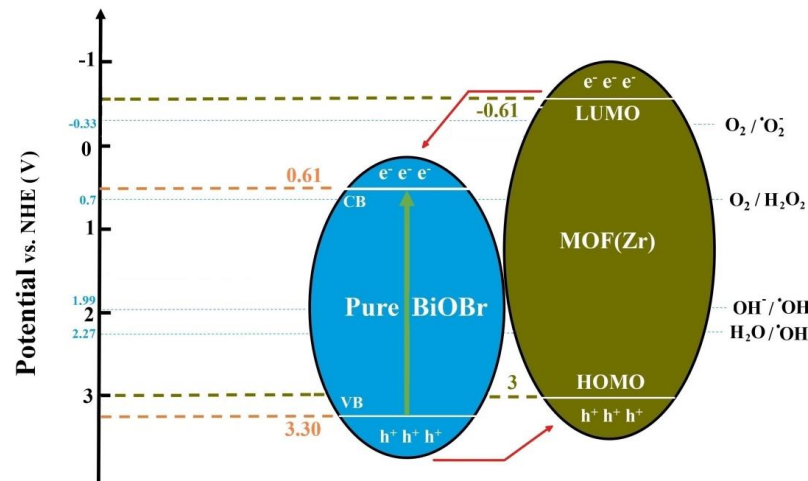
Table 2: Kinetic study of bentazon and methyl orange photocatalytic degradation using composite sample.

| Photocatalyst | Light source | Pollutant     | Zero-Order Kinetics |                | First-Order Kinetics |                | Second-Order Kinetics |                |
|---------------|--------------|---------------|---------------------|----------------|----------------------|----------------|-----------------------|----------------|
|               |              |               | R <sup>2</sup>      | k <sub>0</sub> | R <sup>2</sup>       | k <sub>1</sub> | R <sup>2</sup>        | k <sub>2</sub> |
| 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         |



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.

### ۳-۲-۵- 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 استفاده مجدد این نانوکامپوزیت تنها برای رنگزای متیل اورانژ بررسی شود. بر اساس نتایج به دست آمده از چهار دوره استفاده متوالی (شکل ۱۰)، نانوکامپوزیت 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 می‌دهد که نانوکامپوزیت سنتزی توانایی بالایی در حفظ عملکرد خود طی دوره‌های مختلف استفاده دارد.

### ۳-۲-۶- مقایسه پژوهش حاضر با سایر پژوهش‌های مشابه

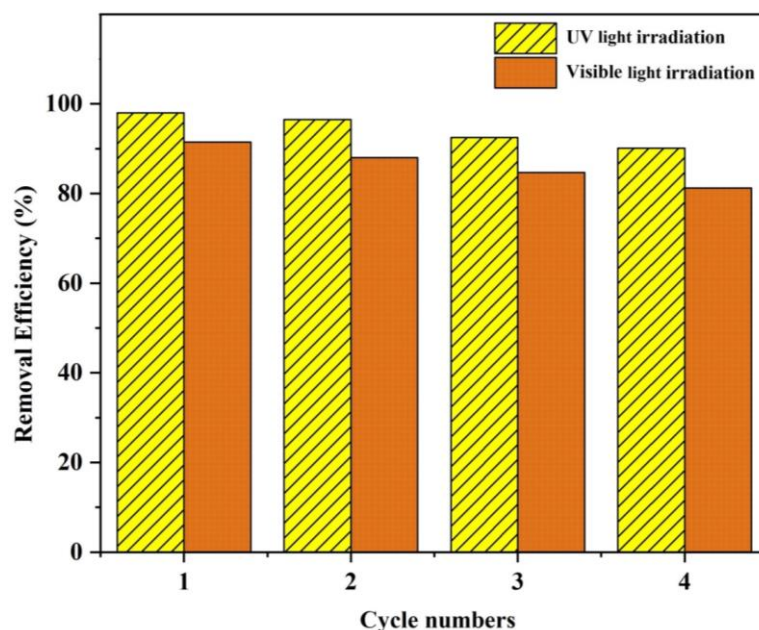
به منظور ارزیابی جایگاه پژوهش حاضر در مقایسه با دستاوردهای پیشین، جدول ۳ به مقایسه عملکرد نانوکامپوزیت BiOBr-MOF(Zr) با سایر فوتوکاتالیست‌های گزارش شده برای حذف آلاینده‌های آلی می‌پردازد. به طور کلی، نتایج مقایسه‌ای نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت BiOBr-MOF(Zr) سنتز شده در این پژوهش، به ویژه در حذف متیل 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.

تحت تابش نور، الکترون‌ها 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 می‌شوند، که این امر منتج به شکل‌گیری یک ساختار اتصال ناهمگون نوع II می‌گردد. در نتیجه این انتقال بار، الکترون‌ها بر سطح MOF(Zr) برای انجام واکنش‌های کاهشی و حفره‌ها بر سطح نیمه‌رسانای BiOBr خالص برای پیشبرد واکنش‌های اکسایش تجمع می‌یابند. انتقال جفت‌های 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 ( $2/27 \text{ V}$  در مقابل NHE) و تبدیل یون‌های هیدروکسید به رادیکال‌های هیدروکسیل ( $1/99 \text{ V}$  در مقابل NHE) می‌باشد، بنابراین حفره‌های موجود قادر به اکسیداسیون مولکول‌های  $\text{H}_2\text{O}$  و یون‌های  $\text{OH}^-$  به رادیکال‌های هیدروکسیل خواهند بود. این حفره‌ها و رادیکال‌های هیدروکسیل تشکیل شده می‌توانند با آلاینده‌های جذب‌شده بر سطح فوتوکاتالیست واکنش داده و منجر به تجزیه مولکول‌های آلاینده گردند. علاوه بر این، با در نظر گرفتن پتانسیل کاهش مولکول‌های  $\text{O}_2$  به رادیکال‌های سوپراکسید ( $-0/33 \text{ V}$  در مقابل NHE)، الکترون‌های موجود در نوار رسانش BiOBr خالص قادر به احیای  $\text{O}_2$  به رادیکال‌های سوپراکسید نیستند، در حالی که سطح LUMO در نمونه MOF(Zr) این امکان را فراهم می‌سازد. همچنین، با توجه به پتانسیل زوج  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$  برابر با  $0/7 \text{ V}$ ، ولت، الکترون‌هایی با سطوح انرژی پایین‌تر از  $0/7 \text{ V}$  ولت می‌توانند تبدیل مولکول‌های  $\text{O}_2$  جذب‌شده به  $\text{H}_2\text{O}_2$  را تسهیل کنند ( $\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ ). بر مبنای موارد ذکر شده، گونه‌های فعال شناسایی شده شامل رادیکال‌های هیدروکسیل، هیدروژن پراکسید، حفره‌ها و رادیکال‌های سوپراکسید می‌باشند.

جدول ۳: مقایسه یافته‌های پژوهش حاضر با سایر مطالعات مشابه

Table 3: Comparison of the findings of the present study with other similar studies

| Photocatalyst                        | Photocatalyst dosage (g/L) | Light source (power) | Irradiation time (min) | Pollutant (concentration) | Removal (%) | Ref.          |
|--------------------------------------|----------------------------|----------------------|------------------------|---------------------------|-------------|---------------|
| BiOBr-MOF(Zr)                        | 0.5                        | UV (125 W)           | 120                    | Methyl orange (20 ppm)    | 97.4        | Present study |
|                                      |                            | LED (180 W)          |                        |                           | 91.3        |               |
| BiOBr-MOF(Zr)                        | 0.5                        | UV (125 W)           | 120                    | Bentazon (20 ppm)         | 34.9        | Present study |
|                                      |                            | LED (180 W)          |                        |                           | 25          |               |
| 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 <sub>2</sub> )         | 0.5                        | Visible light        | 100                    | Chromium (10 ppm)         | 100         | (49)          |
| Uio-66/Palygorskite/TiO <sub>2</sub> | 1                          | Xenon (300 W)        | 120                    | Methyl orange (10 ppm)    | 95          | (50)          |



شکل ۱۰: قابلیت استفاده مجدد نانوکامپوزیت سنتزی.

Figure 10. Reusability of the synthesized nanocomposite.

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 آلاینده‌ها از مدل مرتبه اول بود. نتایج نشان می‌دهد که عملکرد فوتوکاتالیزی BiOBr با آمیختن MOF بهبود پیدا می‌کند که دلیل آن بهبود ظرفیت جذب، جلوگیری از تجمع و انباشت نانوصفات BiOBr، جدایش بار بهتر و نرخ پایین‌تر بازترکیب جفت‌های الکترون-حفره است. همچنین، می‌توان گفت که فوتوکامپوزیت سنتزی کارایی بهتری در تجزیه آلاینده‌های رنگی که معمولاً ساختار شیمیایی ساده‌تری در مقایسه با علف‌کش‌ها دارند، از خود نشان می‌دهد.

#### 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 BiOBr-MOF(Zr) به روش شیمیایی مرطوب و تحت اختلاط شدید تهیه شد. نانوکامپوزیت سنتز شده توسط آزمون‌های XRD، FESEM، UV-Vis، PL و FT-IR 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

## تشکر و قدردانی

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

## تعارض منافع

نویسندگان اعلام می‌دارند که در این مقاله هیچ‌گونه تعارض منافی وجود ندارد.

## ۵- مراجع

- 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/s11270-021-05154-8>.
- 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.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](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 state-of-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>.
- 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.
- 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>.
- 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 TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> 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>.
- 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.org/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>.
- Moradi A, Khamforoush M, Rahmani F, Ajamein H. Synthesis of 0D/1D electrospun titania nanofibers

- 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>.
23. 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  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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, Taoufiq A, Villain S, et al. Photodegradation under UV light irradiation of various types and systems of organic pollutants in the presence of a performant BiPO<sub>4</sub> 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>.
  26. 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>.
  27. Zandi A, Akbari Sene R, Rahmani F. Evaluation of structural-optical properties and catalytic performance of BiOI-CuO heterojunction photocatalyst embedded in zeolitic matrix. *J. Mineral Resour Eng*. 2024;9(4):95-113. <https://doi.org/10.30479/jmre.2024.18720.1642>.
  28. 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-TiO<sub>2</sub> 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 nanoparticles 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>.
  37. 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/C5RA04869A>.
  38. 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 Bi<sub>2</sub>MoO<sub>6</sub> 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. Room-temperature 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://doi.org/10.1007/s10854-019-00930-z>.
  42. Sene RA, Moradi G, Sharifnia S, Rahmani F. Hydrogen evolution via water splitting using TiO<sub>2</sub> nanoparticles immobilized on aluminosilicate mineral: synergistic effect of porous mineral and TiO<sub>2</sub> content. *Desalin Water Treat*. 2020;208:273-86. <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2020.26403>.
  43. Delir Kheyrollahi Nezhad P, Haghighi M, Rahmani F. CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> enhanced ethane dehydrogenation over a sol-gel synthesized Ni/ZrO<sub>2</sub>-MgO nanocatalyst: effects of MgO, ZrO<sub>2</sub>, 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 CO<sub>2</sub>-reforming of CH<sub>4</sub> over sol-gel synthesized Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst: effect of ZrO<sub>2</sub> 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/ZrO<sub>2</sub> (x) -MgO (100-x) nanocatalyst used in CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> 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. Wu J, Xie Y, Liang Y, Dong Y, Li J, Li sh, Zhao J. Synthesis of flower-like g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BiOBr and enhancement of the activity for the degradation of bisphenol A under visible light irradiation. *Front Chem*. 2019;7:649. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00649>.

- 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.2021.115297>.
48. 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/C5RA24135A>.
49. Shen L, Huang L, Liang S, Liang R, Qin N, Wu L. Electrostatically derived self-assembly of NH<sub>2</sub>-mediated zirconium MOFs with graphene for photocatalytic reduction of Cr (vi). *RSC Adv*. 2014;4(5):2546-9. <https://doi.org/10.1039/C3RA45848B>.
50. Ioannidou T, Anagnostopoulou M, Papoulis D, Christoforidis KC, Vasiliadou IA. UiO-66/Palygorskite /TiO<sub>2</sub> 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].