

سنتز، مشخصه یابی و بررسی خواص سونوفوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت ZnO/GO

جهت تخریب ماده رنگزای رودامین B

رضا مهدوی^۱، سید سیامک اشرف طالش^{۲*}

۱ دانشجوی دکتری، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

۲ دانشیار، گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

تاریخ دریافت:

۹۹/۰۴/۱۷

تاریخ پذیرش:

۹۹/۰۹/۰۸

در تحقیق حاضر، تکنیک سونوفوتوکاتالیستی (SPC) به عنوان یکی از روش‌های اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) برای تخریب و تصفیه آلاینده سمی، مقاوم و غیر قابل تجزیه رودامین B (RhB) در فاز آبی بررسی شد. بدین منظور تاثیر استفاده همزمان و همچنین جداگانه پرتوهای فرابنفش (UV) و فراصوت (US) به منظور تخریب شیمیایی آلاینده رنگی بررسی شده است. ابتدا نانوکامپوزیت ZnO/GO با خاصیت تخریبی به روش سل-ژل سنتز و مشخصه‌یابی شدند. مورفولوژی، ساختار و اندازه ذرات سنتز شده با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مشخص شد. بررسی طیف جذب کاتالیست و آلاینده رنگی با استفاده از اسپکتروفتومتر UV-Vis انجام شد. فرایند سونوفوتوکاتالیستی در مقایسه با حالت های جداگانه فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی تخریب و کیفیت بالاتری از خود نشان داد. کاتالیست ZnO/GO بعد از تابش همزمان امواج فرابنفش و فراصوت ۹۸ درصد تخریب را به وجود آورد، در حالی که روش های فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی به طور جداگانه طی همین مدت به ترتیب ۶۸ و ۸۵ درصد تخریب را نشان دادند. همچنین با توجه به نتایج تجربی، بررسی سینتیکی تخریب سونوفوتوکاتالیستی توسط نانوکامپوزیت ZnO/GO بررسی گردید و مشاهده شد تخریب به خوبی از معادله سنتیک مرتبه اول پیروی می کند.

سونوفوتوکاتالیست، اکسیدروی، گرافن اکساید، رودامین B

واژگان کلیدی

Synthesis, Characterization and Investigation of ZnO/GO Nanocomposite Sonophotocatalytic Properties for Degradation of Rhodamine B Dye

R. Mahdavi¹, S.S. Ashraf Talesh^{2*}

1. Ph.D Student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

2. Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, University of Guilan, Rasht, Iran

Abstract

In this research, the sonophotocatalytic (SPC) technique was investigated as one of the advanced oxidation processes (AOPs) methods for the degradation and purification of toxic, resistant, and non-degradable rhodamine B (RhB) pollutant in the aqueous phase. For this purpose, the effect of simultaneous, and separate use of ultraviolet (UV) and ultrasonic (US) radiation for the chemical degradation of dye pollutant, has been investigated. First, ZnO/GO nanocomposite was synthesized and characterized via the sol-gel method. The morphology, structure, and size of the synthesized particles were determined using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Absorption spectra of catalyst and dye contamination were investigated using a UV-Vis spectrophotometer. The sonophotocatalytic process showed higher degradation and quality compared to the separate photocatalytic and sonocatalytic methods. The ZnO/GO catalyst showed 98% degradation after UV and US radiation simultaneously, while photocatalytic and sonocatalytic methods showed 68 and 85% degradation, respectively, during the same period. According to the experimental results, the kinetics degradation of ZnO/GO nanocomposite was investigated and it well followed the first-order kinetic equation.

Keywords

Sonophotocatalyst, Zinc oxide, Graphene oxide, Rhodamine B

۱- مقدمه

پساب خروجی از صنایع شیمیایی یکی از عمده ترین منابع آلودگی محیط زیست می باشد که لازم است قبل از تخلیه و ورود به محیط زیست به نحو مطلوبی تصفیه شود [۱]. روش های مختلفی برای تصفیه پساب خروجی صنایع به کار می روند که شامل روش های بیولوژیکی، لخته سازی، فیلتراسیون، جذب سطحی و غیره می باشند [۲]. در این روش ها، انتقال رنگ از فاز دیگر به سختی صورت می پذیرد و به دلیل تولید آلاینده های ثانویه نیازمند تصفیه بعدی نیز هستند [۳]. امروزه، فرایند اکسیداسیون پیشرفته بر پایه نانوکاتالیست ها به عنوان یکی از موثرترین روش های تصفیه پیشنهاد شده است که قدرت تخریب آلاینده های مقاوم و ناپایدار را دارا است. اکسیداسیون در لغت به معنای انتقال الکترون از یک ماده به ماده دیگر می باشد. امروزه ثابت شده است که فرایندهای اکسایش پیشرفته می توانند به طور موفقیت آمیزی مشکلات مربوط به آلاینده های غیرقابل تخریب بیولوژیکی را در آب حل کنند و علاوه بر آن آلاینده ها را در دمای اتاق و فشار اتمسفر به صورت اقتصادی تر حذف نمود [۴]. از طریق تکنولوژی پیشرفته اکسیداسیون رادیکالهای هیدروکسیل تولید می شود، که قدرت اکسیدکنندگی بالایی نسبت به اکسند های معمولی استفاده شده در فرایندهای اکسیداسیون آب دارند و با تخریب ترکیبات آلی آن، این مواد را به ترکیبات کم ضرتر تبدیل می کنند [۵]. رادیکال های هیدروکسیل از راه های متفاوت و زیادی می توانند تولید شوند که یک امتیاز مثبت محسوب می شود. از مهمترین روش ها تجزیه مستقیم آب با استفاده از یک منبع انرژی بیرونی مانند امواج فرابنفش و فراصوت برای تولید رادیکال های هیدروکسیل می باشد [۶]. فرایند فوتوکاتالیزوری یک نوع فرایند اکسایش پیشرفته با کاربرد بسیار وسیع است که در آن از یک کاتالیزور به همراه یک منبع تابش نوری برای تجزیه آلاینده استفاده می شود. به طور خلاصه فوتوکاتالیست به کاتالیستی اطلاق می شود که به واکنش های فوتوشیمیایی سرعت می بخشد. در واقع کاتالیست ها در اثر تابش نور از طریق کاهش انرژی فعال سازی واکنش، منجر به بروز یا سرعت بخشیدن واکنش های فوتوشیمیایی می شوند در حالی که خود مستقیماً در واکنش مصرف نمی شوند و بدون تغییر باقی می مانند [۷]. بهره گیری از مواد فوتوکاتالیست بر پایه نانوکاتالیست ها راهکار بسیار نویدبخشی برای حذف کامل آلودگی ها از آب است. این راهکار شامل دو روش مجزا است. فوتوکاتالیست خورشیدی و سامانه های فوتوکاتالیستی مجهز به اشعه ماورای بنفش دو سامانه ای هستند که می توانند در دمای محیط به کار بروند و آلودگی های شیمیایی و زیستی را در آب و هوا کاهش دهند. فرایند فوتوکاتالیستی می تواند در حذف گستره وسیعی از مواد از جمله مواد آلی، اسیدهای آلی، استروژن ها، رنگدانه ها، میکروب ها (شامل ویروس ها و ارگانیسم های مقاوم) و همچنین فلزاتی مانند جیوه، کادمیم و غیره استفاده شود [۸-۹]. سونو شیمی شاخه ای از علم شیمی است که به مطالعه اثر امواج

فراصوت بر روی واکنش های شیمیایی می پردازد. در سال های اخیر کاربرد فرایند سونو شیمیایی با استفاده از امواج فراصوت به عنوان یک روش اکسایش پیشرفته در تصفیه آب و آلاینده ها به شدت مورد توجه قرار گرفته است [۱۰]. مکانیسم امواج فراصوت را می توان بر اساس مکانیسم حفره زایی در مایع توجیه کرد که تحت تاثیر امواج فراصوت، واکنش های شیمیایی در دما و فشار بسیار بالا منجر به شکل گیری چرخه ای از هسته زایی، رشد و پس از آن فروپاشی میکرو حباب ها یا حفره ها می شوند [۱۱]. در صورتی که تغییرات فشار حاصل از امواج صوتی کمتر از فشار بخار (فشار بحرانی) مایع باشد، حفره زایی صوتی یعنی تشکیل میکرو حباب ها صورت گرفته و در نهایت در مایع حفره به وجود می آید [۱۲]. در حالت کلی، تخریب ترکیبات آلی با استفاده از امواج فراصوت به انرژی بالایی نیاز داشته و به صورت کامل رخ نمی دهد [۱۳]. به همین علت تابش فراصوت به تنهایی برای تصفیه پساب های صنعتی به کار نمی رود. با این حال این روش مورد توجه می باشد، زیرا با پیاده سازی شرایط مناسب عملیاتی که منجر به افزایش سرعت تخریب، کاهش زمان واکنش و عدم نیاز به افزودنی های شیمیایی می شود، می توان هزینه های عملیاتی را کاهش داد [۱۴]. در سال های اخیر، جهت برطرف کردن محدودیت ها و بهبود کارایی فرایند سونو شیمی اقداماتی انجام گرفته است. استفاده از یک نیمه رسانا به عنوان کاتالیست، یک روش موثر برای کاهش آلاینده های آلی موجود در فاضلاب تحت تابش فراصوت می باشد [۱۵]. زمانی که تابش فراصوت در حضور کاتالیست مناسب به کار می رود، فرایند مورد استفاده فرایند سونوکاتالیستی و کاتالیست مورد استفاده در این فرایند نیز سونوکاتالیست نامیده می شود [۱۶]. در فرایند سونوکاتالیستی ناهمگن تخریب مولکولهای ترکیبات آلی به دلیل افزایش تولید رادیکال های هیدروکسیل افزایش می یابد، که به دلیل اثر تشدیدکنندگی تابش فراصوت و نیم رسانا است [۱۷]. از طرفی تابش فراصوت در سیستم های مایع-جامد منجر به حفره زایی متقارن و نامتقارن می شود. در اثر فروپاشی حباب های حفره زایی به صورت متقارن شوک موجی در توده محلول ایجاد می شود که از تجمع ذرات جلوگیری کرده و موجب پخش شدن ذرات و نیز حذف مواد جذب شده روی سطح کاتالیست شده، که در نهایت منجر به افزایش سطح فعال می شود. همچنین افزایش تلاطم توده محلول در اثر تابش فراصوت، انتقال جرم مولکولهای آلاینده و حد واسطه ها را بین سطح کاتالیست و توده محلول بهبود می بخشد [۱۸-۱۹]. در سال های اخیر، نانوذرات ZnO به عنوان یک فوتوکاتالیست ویژه در تخریب طیف وسیعی از رنگ های آلی در نظر گرفته شده است و در مقایسه با سایر اکسیدهای فلزی اثرات قابل توجه ای داشته است [۲۰]. حتی در برخی موارد، به دلیل افزایش بازده تولید، تحرک و جدایی حامل های بار، ZnO کارایی فوتوکاتالیستی بالاتری نسبت به TiO_2 دارد [۲۱]. گرافان با داشتن خواص الکتریکی، فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد به عنوان یکی از مواد پیشرو در زمینه علم نانو

نانوکاتالیست جهت تخریب ماده رنگزای RhB به روش سل ژل سنتز شد. تخریب RhB در سه حالت فوتوکاتالیستی، سونوکاتالیستی و سونوفوتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. در واقع در این پژوهش اثرات امواج فرابنفش و فراصوت به طور جداگانه و همچنین بصورت ترکیبی بررسی شد. نکته برجسته در این تحقیق توسعه روش و سنتز کاتالیست مناسب برای دستیابی به بالاترین نرخ تخریب RhB در محلول‌های آبی است. براساس تحقیقات و مطالعات انجام شده، تاکنون کارایی کاتالیست ZnO/GO بر روی تخریب سونوفوتوکاتالیستی RhB مورد مطالعه قرار نگرفته است. در انتها مکانیسم واکنشهای تخریب با استفاده از فرایند های فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی مورد مطالعه و بحث قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد آزمایش

از استات روی $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$ و گرافن اکساید (GO) برای ساخت نانوکامپوزیت ZnO/GO، از متانول (CH_3OH) و آب (H_2O) به عنوان حلال های سنتز، از سدیم هیدروکسید (NaOH) به عنوان محرک در تشکیل ژل و از اتانول (C_2H_5OH) برای شستشوی ذرات و از رودامین B $(C_{28}H_{31}ClN_2O_3)$ به عنوان منبع آلاینده رنگی استفاده شد. تمام مواد از شرکت شیمیایی مرک آلمان تهیه شده است. شکل ۱ ساختار و مشخصات شیمیایی رنگ RhB را نشان می دهد.

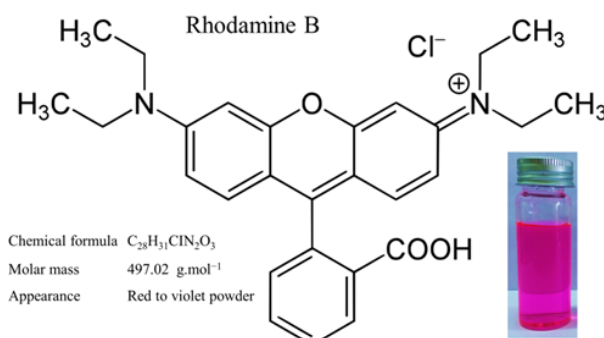
۲-۲- سنتز نانوکامپوزیت

نانوکامپوزیت ZnO/GO با غلظت ۱ درصد از گرافن اکساید به روش سل ژل آماده گردید. سل اکسیدروی با اضافه کردن مقدار مشخصی از استات روی به متانول آماده شد. در مرحله بعدی محلول حاوی ذرات گرافن اکساید به سل اضافه و به مدت ۶۰ دقیقه توسط همزن مغناطیسی همزده شد تا یک محلول بسیار تیره رنگ بدست آید. در حین همزدن، سود ۱ مولار به تدریج اضافه گردید تا زمانی که pH محلول به ۱۰ برسد. محلول به مدت ۱۵ دقیقه تحت امواج فراصوت با قدرت ۳۰۰ وات و فرکانس ۲۰ کیلوهرتز قرار گرفت. در مرحله بعدی به منظور کامل شدن فرایند سل ژل، سوسپانسیون آماده شده سانتیفریوژ و با مخلوط اتانول و آب شستشو داده شد تا مواد آلی روی

مطرح می باشد. مطالعات انجام شده بر روی گرافن نشان می دهد که این ماده ویژگی های انتقال الکترون بسیار خوبی دارد و قابلیت حرکت الکترون در این ماده بالا می باشد [۲۲]. از اکسایش گرافن ساختار جدیدی به وجود می آید که بسته به شرایط و روش اکسایش می تواند مقادیر متفاوتی از اکسیژن را در ساختار خود داشته باشد [۲۳].

Zhang و همکاران [۲۴] از نانوکامپوزیت های TiO_2/CNT به منظور تخریب فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی رنگ متیلن بلو استفاده کردند و نتایج حاصله را با ذرات خالص TiO_2 مقایسه نمودند. در این تحقیق از کامپوزیت TiO_2 با درصد های مختلف CNT استفاده شده است و نتایج بدست آمده نشان داد که نرخ تخریب با افزایش درصد CNT بهبود می یابد. در این مطالعه فرایند سونوکاتالیستی عملکرد بهتری نسبت به روش فوتوکاتالیستی به منظور تخریب رنگ متیلن بلو داشته است. Agarwal و همکاران [۲۵] آلاینده مورفین را با استفاده از نانوذرات MoS_3/MoS_2 تخریب کردند. در این پژوهش از حالت ترکیبی فرایند های فوتوشیمیایی و سونوشیمیایی استفاده شده است و تحت شرایط مختلف، فرایند را مورد ارزیابی قرار دادند. نتایج حاصل از آزمایش ها نشان داد استفاده همزمان امواج فراصوت و فرابنفش نسبت به حالت های مجزا از راندمان بالاتری برخوردار خواهد بود. Taufik و همکاران [۲۶] با استفاده از نانوکامپوزیت های $Fe_3O_4/ZnO/CuO$ فعالیت فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی را بررسی نمودند. در این تحقیق که به منظور تخریب متیلن بلو با درصد های مختلف CuO انجام گرفته است، امواج فراصوت کارایی بالاتری نسبت به امواج فرابنفش در شرایط مشابه داشته است. Shah و همکاران [۲۷] از نانوذرات هسته پوسته ZnO/CeO_2 به عنوان کاتالیست جدید برای تخریب رنگ رودامین تحت امواج فراصوت و فرابنفش استفاده نمودند. نتایج نشان داد که راندمان رنگ زدایی در روش فوتوشیمیایی از عملکرد بالاتری نسبت به روش سونوشیمیایی برخوردار می باشد. به طور کلی واکنش های فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی به این دلیل که در شرایط ملایم و غیرسمی انجام می شوند جذابیت بالایی دارند، در حالی که فرایندهای صنعتی مرسوم در حلال های آلی و در شرایط دما و فشارهای بالا انجام شده و پسماند های خطرناک را تولید نیز می کنند.

در پژوهش حاضر، نانوکامپوزیت های ZnO/GO به عنوان



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگ رودامین B

Degradation rate % = $(C_0 - C) / (C_0) \times 100 = (A_0 - A) / (A_0) \times 100$ (۱)
در معادله ۱، C_0 و A_0 غلظت و جذب اولیه متیل اورانژ، C و A غلظت و جذب اولیه متیل اورانژ در زمان t می باشد.

۳- بحث و نتایج

۳-۱- مشخصه یابی کاتالیست

۳-۱-۱- کریستال گرافی و مورفولوژی

میزان بلورینگی و فازهای تشکیل شده نانوذرات سنتز شده با آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. الگوهای پراش X-Ray ZnO، GO و ZnO/GO در شکل ۲ نشان داده شده است. الگوی XRD نانو صفحات گرافن یک پیک پراش را در ۱۲ درجه نشان می دهد. تقریباً تمام پیک های پراش ZnO/GO مشابه پیک های خالص ZnO هستند و با الگوی استاندارد اکسیدروی (JCPDS 36-1425) مطابقت می کنند. این آنالیز نشان داد حضور GO تاثیری در رشد و جابه جایی پیک های پراش ZnO ندارد. هیچ نوع از پیک های پراش گونه های کربنی در الگوهای XRD مشاهده نشد، که این امر از درصد پایین GO و ساختار آمورف آن ناشی می شود [۲۹]. متوسط اندازه کریستال های ذرات سنتز شده با استفاده از الگوهای XRD بر مبنای معادله شرر (معادله ۲) بدست آمد [۳۰].

$$D = (K \lambda) / (B \cos \theta) \quad (2)$$

در معادله ۲، D متوسط اندازه کریستال، B پهنای نوار ماکزیمم در نصف ارتفاع، K ثابت معادله شرر (۰.۸۹)، λ و θ به ترتیب طول موج و زاویه اشعه X می باشند. با استفاده از این معادله اندازه کریستال های ذرات خالص ZnO و ZnO/GO به ترتیب ۲۲ و ۱۸ نانومتر محاسبه بدست آمد. نتایج پراش X-Ray نشان داد متوسط اندازه کریستال ذرات در حضور GO به مقدار کمی کاهش می یابد که دلیل این امر شکل گیری پیوندهای C-O-Zn بر روی نمونه کامپوزیت می باشد که مانع از رشد کریستال و افزایش اندازه ذرات می شود [۳۱]. با توجه به ماهیت آمورف گرافن اکساید اندازه کریستالی برای این دست

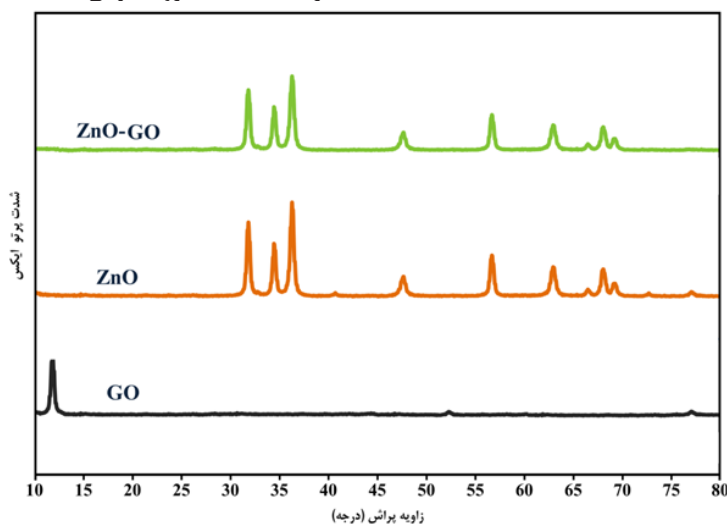
سطح به طور کامل از بین برود. در انتها، رسوب حاصله به مدت ۳ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد خشک گردید.

۳-۲- مشخصه یابی

نمونه های سنتز شده برای شناسایی و مشخصه یابی تحت آنالیز های گوناگون قرار گرفت. به منظور تعیین میزان بلورینگی، فازهای تشکیل شده و اندازه کریستالی نمونه ها از آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) برای تحلیل مورفولوژی، ساختار و اندازه ذرات استفاده شد. بررسی طیف جذب و خاصیت سونوفوتوکاتالیستی نانوکاتالیست ها با دستگاه اسپکتروفوتومتر UV-Vis انجام شد.

۴-۲- روش آزمایش

آزمایش های عملکرد سونوکاتالیستی و فوتوکاتالیستی به ترتیب در همونایزر اولتراسونیک و اتاقک حاوی لامپ فرابنفش انجام شد. همچنین برای محافظت از واکنش در برابر هرگونه تابش نور، از کاور سیاه رنگ در آزمایش ها استفاده شد. فعالیت سونوفوتوکاتالیستی نانوذرات ZnO/GO با استفاده از تخریب رنگ RhB به عنوان آلاینده مورد بررسی قرار گرفت. شرایط آزمایشگاهی شامل حجم محلول آبی ۱۰۰ میلی لیتر، غلظت اولیه محلول رنگ ۱۰ میلی گرم در لیتر، مقدار مصرفی کاتالیست ۰/۰۳ میلی گرم، قدرت تابش ۲۰۰ وات و فرکانس ۲۰ کیلوهرتز در نظر گرفته شد. قبل از قرارگیری در برابر پرتوهای فرابنفش و فراصوت برای اطمینان از تعادل جذب و دفع، محلول در یک محیط تاریک به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. با خروج ۴ میلی لیتر از نمونه در فواصل زمانی مختلف و سانتریفیوژ بلافاصله، مقدار تخریب رنگ با بررسی تغییرات جذب UV-VIS اندازه گیری شد. شدت جذب RhB در ماکزیمم طول موج جذب (۵۲۰ نانومتر) به وسیله دستگاه اسپکتروفوتومتر مشخص و نرخ تخریب با استفاده از معادله ۱ محاسبه شد [۲۸].



شکل ۲: الگوهای پراش X-Ray نانوذرات ZnO، GO و ZnO/GO

از افزایش بار الکتریکی سطح ذرات و واکنش‌های مربوط به تشکیل الکترون حفره در طول فرآیند باشد [۳۴]. همچنین خاصیت پلاسمون سطحی GO در افزایش شدت جذب نور می‌تواند نقش اصلی را ایفا کند. پلاسمون نقش مهمی در خواص نوری ذرات دارد. پلاسمون‌های سطح توسط فوتون‌های نور مرئی یا فرابنفش برانگیخته می‌شوند که به این پدیده رزونانس پلاسمون سطح گفته می‌شود. با افزودن ترکیبات گرافنی، شدت جذب نور به علت تشدید پلاسمون سطحی افزایش پیدا می‌کند و یک جابجایی در قله جذب مشاهده می‌شود [۳۵]. جابه‌جایی اندک لبه جذب ZnO/GO در مقایسه با ZnO خالص به دلیل پیوند‌های قوی شیمیایی مابین ZnO و GO می‌باشد [۳۶]. این نتایج نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت‌های ZnO/GO دارای پتانسیل بالایی برای فعالیت فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی در ناحیه فرابنفش و مرئی هستند.

با توجه به طیف جذب نانوذرات، مقدار باند گپ ذرات با استفاده از معادله ۳ اندازه‌گیری شد [۳۷].

$$(\alpha h\nu)^2 = B(h\nu - E_g) \quad (3)$$

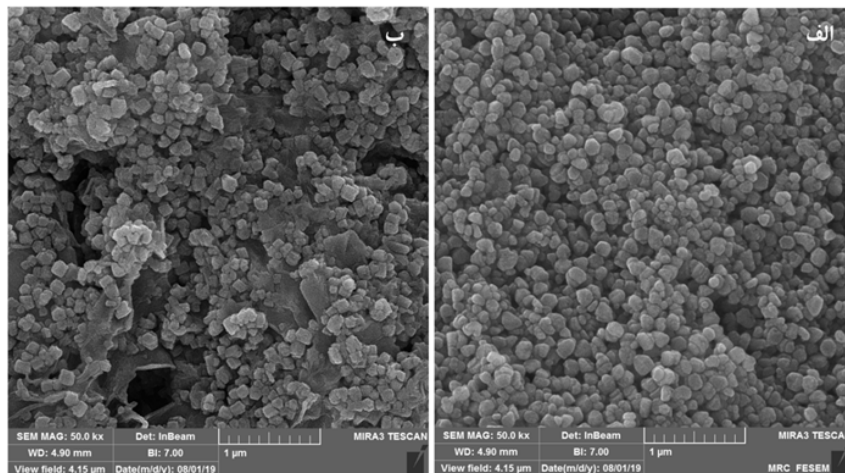
در معادله ۳، α ضریب جذب نوری، $h\nu$ انرژی فوتون، E_g مقدار باندگپ و B ثابت معادله می‌باشد. مقدار باندگپ نانوذرات سنتز شده با رسم تابع $(\alpha h\nu)^2$ در مقابل $(h\nu)$ تخمین زده شد. همانطور که از شکل ۵ مشاهده می‌شود، مقدار باند گپ با برونیابی از بخش خطی طیف به محور انرژی محاسبه شد. علاوه بر این، مطالعات تئوری نشان دادند که حضور گونه‌های کربنی در ساختار ZnO به میزان چشمگیری مقدار باندگپ را کاهش داده است [۳۸]. در شکل ۵ با افزودن GO مقادیر باندگپ از ۳ به ۲/۵ کاهش یافته است. گونه‌های کربنی به عنوان تراز فرعی یک سطح انرژی اضافی بین دو نوار رسانش و ظرفیت ایجاد می‌کند که منجر به کاهش باند گپ می‌شود [۳۹]. بنابراین نانوکامپوزیت‌های ZnO/GO می‌توانند فعالیت فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی بالاتری در مقایسه با نانوذرات خالص داشته باشند.

از ترکیبات کاربرد ندارد و به همین دلیل فقط اندازه کریستالی ZnO و ZnO/GO محاسبه شده است. در واقع اندازه کریستالی در حالت کامپوزیت ZnO/GO عمدتاً مربوط به کریستال‌های اکسیدروی می‌باشد و گونه‌های کربنی گرافن تنها موجب تغییر در اندازه کریستالی شده است.

به منظور بررسی مورفولوژی، ساختار و اندازه ذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شد. شکل ۳ تصاویر SEM نانوذرات سنتز شده را نشان می‌دهد. شکل ۳ (الف) نانوذرات خالص ZnO با ساختار چندوجهی هگزاگونال و اندازه میانگین ۵۰ نانومتر را نشان می‌دهد. با توجه به دانه‌های چند وجهی، کریستالی شدن ذرات قابل مشاهده است و این مسئله بیانگر درجه کریستالی بالای ذرات تولید شده می‌باشد. شکل ۳ (ب) اثر GO بر مورفولوژی ذرات را نشان می‌دهد. با توجه به تصاویر، ساختار صفحه‌ای GO کاملاً مشخص می‌باشد. گروه‌های اکسیژن دار گرافن از طریق نیروهای الکترواستاتیک به عنوان لنگرهای جذب Zn^{2+} هنگام پراکندگی GO و ZnAc عمل می‌کنند و پس از خشک شدن با حرارت دادن، نانوبلورهای ZnO بر روی سطح تشکیل و تثبیت می‌شود [۳۲]، به طوری که ساختار صفحه‌ای GO، ساختار چند وجهی ZnO را کاملاً احاطه و پوشش داده است. جابه‌جایی‌ها و تغییرات مشاهده شده در ساختار و مورفولوژی به علت شکل‌گیری تقابل‌های اکسیدی GO-O-Zn و ایجاد خواص کوانتومی بر روی سطح می‌باشد [۳۳].

۳-۱-۲- طیف جذب UV-VIS

مطالعات UV-Visible برای بررسی رفتار نوری ذرات سنتز شده انجام شد. طیف جذب UV-Vis کاتالیست‌های ZnO، GO و ZnO/GO در شکل ۴ نشان داده شده است. مشاهده شد که ZnO، GO و کامپوزیت ZnO/GO به ترتیب یک پیک جذب قوی در ۲۵۰، ۳۶۵ و ۳۸۰ نانومتر دارند. کامپوزیت‌های ZnO/GO در مقایسه با ZnO خالص جذب بهتری از نور در هر دو ناحیه فرابنفش و مرئی از خود نشان دادند. حضور GO شدت جذب نور را افزایش می‌دهد که ممکن است ناشی



شکل ۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوذرات ZnO (الف) و ZnO/GO (ب)

۳-۲- فرآیند تخریب

شکل ۶ تخریب رنگ RhB تحت تابش امواج فرابنفش و فراصوت را در سه حالت فوتوکاتالیستی، سونوکاتالیستی و سونوفوتوکاتالیستی نشان می دهد. همانطور که از این شکل به خوبی می توان دریافت، کاتالیست ZnO/GO تخریب بالاتری نسبت به ZnO در هر سه حالت داشته است به طوری که بعد از ۱۸۰ دقیقه تابش حدود ۶۸، ۸۵ و ۹۸ درصد تخریب را به ترتیب برای حالت فوتوکاتالیستی، سونوکاتالیستی و سونوفوتوکاتالیستی به وجود آورده است، در حالی که کاتالیست ZnO طی همین مدت به ترتیب ۳۹، ۵۳ و ۶۶ درصد تخریب را داشته است. الکترون های برانگیخته شده و حفره های ایجاد شده در کاتالیست ZnO طی فرایند تجزیه نوری تمایل به ترکیب دوباره با یکدیگر دارند که منجر به کاهش عملکرد می شوند [۴۰]. با این حال زمانی که ZnO و GO تشکیل کامپوزیت می دهند الکترون های تولید شده مربوط به ZnO بدلیل هدایت الکتریکی بالای GO تمایل به انتقال به صفحات GO دارند و از ترکیب الکترون-حفره های برانگیخته شده جلوگیری می شود [۴۱]. همچنین امواج فراصوت تاثیر قابل توجهی در میزان حذف ملکول های RhB دارد و گونه های رادیکالی را از طریق پدیده کاویتاسیون افزایش می دهد [۴۲]. انرژی ناشی از امواج ضربه ای حاصل از فرایند سونوشیمیایی موجب شکستن پیوندهای کووالانسی RhB و انجام واکنش های شیمیایی می شود [۴۳]. بنابراین فرایند سونوفوتوکاتالیستی به دلیل شکل گیری بیشتر رادیکال های واکنشی و همچنین افزایش سطح فعال فوتوکاتالیست عملکرد بهتری نسبت به فرایند های جداگانه فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی دارد. اثرات مثبت ترکیب فوتوکاتالیست و سونوکاتالیست به دلایل مختلفی از جمله افزایش

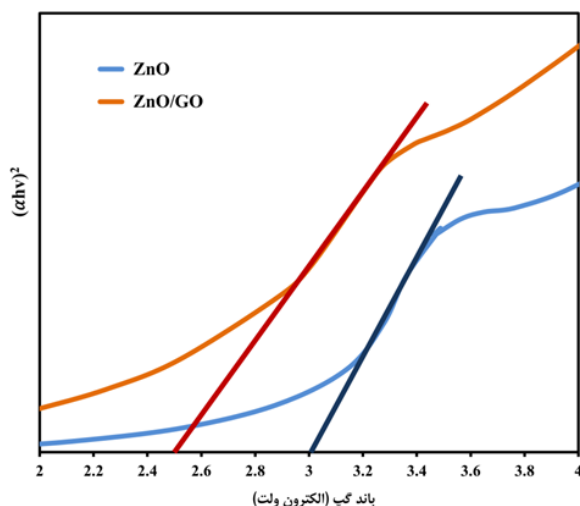
تولید رادیکال های هیدروکسیل در مخلوط واکنش، افزایش انتقال جرم بین فاز مایع و سطح کاتالیست، تحریک کاتالیست توسط امواج التراسونیک و افزایش تلاطم در مایع از طریق رشد و فروپاشی میکروحباب ها صورت می پذیرد [۴۴]. تخریب رنگ RhB بر روی سطح می تواند توسط یک معادله سینتیکی مرتبه اول (معادله ۴) بیان شود [۴۵].

$$\ln(C_0/C) = Kt \quad (4)$$

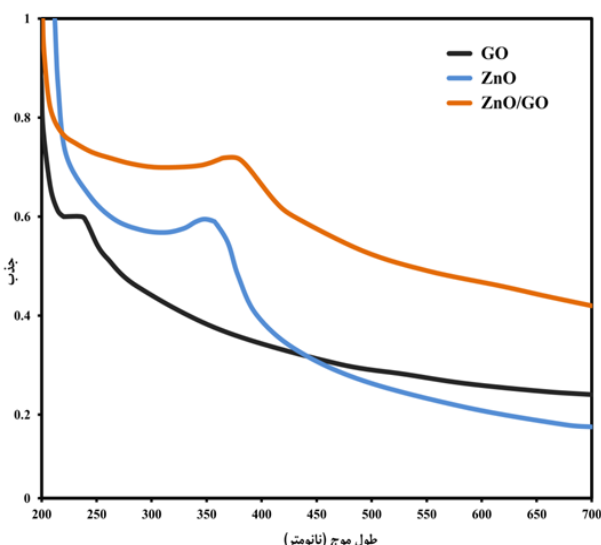
در معادله ۴، C_0 غلظت اولیه ماده رنگی، C غلظت نهایی ماده رنگی در یک زمان تابش معین و K نرخ ثابت واکنش (min^{-1}) می باشد. شکل ۷ رابطه بین $\ln(C_0/C)$ و زمان تابش را برای کاتالیست ZnO/GO نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، با توجه مقادیر ضریب همبستگی (R^2)، رابطه خطی با تطابق خوب بین معادله سینتیکی مرتبه اول و نتایج تجربی تخریب وجود دارد که بیانگر پیروی فرایند تخریب از معادله سینتیکی مرتبه اول می باشد. شیب بدست آمده از نمودار بیانگر نرخ ثابت واکنش (K) و معیار خاصیت تخریبی کاتالیست ها می باشد. این پارامتر برای حالت های سونوفوتوکاتالیست، سونوکاتالیست و فوتوکاتالیست به ترتیب ۰/۰۰۲۲، ۰/۰۱۰۵ و ۰/۰۰۵۳ بدست آمد. بنابراین روش سونوفوتوکاتالیست در مقایسه با دو حالت دیگر دارای بالاترین شیب می باشد و از کارایی بالاتری در فرایند تخریب برخوردار می باشد.

۳-۳- مکانیسم تخریب

فرایند فتوکاتالیستی در حد واسط گاف انرژی در بین دو تراز ظرفیت و هدایت رخ می دهد. بدین ترتیب ابتدا با جذب فوتون های انرژی برابر یا بزرگتر از گاف انرژی، باعث تهییج الکترون از تراز ظرفیت



شکل ۵: محاسبه مقدار باندگپ نانوذرات ZnO و ZnO/GO



شکل ۶: طیف جذب UV-Vis نانوذرات ZnO، ZnO/GO و GO

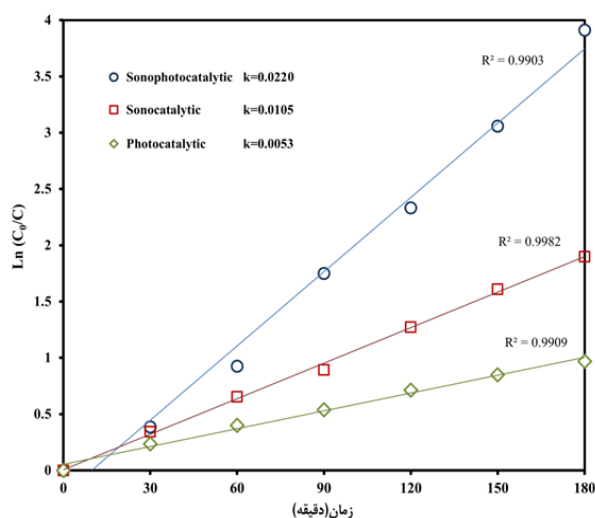
ترکیبی حامل های بار بایستی سه نکته کلیدی مورد توجه قرار گیرد: (۱) مهندسی شکاف انرژی و کاهش آن (۲) پتانسیل مناسب نوارهای رسانش و ظرفیت و (۳) تحرک بالای حامل های بار درون نوارهای ظرفیت و رسانش [۴۹]. از جمله روش هایی که برای حل این مشکل به کار می رود عبارت اند از: آلایدن با عناصر فلزی و غیر فلزی، اصلاح شیمیایی سطح، کوپل کردن با نیمه رسانا های دارای شکاف انرژی کوچک تر و حساس سازی سطوح [۵۰].

پایه و اساس فرآیند های سونوشیمیایی پدیده حفره زایی است که شامل تکرار سه مرحله شکل گیری (هسته زایی)، رشد سریع طی چرخه های انبساط-تراکم و در نهایت مرحله فروپاشی سریع (آزاد سازی انرژی) می باشد [۵۱]. فروپاشی ناگهانی حباب ها به طور موضعی منجر به دماهای بالا حدود 5000 K و فشارهای زیاد حدود 1000 atm می شوند. این دما و فشار بالا سبب فرآیند سونوشیمیایی آب و در نتیجه تولید گونه های فعال رادیکالی ($H\cdot, OH\cdot, OOH\cdot$) می شود [۵۲]. در فرایند سونوشیمیایی حباب ها در طی چندین چرخه تراکم و انبساط، با به تله انداختن بخارات محیط رشد می کنند. این میکرو حباب ها می توانند تا اندازه مشخصی طی چندین چرخه انبساط و تراکم پایدار باقی مانده و زمانی که به اندازه کافی رشد کردند، در اثر فشار امواج صوتی فرو ریخته و منفجر شوند [۵۳]. بررسی ها نشان داده است که تخریب آلاینده ها در فرآیند سونوکاتالیستی ناهمگن (تابش فراصوت در حضور کاتالیست ناهمگن) تسهیل می شود که توسط دو مکانیسم شناخته شده تئوری نقاط داغ و سونولومینسانس قابل توجیه می باشد:

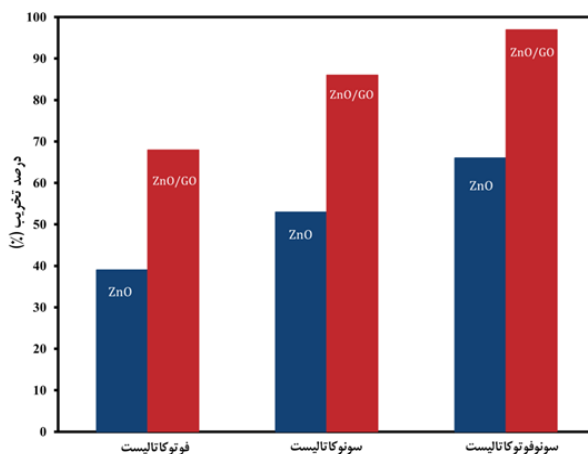
- در تئوری نقاط داغ میکرو حباب های ایجاد شده در محیط ناهمگن در اثر تمایل به شکسته شدن به حباب های ریزتر افزایش پیدا می کند. هنگام وقوع پدیده حفره زایی نزدیک سطح جامد،

به تراز هدایت شده و زوج الکترون حفره را ایجاد می کند [۴۶]. تعدادی از الکترون و حفره ها به سطح کاتالیزور نوری می رسند و سبب کاهش یا اکسایش گونه های آلی و غیر آلی جذب شده روی سطح کاتالیزور می شوند. تحت اتمسفر محیط، اکسیژن به عنوان گیرنده الکترون ها عمل کرده و رادیکال فوق العاده اکسنده هیدروکسیل تولید می کند. به همین ترتیب، حفره نیز ضمن مهاجرت به سطح کاتالیزور از گونه دهنده، الکترون جذب کرده و آن را اکسید می کند. اگر محیط اطراف یعنی آب یا حلال، دارای گروه هیدروکسی باشد، حفره، آب یا گروه هیدروکسی موجود در سطح کاتالیزور را به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می کند [۴۷].

علاوه بر شکاف انرژی و سطوح نوارهای ظرفیت و رسانش، عوامل سینتیکی بسیاری در دستیابی به بازده مناسب از ماده فوتوکاتالیست نقش دارند که از جمله آنها می توان به مواردی چون میزان جذب نور، بازده جدایش/انتقال بار، سینتیک جذب/نفوذ واکنش دهنده ها و دینامیک واکنش سطحی اشاره کرد. به طور معمول واکنش های فوتوکاتالیستی در فوتوکاتالیست های ناهمگن را می توان به شش مرحله شامل (۱) جذب نور، (۲) برانگیختگی بار، (۳) جدایش و انتقال بار، (۴) واکنش های احیا سطحی، (۵) واکنش های اکسیداسیون سطحی، (۶) بازترکیبی حامل های بار، تقسیم بندی کرد. این شش مرحله را نیز می توان به سه مرحله اساسی تقسیم بندی کرد: (الف) جذب فوتون های تابیده شده (مراحل ۱ و ۲)، (ب) جدایش و انتقال بار (مراحل ۳ و ۴) و (ج) شرکت کردن بارهای سطحی در واکنش های فوتوکاتالیستی (مراحل ۵ و ۶) [۴۸]. مطالعات نشان می دهد که بیشتر زوج الکترون حفره های به وجود آمده پس از تشکیل، به سرعت بازترکیب و خنثی می شوند. این موضوع علت پایین بودن بازده فوتوکاتالیستی بیشتر واکنش های فوتوکاتالیستی بر پایه نیمه رسانا است. به منظور ممانعت از باز



شکل ۷: مدل سنتیکی تخریب ماده رنگی RhB با استفاده کاتالیست ZnO/GO



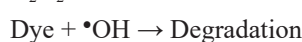
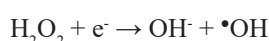
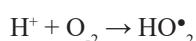
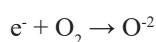
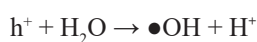
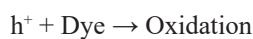
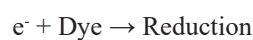
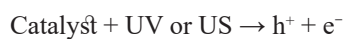
شکل ۸: تخریب رنگ RhB در سه حالت فوتوکاتالیستی، سونوکاتالیستی و سونوفوتوکاتالیستی

فروپاشی حباب‌های ایجاد شده با سرعت بسیار بالا و مانند فواره انجام شده و مایع را از سطح پراکنده می‌کند [۵۴]. در واقع تعداد حباب‌های کوچک‌تر در محیط ناهمگن افزایش یافته و در نتیجه تعداد سایت‌های واکنش با درجه حرارت و فشار بالا (نقاط داغ) افزایش می‌یابد، که منجر به افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود [۵۵]. علاوه بر این، H_2O_2 ایجاد شده از ترکیب رادیکال‌های OH می‌تواند تعداد بیشتری از عوامل اکسید کننده به واسطه کاتالیست تولید کند و درصد حذف آلاینده‌ها را افزایش دهد [۵۶].

● پدیده سونولومینسانس انتشار نور در اثر حفره زایی امواج فراصوت می‌باشد که برای اولین بار توسط فرنزل و اسکاتلز مشاهده شد. این پدیده عمدتاً با دو تئوری قابل توجیه است. در تئوری اول منشأ تولید سونولومینسانس بازترکیبی رادیکال‌های آزاد تولید شده در طول فروپاشی حباب‌های حفره زایی معرفی می‌شود. اما بر اساس تئوری دوم، سونولومینسانس به صورت حرارتی در نتیجه انتشار نور اتفاق می‌افتد. سونولومینسانس دارای طیفی نسبتاً گسترده‌ای از طول موج از جمله بخشی از اشعه ماورای بنفش است [۵۷]. نور UV ساطع شده از سونولومینسانس می‌تواند نانوذرات نیمه رسانا را تحت تابش فراصوت فعال کند. به عبارتی برخورد این طول موج‌ها با انرژی مختلف به الکترون‌های موجود در نوار ظرفیت نیمه رساناها باعث برانگیختگی الکترون‌ها به نوار رسانش می‌شود، که در نتیجه تعداد زیادی الکترون-حفره در سطح نیم رسانا تولید می‌شود. الکترون‌ها با گونه‌های پذیرنده الکترون مانند O_2 جذب شده بر روی سطح کاتالیست، واکنش داده و رادیکال‌های آنیون سوپراکسید را تشکیل می‌دهند. همچنین، واکنش حفره‌های ایجاد شده با مولکول‌های آب و آنیون‌های هیدروکسیل جذب سطحی شده، رادیکال‌های هیدروکسیل را تولید می‌کند [۵۸].

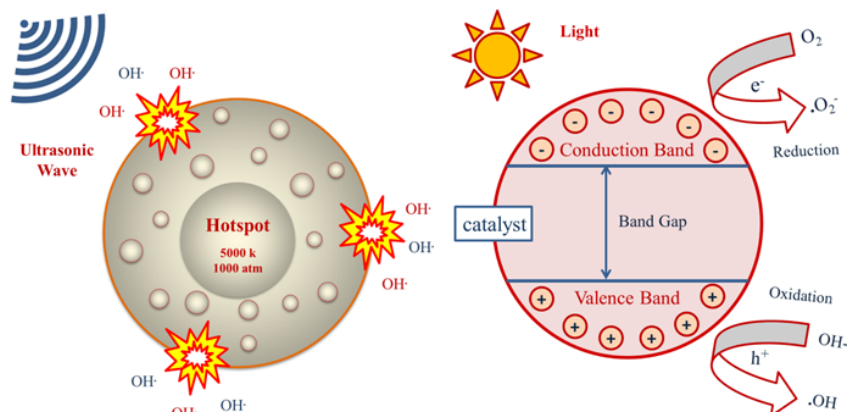
بنابراین روش تجزیه اکسیداسیون پیشرفته از نوع تابشی

فوتوکاتالیزوری و سونوکاتالیزوری به عنوان روش‌های موثر در فرآیندهای تصفیه آلاینده‌ها پیشنهاد می‌شود. بسیاری از محققین بر این باورند مکانیسم سونوکاتالیستی همانند مکانیسم فوتوکاتالیستی است با این تفاوت که در فرآیند سونوکاتالیستی، پدیده کاویتاسیون صوتی منجر به تولید نور با طول موج گسترده می‌شود که منبع انرژی برای فعالیت کاتالیستی است. فرآیند تخریب آلاینده با استفاده از مکانیسم‌های فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی به صورت شماتیک در شکل ۸ و به صورت واکنشی در معادلات (۵) تا (۱۳) نشان داده شده است [۵۹].



۴- نتیجه گیری

در این مطالعه، تمرکز بر بهبود فرآیند تخریب آلاینده RhB با تکنیک‌های فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی می‌باشد. استفاده از روش سونوشیمیایی در کنار فرآیند فوتوکاتالیست نه تنها تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل را از طریق پدیده حفره زایی در مایع افزایش می‌دهد، بلکه مولکول‌های آلاینده را در سطح کاتالیست برای تخریب دوباره بوسیله رادیکال‌های آزاد تولید شده تهیج می‌کند. به منظور تخریب شیمیایی ماده رنگزای RhB نانوکاتالیست‌های ZnO/GO به روش سل ژل سنتز و مشخصه‌یابی شدند. ساختار ذرات، چند وجهی و به صورت هگزاگونال مشاهده شد و اندازه



شکل ۸: شماتیک فرآیند تخریب سونوفوتوکاتالیستی

۵- مراجع

- [1] A. Samiee Beyragh, M. Varsei, M. Meshkini, A. Khodadadi Darban, E. Gholami, Kinetics and Adsorption Isotherms Study of Cyanide Removal from Gold Processing Wastewater Using Natural and Impregnated Zeolites, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 37 (2018) 139-149.
- [2] A. Ahmad, S.H. Mohd-Setapar, C.S. Chuong, A. Khatoon, W.A. Wani, R. Kumar, M. Rafatullah, Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater, *RSC advances*, 5 (2015) 30801-30818.
- [3] H.A. Aziz, A. Amr, S. Salem, *Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Water and Wastewater Treatment*, IGI Global, 2018.
- [4] Y. Deng, R. Zhao, *Advanced oxidation processes (AOPs) in wastewater treatment*, *Current Pollution Reports*, 1 (2015) 167-176.
- [5] M.A. Oturan, J.-J. Aaron, *Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: principles and applications. A review*, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44 (2014) 2577-2641.
- [6] C. Lops, A. Ancona, K. Di Cesare, B. Dumontel, N. Garino, G. Canavese, S. Hernández, V. Cauda, Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro-and nano-particles of ZnO, *Applied Catalysis B: Environmental*, 243 (2019) 629-640.
- [7] W. Liu, *Catalyst technology development from macro-, micro-down to nano-scale*, *China Particuology*, 3 (2005) 383-394.
- [8] U.G. Akpan, B.H. Hameed, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂-based photocatalysts: a review, *Journal of hazardous materials*, 170 (2009) 520-529.
- [9] D. Chen, A.K. Ray, Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis, *Chemical Engineering Science*, 56 (2001) 1561-1570.
- [10] A. Khataee, S. Saadi, B. Vahid, S.W. Joo, Sonochemical synthesis of holmium doped zinc oxide nanoparticles: characterization, sonocatalysis of reactive orange 29 and kinetic study, *Journal of industrial and engineering chemistry*, 35 (2016) 167-176.
- [11] Y.G. Adewuyi, *Sonochemistry: environmental*

کریستالی نمونه‌ها با استفاده از اشعه ایکس ۱۸ نانومتر و اندازه ذرات به کمک میکروسکو الکترونی روبشی حدود ۵۰ نانومتر بدست آمد. فرایند سونوفوتوکاتالیستی در مقایسه با حالت های فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی تخریب و عملکرد بالاتری داشت. به طوری که کاتالیست ZnO/GO طی فرایند سونوفوتوکاتالیستی حدود ۹۸ درصد تخریب را به وجود آورد، در حالی که روش های فوتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی به ترتیب ۶۸ و ۸۵ درصد تخریب را داشتند. همچنین در مطالعات سینتیکی مشخص شد که تخریب سونوفوتوکاتالیستی از سینتیک معادله مرتبه اول پیروی می نماید.

- science and engineering applications, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40 (2001) 4681-4715.
- [12] M. Zargazi, M.H. Entezari, Sonochemical versus hydrothermal synthesis of bismuth tungstate nanostructures: Photocatalytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic activities, *Ultrasonics Sonochemistry*, 51 (2019) 1-11.
- [13] S.-N. Nam, S.-K. Han, J.-W. Kang, H. Choi, Kinetics and mechanisms of the sonolytic destruction of non-volatile organic compounds: investigation of the sonochemical reaction zone using several OH monitoring techniques, *Ultrasonics sonochemistry*, 10 (2003) 139-147.
- [14] N. Ince, G. Tezcanli, R. Belen, İ.G. Apikyan, Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications, *Applied Catalysis B: Environmental*, 29 (2001) 167-176.
- [15] P. Chowdhury, T. Viraraghavan, Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes—a review, *Science of the total environment*, 407 (2009) 2474-2492.
- [16] A. Khataee, A. Karimi, S. Arefi-Oskoui, R.D.C. Soltani, Y. Hanifehpour, B. Soltani, S.W. Joo, Sonochemical synthesis of Pr-doped ZnO nanoparticles for sonocatalytic degradation of Acid Red 17, *Ultrasonics sonochemistry*, 22 (2015) 371-381.
- [17] C. Berberidou, I. Poulis, N. Xekoukoulotakis, D. Mantzavinos, Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007) 63-72.
- [18] R. Mahdavi, S.S.A. Talesh, Enhancement of ultrasound-assisted degradation of Eosin B in the presence of nanoparticles of ZnO as sonocatalyst, *Ultrasonics sonochemistry*, 51 (2019) 230-240.
- [19] X. Xiong, B. Wang, W. Zhu, K. Tian, H. Zhang, A Review on Ultrasonic Catalytic Microbubbles Ozonation Processes: Properties, Hydroxyl Radicals Generation Pathway and Potential in Application, *Catalysts*, 9 (2019) 10.
- [20] S. Alias, A. Ismail, A. Mohamad, Effect of pH on ZnO nanoparticle properties synthesized by sol-gel centrifugation, *Journal of Alloys and Compounds*, 499 (2010) 231-237.
- [21] I. Udom, M.K. Ram, E.K. Stefanakos, A.F. Hepp, D.Y. Goswami, One dimensional-ZnO nanostructures: synthesis, properties and environmental applications, *Materials science in semiconductor processing*, 16 (2013) 2070-2083.
- [22] J.L. Delgado, M.Á. Herranz, N. Martin, The nano-forms of carbon, *Journal of Materials Chemistry*, 18 (2008) 1417-1426.
- [23] Q. Xiang, J. Yu, M. Jaroniec, Enhanced photocatalytic H₂-production activity of graphene-modified titania nanosheets, *Nanoscale*, 3 (2011) 3670-3678.
- [24] K. Zhang, F.J. Zhang, M.L. Chen, W.C. Oh, Comparison of catalytic activities for photocatalytic and sonocatalytic degradation of methylene blue in presence of anatase TiO₂-CNT catalysts, *Ultrasonics sonochemistry*, 18 (2011) 765-772.
- [25] S. Agarwal, I. Tyagi, V.K. Gupta, A. Fakhri, S. Shahidi, Sonocatalytic, sonophotocatalytic and photocatalytic degradation of morphine using molybdenum trioxide and molybdenum disulfide nanoparticles photocatalyst, *Journal of Molecular Liquids*, 225 (2017) 95-100.
- [26] A. Taufik, R. Saleh, Comparison of catalytic activities for photocatalytic and sonocatalytic degradation of organic dye in the presence of ternary Fe₃O₄/ZnO/CuO magnetic heterogeneous nanocatalyst, in: *AIP Conference Proceedings*, AIP Publishing LLC, 2016, pp. 020088.
- [27] N. Shah, K. Bhangaonkar, D.V. Pinjari, S.T. Mhaske, Ultrasound and conventional synthesis of CeO₂/ZnO Nanocomposites and their application in the photocatalytic degradation of Rhodamine B dye, *Journal of Advances in Nanomaterials*, 2 (2017) 133-145.
- [28] K. Zatloukalová, L. Obalová, K. Koči, L. Čapek, Z. Matěj, H. Šnajdhaufová, J. Ryzkowski, G. Słowik, Photocatalytic degradation of endocrine disruptor compounds in water over immobilized TiO₂ photocatalysts, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*, 36 (2017) 29-38.
- [29] Y. Zhang, C. Pan, TiO₂/graphene composite from thermal reaction of graphene oxide and its photocatalytic activity in visible light, *Journal of Materials Science*, 46 (2011) 2622-2626.
- [30] H. Tavakoli, M.R. SARRAF, A. ZAREI, Inverse Co-precipitation Synthesis of Copper Chromite

Nanoparticles, (2016).

[31] N. Raghavan, S. Thangavel, G. Venugopal, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue by reduced graphene-oxide/titanium dioxide/zinc oxide ternary nanocomposites, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 30 (2015) 321-329.

[32] S. Archana, K.Y. Kumar, B. Jayanna, S. Olivera, A. Anand, M. Prashanth, H. Muralidhara, Versatile graphene oxide decorated by star shaped zinc oxide nanocomposites with superior adsorption capacity and antimicrobial activity, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 3 (2018) 167-174.

[33] Y.-J. Li, C.-Y. Wang, M.-Y. Lu, K.-M. Li, L.-J. Chen, Electrodeposited hexagonal ringlike superstructures composed of hexagonal Co-doped ZnO nanorods with optical tuning and high-temperature ferromagnetic properties, *Crystal Growth and Design*, 8 (2008) 2598-2602.

[34] L. Wu, H. Chu, W. Koh, E. Li, Highly sensitive graphene biosensors based on surface plasmon resonance, *Optics express*, 18 (2010) 14395-14400.

[35] J. Wu, X. Shen, L. Jiang, K. Wang, K. Chen, Solvothermal synthesis and characterization of sandwich-like graphene/ZnO nanocomposites. *Applied Surface Science*, 256(2010) 2826-2830.

[36] Y. Bu, Z. Chen, W. Li, B. Hou, Highly efficient photocatalytic performance of graphene-ZnO quasi-shell-core composite material, *ACS applied materials & interfaces*, 5 (2013) 12361-12368.

[37] H. Maimaitizi, A. Abulizi, K. Kadeer, D. Talifu, Y. Tursun, In situ synthesis of Pt and N co-doped hollow hierarchical BiOCl microsphere as an efficient photocatalyst for organic pollutant degradation and photocatalytic CO₂ reduction, *Applied Surface Science*, 502 (2020) 144083.

[38] Z. Wu, H. Zhong, X. Yuan, H. Wang, L. Wang, X. Chen, G. Zeng, Y. Wu, Adsorptive removal of methylene blue by rhamnolipid-functionalized graphene oxide from wastewater, *Water research*, 67 (2014) 330-344.

[39] R. Mahdavi, S.S.A. Talesh, Sol-gel synthesis, structural and enhanced photocatalytic performance of Al doped ZnO nanoparticles, *Advanced Powder Technology*, 28 (2017) 1418-1425.

[40] S. Saqlain, B.J. Cha, S.Y. Kim, T.K. Ahn, C. Park,

J.-M. Oh, E.C. Jeong, H.O. Seo, Y.D. Kim, Visible light-responsive Fe-loaded TiO₂ photocatalysts for total oxidation of acetaldehyde: Fundamental studies towards large-scale production and applications, *Applied Surface Science*, 505 (2020) 144160.

[41] Ö. Güler, Ç. Yavuz, Ö. Başgöz, S. Altın, I.S. Yahia, Effect of carbon nanotubes/graphene nanoplates hybrid to ZnO matrix: production, electrical and optical properties of nanocomposite, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31 (2020) 3184-3196.

[42] Y. Wu, L. Song, S. Zhang, X. Wu, S. Zhang, H. Tian, J. Ye, Sonocatalytic performance of AgBr in the degradation of organic dyes in aqueous solution, *Catalysis Communications*, 37 (2013) 14-18.

[43] R. Mahdavi, S.S.A. Talesh, The effect of ultrasonic irradiation on the structure, morphology and photocatalytic performance of ZnO nanoparticles by sol-gel method, *Ultrasonics Sonochemistry*, 39 (2017) 504-510.

[44] M.P. Rayaroth, U.K. Aravind, C.T. Aravindakumar, Degradation of pharmaceuticals by ultrasound-based advanced oxidation process, *Environmental Chemistry Letters*, 14 (2016) 259-290.

[45] M. Sabonian, K. Mahanpoor, Optimization of Photocatalytic Reduction of Cr (VI) in Water with Nano ZnO/Todorokite as a Catalyst: Using Taguchi Experimental Design, *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Research Article Vol*, 38 (2019).

[46] R. Mohamed, D. McKinney, W. Sigmund, Enhanced nanocatalysts, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 73 (2012) 1-13.

[47] D. Chen, S. Chen, H. Quan, Z. Huang, L. Lu, X. Luo, L. Guo, Synergetic effects of W⁶⁺ doping and Au modification on the photocatalytic performance of mesoporous TiO₂ clusters, *Advanced Powder Technology*, 26 (2015) 1590-1596.

[48] A. Khataee, M.-N. Pons, O. Zahraa, Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure, *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 451-457.

[49] H.J. Lee, J.H. Kim, S.S. Park, S.S. Hong, G.D. Lee, Degradation kinetics for photocatalytic reaction of methyl orange over Al-doped ZnO nanoparticles,

Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 25 (2015) 199-206.

[50] W. Zhang, L. Zou, L. Wang, Photocatalytic TiO₂/adsorbent nanocomposites prepared via wet chemical impregnation for wastewater treatment: A review, Applied Catalysis A: General, 371 (2009) 1-9.

[51] S. Ziembowicz, M. Kida, P. Koszelnik, Sonochemical formation of hydrogen peroxide, in: Multi-disciplinary Digital Publishing Institute Proceedings, 2017, pp. 188.

[52] I. Tzanakis, G. Lebon, D. Eskin, K. Pericleous, Investigation of the factors influencing cavitation intensity during the ultrasonic treatment of molten aluminium, Materials & Design, 90 (2016) 979-983.

[53] H. Zhao, G. Zhang, Q. Zhang, MnO₂/CeO₂ for catalytic ultrasonic degradation of methyl orange, Ultrasonics sonochemistry, 21 (2014) 991-996.

[54] Y. Xu, S. Jin, H. Xu, A. Nagai, D. Jiang, Conjugated microporous polymers: design, synthesis and application. Chemical Society Reviews, 42 (2013) 8012-8031.

[55] A. Khataee, S. Arefi-Oskoui, A. Karimi, M. Fathinia, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, Sonocatalysis of a sulfa drug using neodymium-doped lead selenide nanoparticles, Ultrasonics Sonochemistry, 27 (2015) 345-358.

[56] A. Khataee, S. Arefi-Oskoui, A. Karimi, M. Fathinia, Y. Hanifehpour, S.W. Joo, Sonocatalysis of a sulfa drug using neodymium-doped lead selenide nanoparticles, Ultrasonics Sonochemistry, 27 (2015) 345-358.

[57] L.H. Thompson, L. Doraiswamy, Sonochemistry: science and engineering, Industrial & Engineering Chemistry Research, 38 (1999) 1215-1249.

[58] M. Zhou, H. Yang, T. Xian, R. Li, H. Zhang, X. Wang, Sonocatalytic degradation of RhB over Lu-FeO₃ particles under ultrasonic irradiation, Journal of hazardous materials, 289 (2015) 149-157.

[59] A.A. Isari, M. Mehregan, S. Mehregan, F. Hayati, R.R. Kalantary, B. Kakavandi, Sono-photocatalytic degradation of tetracycline and pharmaceutical wastewater using WO₃/CNT heterojunction nanocomposite under US and visible light irradiations: A novel hybrid system, Journal of Hazardous Materials, 390 (2020) 122050.