مقاله مروری

فناوری پلیمر ایران

فصلنامه علمی
سال نهم، شماره ۳، شماره پیاپی ۳۶، زمستان ۱۴۰۳
Vol. 9, No. 4 Issue No. 36
Atumn 2024, Quarterly
صفحه ۳۴-۲۱

Iran Polymer Technology: Research and Development

کاربرد نانوذرات ZnO تعبیه‌شده در هیدروژل‌های کیتوسان برای بهبود تصفیه نورکاتالیزوری پساب

الهام خلج کریمی، عهدیه امجدی*
مراغه، دانشگاه مراغه، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی

چکیده ...

آلودگی آب ناشی از مواد شیمیایی مقاوم مانند رنگ‌ها، آنتی‌بیوتیک‌ها و آفت‌کش‌ها یکی از چالش‌های جدی زیست‌محیطی در سراسر جهان است. روش‌های تصفیه سنتی غالباً به‌دلیل ناکارآمدی در حذف کامل این آلاینده‌ها، با محدودیت‌های بسیاری مواجه هستند. در این میان، نورکاتالیزگرها به‌عنوان یکی از راهکارهای نوآورانه و کارآمد برای تخریب آلاینده‌های آلی و مقاوم، توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. از میان نورکاتالیزگرها مختلف، اکسید روی (ZnO) و دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2) به دلیل خواص برجسته نوری، شیمیایی و کاتالیستی خود، بیشترین کاربرد را دارند. بااین‌حال، ZnO با محدودیت‌هایی مانند بازده پایین جذب نور مرئی، بازترکیب سریع جفت الکترون–حفره و پایداری ضعیف روبه‌رو است. این پژوهش به بررسی روش‌های مختلف سنتز و آلایش ZnO پرداخته تا عملکرد نورکاتالیزگری آن بهبود یافته و حساسیت آن به نور مرئی افزایش یابد. در ادامه، استفاده از هیدروژل‌های مبتنی بر کیتوسان به‌عنوان بستری نوآورانه و زیست‌سازگار برای رفع این محدودیت‌ها پیشنهاد شده است. این هیدروژل‌ها، با ویژگی‌هایی نظیر ظرفیت بالای جذب آلاینده‌ها، زیست‌سازگاری و بهبود پایداری، تأثیر قابل‌توجهی بر کارایی ZnO دارند. نتایج نشان می‌دهد که ترکیب ZnO با هیدروژل‌های کیتوسان می‌تواند به کاهش آلودگی‌های زیست‌محیطی و تصفیه مؤثر آب منجر شود و راهکاری پایدار و عملی برای تصفیه آب صنعتی و شهری ارائه دهد.

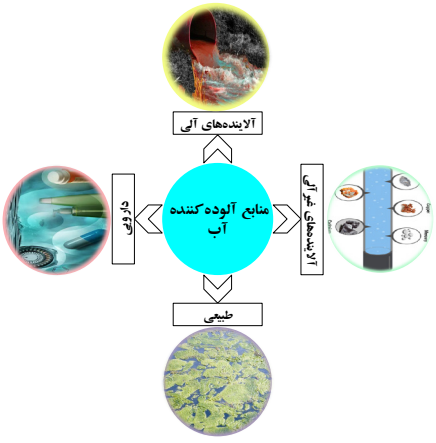
واژه‌های کلیدی:
تصفیه کاتالیزگرهای نوری، آلودگی های آب، نانوذرات اکسید روی، آلایش، هیدروژل کیتوسان، بهبود عملکرد

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:
a.amjadi@maragheh.ac.ir

۱ مقدمه

آب یکی از نیازهای اساسی برای زندگی انسان و سامانه محیطی به‌شمار می‌آید. با این حال، آلودگی آب که ناشی از منابع مختلفی مانند صنایع غذایی، نساجی، داروسازی و همچنین فعالیت‌های خانگی است (شکل ۱)، به یک مشکلی جدی تبدیل شده که به‌طور قابل‌توجهی بر سلامت انسان و موجودات آبزی اثر می‌گذارد. آلاینده‌ها شامل فلزات سنگین، رنگ‌های آلی، یون‌های مضر و سایر ترکیبات سمی هستند [۱]. به همین دلیل، تصفیه آب در سال‌های اخیر به‌عنوان موضوعی بسیار مهم مطرح شده است. برای مقابله با این چالش زیست‌محیطی، می‌توان پساب را با استفاده از چندین روش متداول مانند رسوب‌گذاری شیمیایی، فناوری‌های الکتروشیمیایی، شناورسازی یونی، صافش غشایی، لخته‌سازی، اسمز معکوس و روش‌های میکروبیولوژیکی تصفیه کرد. با این حال، این روش‌ها دارای معایب قابل توجهی از جمله عملکرد محدود، زمان طولانی برای تصفیه، مصرف بالای انرژی، هزینه‌های بالا و کارایی جداسازی پایین هستند [۲] که ضرورت استفاده از فناوری‌های پیشرفته‌تر تصفیه آب را به وضوح نشان می‌دهد (جدول ۱). فرآیندهای اکسایش پیشرفته (Advanced Oxidation Processes) راه‌حلی ارائه می‌دهند که با تسهیل تولید رادیکال‌های بسیار واکنش‌پذیر، مانند رادیکال‌های هیدروکسیل (•OH)، به‌طور مؤثری آلاینده‌های آلی را به ترکیبات غیرسمی تجزیه می‌کنند. AOPs، شامل روش‌هایی مانند واکنش‌های فنتون و مشابه آن، فوتولیز (نورکافت) و کاتالیزگرنوری، اوزون‌زنی و اوزون‌زنی کاتالیستی، وAOPs مبتنی بر رادیکال‌های سولفات هستند که به‌طور گسترده‌ای برای تصفیه آلاینده‌های آلی به‌کار می‌روند. در میان این روش‌های پیشرفته اکسیداسیون (AOPs) [۳] فرایند کاتالیزگرهای نوری به‌دلیل سرعت بالای واکنش و قابلیت اکسایش قوی، و همچنین هزینه پایین نسبت به AOPهای غیرنورکافت (Non-photolytic)، توجه بیشتری را به خود جلب کرده است [۴]. با استفاده از نانوکاتالیست‌ها، آلاینده‌ها در فرآیند فوتوکاتالیز به CO_2 و H_2O_2 تبدیل می‌شوند. فناوری‌های مبتنی بر کاتالیزگرهای نوری نقش حیاتی در مواجهه با چالش‌های اصلی تغییرات اکولوژیکی، از جمله پاکسازی محیط‌زیست و تبدیل انرژی‌های تجدیدپذیر دارند. کاتالیزگرهای نوری می‌توانند در کاربردهایی مانند سنتز هیدروژن (H_2)، کاهش CO_2، کاهش آلودگی و تصفیه آب یا هوا مورد استفاده قرار گیرند [۵]. نورکاتالیزور با استفاده از انرژی خورشیدی می‌تواند آلاینده‌ها را از طریق فرآیند اکسایش یا کاهش تخریب کند. این فناوری به توانایی کاتالیزگرهای نوری نیمه‌هادی در تبدیل انرژی خورشیدی به انرژی شیمیایی وابسته است. نور موجب تحریک کاتالیزگرهای نوری می‌شود و جفت‌های الکترون–حفره را تشکیل می‌دهد. الکترون‌ها به نوار هدایت منتقل شده و حفره‌ها در نوار ظرفیت باقی می‌مانند. این حامل‌های بار سپس به سطح کاتالیزگرهای نوری رسیده و در واکنش‌های اکسایش–کاهش مشارکت می‌کنند. در نهایت، الکترون‌ها با کاهش پذیرنده‌های الکترون معمولی مانند O_2 و H_2O، گونه‌های فعال اکسیژن را ایجاد می‌کنند و حفره‌ها با واکنش با گونه‌های اهداکننده، منجر به تجزیه آلاینده‌های آلی می‌شود [۶]. از طرفی یک کاتالیزگرهای نوری خوب باید دو ویژگی اساسی یعنی پاسخ عالی به نور و کارایی بالای جداسازی جفت‌های الکترون–حفره تولید شده توسط نور را برآورده کند [۷]. مجموعه‌ای گسترده از نیمه‌هادی‌ها به‌عنوان کاتالیزگرهای نوری در تصفیه آب مورد استفاده قرار گرفته‌اند. انواع مختلفی از ترکیبات غیرآلی، از جمله اکسیدهای فلزی مانند ZrO_2 TiO_2، SnO_2 ، ZnO، و کالکوژنیدهای فلزی مانند CdS، CdSe، CdTe، PbS و InP برای حذف ترکیبات آلی مضر به‌کار رفته‌اند [۸]. در میان نورکاتالیزورهای رایج، TiO_2 و ZnO به‌دلیل کارایی کاتالیزگرهای نوری بالا، هزینه کم و سازگاری با محیط‌زیست به‌عنوان گزینه‌های پرکاربرد شناخته شده‌اند. این نیمه‌هادی‌ها علاوه بر خواص مطلوب خود، عیوب خاصی از جمله شکاف انرژی وسیع، نوترکیب الکترون–حفره یا نورخوردگی را نیز نشان می‌دهند [۹]. از این رو راهبردهای مختلفی برای بهبود فعالیت تجزیه کاتالیزگرهای نوری از جمله کنترل مورفولوژی، مهندسی نقص، بارگذاری کاتالیزگرها هم‌زمان، آلایش عناصر و ساخت اتصالات ناهمگن توسعه یافته‌اند [۱۰]. با وجود این‌که مطالعات اخیر نشان داده‌اند که کاتالیزگرهای نوری ناهمگن با استفاده از TiO2 و ZnO فناوری امیدوارکننده و دوستدار محیط‌زیست برای حذف آلاینده‌های مقاوم زیستی محسوب می‌شود، اما کاتالیزورهای سنتی با چالش‌هایی مانند دشواری در بازیابی، سرعت کم فرآیند و بازده پایین مواجهند. یکی از راه‌های کارآمد برای کاهش هزینه‌های مربوط به جداسازی و بازیابی کاتالیزگرها از محلول‌های تصفیه‌شده، تثبیت آن‌ها بر روی مواد پشتیبان است. در دهه اخیر، پژوهش‌های زیادی از پلیمرها به‌عنوان مواد یا قالب‌های پشتیبان برای نگه‌داری نانوذرات کاتالیزوری و بهبود عملکرد آن‌ها استفاده کرده‌اند. این پلیمرها می‌توانند طبیعی یا مصنوعی باشند و شامل موادی مانند پلی(وینیل‌الکل) (PVA)، پلی‌اتیلن گلیکول (PEG)، کیتوسان، فتالوسیانین، پلی‌آکریل‌آمید (PAM)، پلی (متاکریلیک اسید)، زایلان، سلولز، لیگنین، آگارز و گلیسرول و غیره باشند [۱۱]. همچنین هیدروژل‌ها به‌عنوان مواد حامل موثر برای ایجاد

کاتالیزگرهای نوری با ساختار شبکه پلیمری برای بهبود توانایی کاتالیزگرهای نوری و قابلیت بازیافت کاتالیزگرهای نوری معدنی استفاده شده‌اند. هیدروژل‌های مبتنی بر پلیمرهای طبیعی به‌دلیل ویژگی‌هایی نظیر زیست‌تخریب‌پذیری خوب، بازده اقتصادی بالا، ظرفیت جذب قوی و قابلیت اصلاح، توجه زیادی را در حوزه تصفیه فاضلاب به خود جلب کرده‌اند. برای مثال، گزارش شده است که کاتالیزگرهای نوری ZnO/SiO_2 که توسط هیدروژل سلولز پشتیبانی می‌شوند، انتقال h—e+ را روی سطح ZnO افزایش می‌دهند، که می‌تواند تخریب کاتالیزگرهای نوری متیلن بلو را افزایش دهد [۱۲]. در میان نانوذرات مختلف، ZnO به‌دلیل ویژگی‌های منحصر به فردش مانند شکاف باند مستقیم و پهن در ناحیه طیفی نزدیک به UV، توانایی بالای اکسایش، خواص کاتالیزگرهای نوری عالی و انرژی پیوندی بالای نوترکیب آزاد، به‌عنوان یکی از گزینه‌های برتر و کارآمد در مدیریت محیط‌زیست سبز مطرح شده است [۱۳]. از طرفی کیتوسان (CS) زیست‌پلیمری با خواص کاتیونی است که به‌دلیل ویژگی‌های فیزیکوشیمیایی منحصربه‌فردش در کاربردهای مختلف زیست‌پزشکی و محیط‌زیست مورد استفاده قرار می‌گیرد. این پلیمر قابلیت جذب فلزات سنگین، رنگ‌ها، آفت‌کش‌ها و دیگر آلاینده‌ها را دارد و برخلاف سایر پلیمرها، کیتوسان ویژگی‌های بارزی مانند خواص ضدباکتری، ضدقارچ، تسکین‌دهنده، ضداکسایش، ضدکلسترول، تعادل‌ساز (Homeo-static)، چسبندگی مخاط و ضدویروسی را داراست. بنابراین، ترکیب نانو مواد کیتوسان و ZnO می‌تواند به بهبود خواص فیزیکی، مکانیکی، ضد میکروبی، ضد سرطانی، جذب فلزات سنگین و تخریب آلاینده‌ها کمک کند [۱۴]. در این بررسی، به ویژگی‌های منحصربه‌فرد ZnO و نقش آن در تخریب کاتالیزگرهای نوری آلاینده‌ها پرداخته می‌شود.



۱ آلاینده‌های مختلف موجود در پساب.

۲ منابع آلودگی آب

با گسترش صنعتی‌شدن و به‌دنبال آن برهم خوردن تعادل در فعالیت‌های طبیعی، عناصر شیمیایی مضر به خاک، آب و هوا نفوذ کرده‌اند. منابع آلودگی ممکن است شامل منابع نقطه‌ای که به مبدا مشخص و قابل شناسایی اشاره دارند و منابع غیرنقطه‌ای که به منابع پراکنده‌تری مربوط می‌شوند، باشد. بسیاری از این آلاینده‌ها در دو گروه اصلی آلاینده‌های آلی و معدنی دسته‌بندی می‌شوند [۱۵, ۱۶]. برخی از نمونه‌های رایج مواد معدنی شامل فلزات سنگین، هالیدها، اکسی‌آنیون‌ها، کاتیون‌ها و مواد رادیواکتیو هستند. به‌دلیل اینکه آلاینده‌های معدنی تجزیه‌ناپذیرند، ممکن است برای مدت طولانی‌تری در سامانه‌های آبی باقی بمانند و کیفیت آب را به‌طور قابل توجهی کاهش دهند. مصرف مداوم فلزات سنگین و سایر آلاینده‌های آنیونی مانند آرسنیک، نیترات و فلورید می‌تواند منجر به بروز بیماری‌های جدی در انسان، از جمله برخی سرطان‌ها، شود [۱۷]. نوع آلاینده‌ها عمدتاً به فعالیت‌های انسانی وابسته است. فاضلاب ناشی از کشاورزی (منابع غیر نقطه‌ای)، تأسیسات تصفیه شهری، صنایع بهداشتی و آرایشی، و صنایع دارویی (منابع نقطه‌ای) از جمله منابع اصلی ورود آلاینده‌های آلی و معدنی به سامانه‌های طبیعی به شمار می‌روند. علاوه بر این، آلودگی آب‌های زیرزمینی که در شکاف‌ها و حفره‌های خاک، ماسه و سنگ‌ها ذخیره می‌شوند، ممکن است ناشی از تماس رودخانه‌ها و سامانه‌های فاضلاب یا شسته شدن مزارع کشاورزی باشد. بسیاری از آلاینده‌های آلی خاصیت آب‌گریزی دارند و به همین دلیل در آب تجمع کرده و به بافت موجودات آبزی و انسان نفوذ می‌کنند. حتی غلظت‌های پایین این آلاینده‌های سمی در آب می‌توانند مشکلات جدی سلامتی ایجاد کنند. به‌عنوان مثال، بسیاری از این آلاینده‌ها می‌توانند سرطان‌زا باشند یا با تداخل در عملکرد هورمون‌های طبیعی، به‌عنوان مختل‌کننده‌های غدد درون‌ریز عمل کنند [۱۸].

در سال‌های اخیر، توجه به "آلاینده‌های نوظهور" بیشتر از آلاینده‌های معمولی شده است. اثرات زیان‌بار این آلاینده‌های جدید بر سلامت انسان همچنان ناشناخته است و در غلظت‌های بسیار پایین در محیط، به‌ویژه در منابع آبی، یافت می‌شوند. با رشد جمعیت و جهانی‌سازی، نه‌تنها میزان زباله‌ها افزایش یافته، بلکه در دهه‌های اخیر، آلاینده‌های نوظهور مختلفی مانند داروها، محصولات مراقبت شخصی، آفت‌کش‌ها، علف‌کش‌ها و ترکیبات مختل‌کننده غدد درون‌ریز تولید شده‌اند. هر روز این آلاینده‌های نوظهور به محیط‌زیست ما اضافه می‌شوند و منشأ اصلی آن‌ها، محصولات جانبی سبک زندگی مدرن ماست. به‌دلیل نبود تصفیه‌خانه‌های فاضلاب مناسب، مواد شیمیایی که روزانه

جدول ۱ روش‌های مختلف تصفیه و همچنین مزایا و معایب آن‌ها [۵].

روش‌های فیزیکی	مزایا	معایب
ته‌نشینی	۱- عدم نیاز به انرژی	۱- فرآیند انتخابی است.
	۲- سطح بالای تکرارپذیری	۲- دقیق نیست.
گاززدایی	استفاده از مواد شیمیایی در مرحله بعدی فرایند را کاهش می‌دهد.	ظرفیت حذف آلاینده‌ها محدود است.
صافش	در برخی شرایط، استفاده از اتوکلاو امکان‌پذیر است.	۱- فرایندی زمان‌بر است.
		۲- ممکن است صافی‌ها مسدود شوند.
روش‌های شیمیایی	**مزایا**	**معایب**
جذب	۱- هزینه پایین عملیات	۱- جاذب دارای انتخاب‌پذیری پایین است.
	۲- غیرسمی	۲- مشکلات مربوط به دفع وجود دارد.
	۳- طراحی ساده	
تبادل یونی	۱- دست‌یابی به سختی صفر مقدور است.	۱- در اکثر پساب‌ها، نیاز به پیش‌تصفیه وجود دارد.
	۲- فرایند جداسازی با سرعت انجام می‌شود.	۲- رقابت یونی در جایگاه دوم قرار دارد.
	۳- به فضای کمی نیاز دارد.	۳-وجود آلودگی در ماتریس.
ته‌نشینی شیمیایی	۱- کنترل فرایند آسان است.	۱-تولید لجن به میزان زیاد.
	۲- عملیات با هزینه کم انجام می‌شود.	۲- مشکلات مرتبط با دفع لجن.
	۳- در طیف وسیعی از دماها قابل‌استفاده است.	
	۴- قابلیت تنظیم pH وجود دارد.	
روش‌های زیستی	**مزایا**	**معایب**
پاک‌سازی زیستی	۱- یک اتفاق طبیعی	۱-زمان خود را بگذارید
	۲- تصفیه در محل	۲-خروج فلزات سنگین مجاز نیست
	۳- فرایندی مقرون به صرفه است.	۳- محل پاک‌سازی زیستی باید دارای خاک با نفوذپذیری بالا باشد
تصفیه هوازی	۱- سادگی فعالیت	۱- هزینه بالا
	۲- کاهش تولید بو	۲- مسائل مربوط به نگهداری
	۳- کاهش پاتوژن‌ها و لیپیدها در بدن	
	۴- تنوع بیشتری از انواع میکروب‌ها می‌تواند استفاده شود.	
تصفیه بی‌هوازی	۱- تولیدانرژی تجدیدپذیر	۱- سرمایه‌گذاری پرهزینه
	۲- آلودگی‌های کمتری در محیط‌زیست وجود دارد	۲- بوی ناخوشایند
مزایا و معایب فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOPs)		
AOP	**مزایا**	**معایب**
مبتنی بر فنتون	۱- استفاده از یون‌های آهن و UV/ولتاژ	۱- واکنش با سرعت کندی انجام می‌شود.
	۲- چندمنظوره بودن یون‌های آهن در واکنش با آلاینده‌ها.	۲- محصولات جانبی لجن حاوی فلز است.
	۳- عملکرد بالا در شرایط pH اسیدی	۳- هزینه تهیه معرف فنتون
		۴- تشکیل کلرات در محلول قلیایی

مبتنی بر ازن	۱- سرعت بالای واکنش	۱- ایجاد ترکیبات ژنتیک-سمی(Genotoxic)
	۲- محصولات جانبی با ثبات‌تر	۲- حلالیت کم در آب/ معایب در واکنش‌های آبی
	۳- کارآمد در مرحله پیش‌تصفیه برای تصفیه آب	۳- خود تجزیه‌پذیر
تجزیه فراصوتی (Sonolysis)	۱- تولید بیشتر •OH	۱- تنوع پارامترها
	۲- کمبود مواد شیمیایی	۲- محصولات جانبی غیرقابل کنترل
		۳- هدف‌گذاری برای پساب با غلظت پایین
نورکاتالیزور	۱- پایدار، هزینه کم، غیرسمی	۱- انتخاب نادرست کاتالیزور
	۲- مؤثر به دلیل سطح کاتالیزور در تجزیه آلاینده‌های آب	۲- طول موج‌های تابش نیاز به هزینه‌های عملیاتی بالا دارند
	۳- دوست‌دار محیط‌زیست/ بار آلاینده کم محصولات جانبی	

استفاده می‌کنیم، در فاضلاب باقی می‌مانند [۱۹].

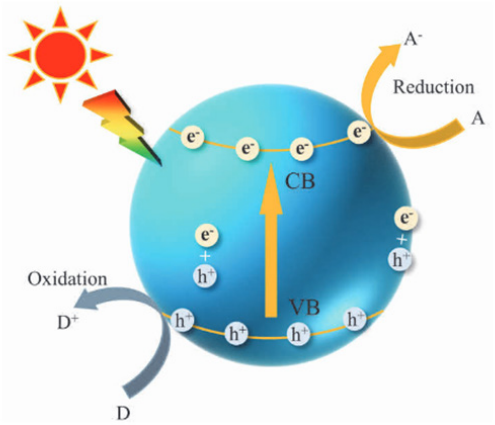
۳ کاتالیزگر نوری

کاتالیزگر نوری در سال ۱۹۷۲ توسط فوجیشیما و هوندا (Fu-jishima and Honda) در تحقیقات خود در مورد الکترولیز نوری آب در الکترود نیمه‌هادی معرفی شد و نتایج آن در نشریه Nature منتشر شد [۲۰]. تحت‌تأثیر اشعه فرابنفش (UV) یا نور مرئی، از کاتالیزور برای تسریع واکنش‌های شیمیایی در نورکاتالیزور استفاده می‌شود. واژه‌های "فوتو" و "کاتالیز" از زبان یونانی باستان سرچشمه گرفته‌اند. "فوتو" به معنای نور است و در فوتوکاتالیز به این معناست که نرخ واکنش با استفاده از ماده خارجی به نام کاتالیزگر که در فرایند مصرف نمی‌شود، افزایش می‌یابد. کاتالیزگر با کاهش انرژی فعال‌سازی لازم برای واکنش شیمیایی، سرعت آن را افزایش می‌دهد. به‌طور خلاصه، کاتالیزگرهای نوری روشی است که با به‌کارگیری نور و کاتالیزگرها واکنش شیمیایی را تسریع می‌کند [۲۱]. بسته به این که کاتالیزگرها در فازهای جداگانه از واکنش‌دهنده‌ها باشد یا در همان فاز، کاتالیزگرهای نوری به دو دسته ناهمگن و همگن تقسیم می‌شود. کاتالیزگرهای نوری ناهمگن، به خصوص کالکوژنیدهای فلزات واسطه، بسیار رایج هستند و ویژگی‌های خاصی دارند. کاتالیزگرهای نوری ناهمگن نمونه‌ای از فرایند اکسایش پیشرفته (AOP) است که در سال‌های اخیر مورد توجه زیادی قرار گرفته و برای حذف مواد شیمیایی دارویی از آب به کار می‌رود. متداول‌ترین کاتالیزگرهای نوری ناهمگن شامل اکسیدها و نیمه‌هادی‌های فلزات واسطه هستند. از میان آن‌ها، TiO_2 به‌دلیل فعالیت نورکاتالیزوری بالا، پایداری فیزیکی و شیمیایی عالی، هزینه کم، و غیرسمی بودن برای انسان و محیط‌زیست بیشترین تحقیق را به خود اختصاص داده است. سایر کاتالیزگرهای نوری ناهمگن مانند اکسید روی (ZnO) که فعالیت کاتالیزگرهای نوری بالایی دارد و نیترید کربن گرافیتی ($g\text{-}C_3N_4$) که به خاطر شکاف انرژی مناسب برای واکنش‌های نور مرئی به طور فزاینده‌ای استفاده می‌شود نیز رایج هستند. کاتالیزگرهای نوری همگن ممکن است به مراحل پیچیده‌تری برای جداسازی کاتالیزگر نیاز داشته باشد، اما فعالیت کاتالیزگرهای نوری بسیار بالایی ارائه می‌دهد. کاتالیزگرهای نوری همگن مانند ترکیبات هماهنگ‌کننده، رنگ‌ها و رنگدانه‌های طبیعی به‌عنوان عوامل رایج در فرایندهای کاتالیزگر شناخته شده‌اند [۲۳، ۲۲].

سازوکار خاص کاتالیزگرهای نوری شامل چهار مرحله اصلی است: تحریک نور، مهاجرت حامل، جداسازی حامل و واکنش اکسایش-کاهش (شکل ۲). وقتی انرژی نور تابشی بیشتر از شکاف انرژی نورکاتالیزور باشد، الکترون‌ها (e−) از نوار ظرفیت (VB) به نوار هدایت (CB) تحریک می‌شوند و در نتیجه حفره‌های برابر (h+) در نوار ظرفیت باقی می‌مانند. به‌این‌ترتیب، جفت‌های الکترون-حفره (e−-h+) تولید می‌شوند. سپس، این جفت‌ها که قابلیت‌های قوی اکسایش و کاهش دارند، تحت‌تأثیر میدان الکتریکی داخلی یا اثر انتشار به سطح نورکاتالیزور مهاجرت می‌کنند و در واکنش‌های اکسایش و کاهش با مواد جذب‌شده شرکت می‌کنند. برخی از این جفت‌های الکترون-حفره (e−-h+) که به‌وسیله نور تولید شده‌اند، ممکن است درون یا بر روی سطح کاتالیزگرهای نوری ترکیب مجدد شوند و انرژی جذب‌شده را به‌صورت گرما یا نور آزاد کنند [۱۰].

۴ TiO_2 به‌عنوان کاتالیزگر نوری

TiO_2 به‌عنوان ماده نیمه‌هادی ایده‌آل برای کنترل آلودگی محیط‌زیست به‌دلیل پایداری شیمیایی خوب، غیرسمی بودن و سازگاری با محیط زیست شناخته می‌شود. این ماده دارای قابلیت کاربردی بالایی در زمینه‌های محیط‌زیست و انرژی



شکل۲ سازوکار نورکاتالیزور [۱۰].

است. در سال ۱۹۷۲، فوجیشیما و هوندا گزارش دادند که TiO2 می‌تواند مولکول‌های آب را تحت نور فرابنفش به هیدروژن و اکسیژن تجزیه کند، که این موضوع توجه زیادی را به TiO_2 به‌عنوان ماده کاتالیزگر نوری جلب کرد. TiO_2 به‌طور گسترده‌ای در تجزیه کاتالیزگر نوری هیدروژن در محصولات آبی، تجزیه آلاینده‌ها، کاهش CO_2 و دیگر کاربردها استفاده شده و دستاوردهای تحقیقاتی متعددی در این زمینه به‌دست آمده است [۲۴]. TiO_2 دارای ویژگی‌هایی چون فعالیت بالا، هزینه پایین، پایداری خوب، توانایی اکسایش قوی، هزینه تولید کم و غیرسمی بودن است. و به‌دلیل فعالیت آب‌کافت عالی خود تحت نور فرابنفش، توجه زیادی را به خود جلب کرده است. همچنین، کاربرد وسیعی در نورکافت هیدروژن آبی و تجزیه آلاینده‌ها دارد.TiO2 به‌عنوان کاتالیزگر نوری ایده‌آل شناخته می‌شود، اما انرژی نوار ذاتی بالای آن، ۳/۲ الکترون‌ولت برای فاز آناتاز و ۳/۰ الکترون‌ولت برای فاز روتیل و عرض باند ممنوعه وسیع آن، باعث می‌شود که تنها بتوان از آن در محدوده نور فرابنفش استفاده کرد. این محدودیت‌ها استفاده صنعتی از آن را دشوار می‌کند. به‌همین دلیل، در سال‌های اخیر، مواد نیمه‌رسانای کاتالیزگر نوری غیرمبتنی بر تیتانیوم زیادی توسعه یافته‌اند [۲۵].

۵ ZnO به‌عنوان کاتالیزگر نوری

ZnO اکسید فلزی نیمه‌رسانایی است که به‌دلیل شکاف انرژی وسیع آن (۳/۳۷ الکترون‌ولت) در معرض نور قرار می‌گیرد و امکان تشکیل جفت‌های الکترون–حفره را فراهم می‌کند، به‌طور گسترده‌ای برای کاربردهای نورکاتالیزوری مورد بررسی قرار گرفته است. بسیاری از خواص امیدوارکننده ZnO شامل پایداری بالا، تحرک بالای الکترون، انتقال بالای نور مرئی و لومینسانس قوی در دمای اتاق شناسایی شده‌اند. علاوه‌براین، ZnO به‌خاطر طبیعت دوستدار محیط‌زیست و سازگاری با موجودات زنده شناخته می‌شود، که آن را به انتخابی ایده‌آل برای بسیاری از کاربردهای روزمره تبدیل می‌کند و هیچ خطر بهداشتی یا زیست‌محیطی ایجاد نمی‌کند [۲۶]. ZnO در مقایسه با TiO2 عملکرد کاتالیزگر نوری بهتری در تجزیه آلاینده‌های آلی دارد. این امر به‌دلیل تحرک بالاتر الکترون‌ها در ZnO (بین ۲۰۰ تا ۳۰۰ سانتی‌متر مربع بر ولت ثانیه) نسبت به TiO_2 (بین ۰/۱ تا ۴/۰ سانتی‌متر مربع بر ولت ثانیه) است که باعث تسریع انتقال الکترون و افزایش کارایی کوانتومی می‌شود. همچنین، نوار ظرفیت پایین‌تر ZnO در مقایسه با TiO_2 منجر به پتانسیل اکسایشی بالاتر برای رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود که به تجزیه مؤثرتر آلاینده‌ها کمک می‌کند [۲۷]. علاوه‌براین، گزارش شده است که ZnO دارای خواص ضد میکروبی در برابر باکتری‌های مختلفی مانند E. coli و S. aureus است [۲۸].

سازوکار تخریب نوری با استفاده از ZnO شامل مراحل زیر است: ابتدا، آلاینده‌ها از محیط مایع بر روی سطح ZnO جذب می‌شوند. در مرحله بعد، واکنش‌های کاتالیزگر نوری از طریق اکسایش و کاهش هم‌زمان انجام می‌گیرند و سپس آلاینده‌ها از سطح جدا می‌شوند. در نهایت، آلاینده‌ها از ناحیه مرزی حذف می‌شوند. این واکنش‌ها زمانی آغاز می‌شوند که ZnO با فوتون‌هایی با انرژی بیشتر یا برابر با شکاف انرژی‌اش (مانند نور UV یا مرئی در محدوده ۳۶۰ تا ۶۰۰ نانومتر) تابش می‌شود، که این انرژی نوری باعث برانگیخته شدن الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار هدایت و باقی گذاشتن حفره می‌شود. این فرایند به تشکیل جفت‌های الکترون–حفره می‌انجامد [۲۶].

با این حال چالش‌های کلیدی که باید برای بهبود کارایی تخریب نورکاتالیزوری ZnO رفع شوند، شامل کنترل واکنش‌های کاهش–اکسایش سطحی، تأخیر در ترکیب مجدد جفت‌های الکترون–حفره، و تنظیم شکاف انرژی است. اصلاح ZnO از طریق آلایش با فلزات گرانبها و غیر فلزات اهمیت روزافزونی در کاتالیزگرهای نوری ناهمگن مبتنی بر این نیمه‌هادی پیدا کرده است. در این راستا، یون‌های مختلف فلزی و غیرفلزی از جمله نقره (Ag)، کادمیوم (Cd)، آهن (Fe)، منگنز (Mn)، کبالت (Co)، نیتروژن (N)، منیزیم (Mg)، و مس (Cu) برای کاهش ترکیب مجدد جفت‌های الکترون–حفره و کاهش انرژی شکاف انرژی مورد استفاده قرار گرفته‌اند [۲۹].

پلیمرهای رسانا که از دسته پلیمرهای مزدوج هستند و به‌دلیل خواص نوری، الکتریکی و نوری–الکتریکی (Photoelectric)

منحصربه‌فرد خود، کاربرد وسیعی در زمینه نورالکترونیک، زیست‌پزشکی، دستگاه‌های نورولتائی (Photovoltaic) و غیره دارند، به‌طور گسترده به‌عنوان حساس‌کننده نور برای افزایش خواص کاتالیزگر نوری نیمه‌هادی استفاده می‌شود. پلی‌آنیلین به‌دلیل خواص برجسته و کاربردهای متعددش، به‌طور گسترده ای برای تنظیم خواص الکتریکی، نوری و نورکاتالیزوری کامپوزیت‌ها با ZnO استفاده می‌شود [۳۰].

۵-۱ طبقه‌بندی ZnO

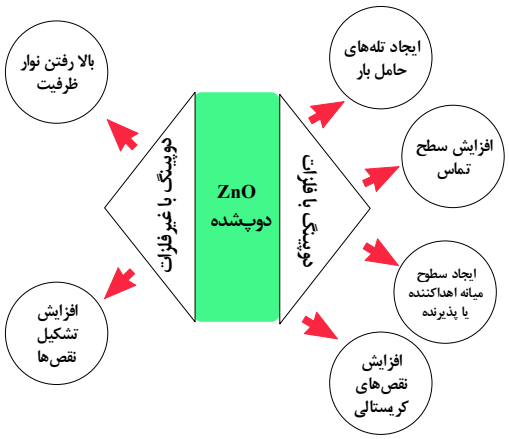
اکسید روی به‌صورت پودر سفید نامحلول در آب شناخته می‌شود. اگرچه روی به‌طور طبیعی به شکل ماده معدنی وجود دارد، بیشتر اکسیدهای روی به‌صورت شیمیایی و تحت شرایط مختلف تولید می‌شوند. در آزمایشگاه، نانوذرات اکسید روی می‌توانند در سه شکل مختلف ورتزیت شش‌وجهی، سولفید روی مکعبی و سنگ نمک مکعبی وجود داشته باشند. سولفید روی مکعبی تنها زمانی پایدار می‌شود که روی بسترهای مکعبی رشد کند، و ساختار سنگ نمک را می‌توان در فشارهای نسبتاً بالا، مانند ۱۰ گیگاپاسکال، به‌دست آورد. ساختار ورتزیت به‌دلیل پایداری در شرایط محیطی، شایع‌ترین فاز در مطالعات نورکاتالیزوری است؛ در این ساختار، هر اتم روی به‌صورت چهار وجهی با چهار اتم اکسیژن هماهنگ می‌شود [۳۱].

نانوساختارهای ZnO در واکنش‌های کاتالیزگر نوری نقشی حیاتی دارند، زیرا ویژگی‌های ساختاری آن‌ها کاربرد این نانو ساختارها را در حوزه‌های مختلف تحت‌تأثیر قرار می‌دهد. انتخاب نانو ساختار مناسب از ZnO می‌تواند بهبود قابل‌توجهی در کارایی فرآیند ایجاد کرده و بازیابی کاتالیزگر نوری را در مرحله پس‌پردازش تسهیل کند. این نانوساختارها در چهار دسته اصلی صفربعدی، یک‌بعدی، دوبعدی و سه‌بعدی طبقه‌بندی می‌شوند. به‌طور خاص، این دسته‌ها می‌توانند به شکل‌هایی چون آرایه‌های نقطه کوانتومی، آرایه‌های کشیده، آرایه‌های صفحه‌ای و ساختارهای منظم طراحی شوند. نانوساختارهای یک‌بعدی شامل نانومیله‌ها، نانوالیاف، نانوسیم‌ها، نانولوله‌ها و نانوسوزن‌ها هستند. نانو ساختارهای دوبعدی و سه‌بعدی ZnO به ترتیب شامل نانوورق‌ها و نانوگل‌ها هستند [۳۲].

۵-۲ آلایش ZnO

برای بهبود کارایی جذب نور مرئی در نورکاتالیزورهای مبتنی بر ZnO، از اصلاحات متنوعی استفاده می‌شود. یکی از این روش‌ها، افزودن یون‌های فلزی یا غیرفلزی به ساختار ZnO است که می‌تواند محدوده جذب کاتالیزگر نوری را به سمت نور مرئی گسترش دهد. آلایش فلزی می‌تواند باعث ایجاد نقص‌های بلوری بیشتر در ZnO شده و احتمال نوترکیبی الکترون-حفره را کاهش دهد. از طرف دیگر، آلایش غیرفلزی می‌تواند با ایجاد فضای خالی اکسیژنی در شبکه ZnO، موجب انبساط شبکه و کاهش شکاف انرژی شود که در نهایت به بهبود جذب نور مرئی می‌انجامد. علاوه بر این، بارگذاری فلزات نجیب، استفاده از نانومواد کربنی و ایجاد اتصالات ناهمگون با جفت کردن ZnO با نیمه‌رسانای دیگر از جمله روش‌های مؤثر برای افزایش فعالیت کاتالیزگر نوری هستند [۳۳]. هدف از آلایش ZnO کاهش فاصله باند آن است تا بتواند نور مرئی که ۴۰ تا ۴۵ درصد از نور خورشید را شامل می‌شود، جذب کند. نانوذرات اکسیدروی که با غیرفلزات آلاییده شده‌اند، به‌دلیل فعالیت نورکاتالیزوری بالاتر و نرخ نوترکیبی پایین‌تر تحت تابش نور خورشید ، به‌عنوان مواد بسیار مناسبی ظاهر شده‌اند. با افزودن اجزای اضافی مانندF، S و N، می توان شکاف باند در ZnO را به حداقل رساند [۳۴].

فعالیت کاتالیزگر نوری نانوذرات دوپ‌شده ZnO به عوامل متعددی مانند خلوص فازی، مساحت سطح، اندازه بلور، نوع مواد آلیاژ و روش تولید بستگی دارد. فلزاتی مانند آلومینیوم، کلسیم، نقره، منگنز، منیزیم، استرانسیم، آهن، وانادیم، و سریم به‌عنوان آلاینده‌ها برای افزایش فعالیت نورکاتالیزوری ZnO به‌کار می‌روند. از میان نانوذرات ZnO آلاییده با کلسیم، بالاترین کارایی تخریب با نرخ ۸۹٪ مشاهده شده است. همچنین، یون‌های Mg^{2+} که شعاع یونی نزدیک به Zn^{2+} دارند، به‌عنوان آلاینده‌های غیرسمی و مقرون‌به‌صرفه برای بهبود فعالیت کاتالیزگر نوری نانوذرات ZnO شناخته شده‌اند [۳۵].



شکل ۳ خواص عمومی مواد ناخالص برای افزایش کاتالیزوری نوری در نور مرئی ZnO [۳۴]

۵-۳ روش‌های سنتز ZnO

نانوساختارهای ZnO به‌دلیل ابعاد نانومقیاس، اثرات سطحی و پدیده‌های کوانتومی دارای خواص منحصربه‌فردی هستند که آن‌ها را از سایر نمونه‌ها متمایز می‌کند. در مقیاس نانو، این مواد عملکرد بهتری ارائه می‌دهند، به‌ویژه در کاربردهای کاتالیزگر نوری، به‌دلیل مساحت سطح بالا و مواضع فعال متعدد که منجر به افزایش نرخ تجزیه می‌شود. مجموعه‌ای متنوع از نانوساختارهای ZnO با استفاده از روش‌های مختلفی شامل فرایندهای محلولی، روش‌های آب‌گرمایی و حلال-گرمایی (Solvothermal)، فرایندهای سل-ژل، رسوب‌گذاری، امولسیون‌ها و میکروامولسیون‌ها، روش‌های انتقال بخار، فرایندهای تبخیر حرارتی، رسوب‌گذاری بخار شیمیایی و فیزیکی، روش‌های الکتروشیمیایی و همچنین رویکردهای سنتزی سبز و دوستدار محیط‌زیست تولید شده است [۲۷]. از آنجایی‌که روش‌های مرسوم فیزیکی و شیمیایی به‌دلیل استفاده از مواد سمی اثرات منفی زیست‌محیطی دارند نیاز به روش‌های سازگار با محیط‌زیست وجود دارد. روش‌های سازگار با محیط‌زیست با استفاده از منابع طبیعی مانند عصاره‌های گیاهی، ریزاندام‌واره‌ها و جلبک‌ها معرفی شده‌اند. تولید سبز نانوذرات ZnO فرایندی پایدار، مقرون‌به‌صرفه و زیست‌سازگار است. نورشیمیایی (Photochemical) موجود در عصاره‌های گیاهی، با کمک فرایندهای اکسایش و کاهش، نقش کلیدی در بهبود بلورینگی و پایداری نانوذرات ایفا می‌کنند [۳۶]. در این میان کیتوسان به‌عنوان ماده‌ای امیدوارکننده در سنتز نانوذرات فلزی و اکسیدهای فلزی، به‌خصوص نانوذرات ZnO، شناخته می‌شود. گروه‌های آمینه موجود در کیتوسان می‌توانند بهبود قابل‌توجهی در توانایی نانوذرات فلزی برای حذف انواع مختلف آلاینده‌ها، از جمله فلزات سنگین، آفت‌کش‌های مضر و رنگ‌ها، ایجاد کنند [۳۷].

۵-۴ هیدروژل‌های نانوکامپوزیتی: راهکاری برای بهبود عملکرد نورکاتالیزوری ZnO در تصفیه پساب

نانوذرات در تصفیه فاضلاب نقش کلیدی دارند، اما جداسازی مایع-جامد آن‌ها هزینه‌بر است. ترکیب نانوذرات با بسترهای پلیمری، به‌ویژه هیدروژل‌های پلیمری، به‌عنوان راه‌حلی برای این مشکل مطرح شده است. هیدروژل‌ها با ساختار سه‌بعدی و آب‌دوست می‌توانند نانوذرات را پشتیبانی و از آب جدا کند. به‌دلیل نسبت ابعاد بالا و سطح گسترده، هیدروژل نانوکامپوزیت‌ها بازده تخریب بهتری نسبت به هیدروژل معمولی دارند. انتخاب پلیمر مناسب برای جذب و کاتالیزگر نوری بسیار مهم است و هیدروژل‌های مبتنی بر پلی‌ساکارید به‌طور مؤثری آلاینده‌های آلی آب را جذب و تخریب می‌کنند [۳۸].

کیتوسان پلیمری زیست‌تجزیه‌پذیر و زیست‌سازگار است که از استیل‌زدایی کیتین موجود در پوسته‌های سخت‌پوستان به‌دست می‌آید و دومین پلی‌ساکارید فراوان در طبیعت محسوب می‌شود. ساختار شیمیایی زنجیره‌ای کیتوسان آن را به لیگاند طبیعی مناسبی برای تثبیت انواع نانومواد تبدیل می‌کند، به‌دلیل وجود گروه‌های عاملی مانند آمینو ($-NH_2$) و هیدروکسیل ($-OH$) که به‌عنوان نقاط فعال برای کلاته کردن با انواع فلزات عمل می‌کنند. کامپوزیت‌های کاتالیزگر نوری مبتنی بر کیتوسان مانند TiO_2/CS، CdS/CS، بنتونیت/کیتوسان@اکسیدکبالت، ZnO/CS و TiO_2/ZnO/CS برای حذف کاتالیزگر نوری آلاینده‌های آلی تهیه شده‌اند [۳۹].

نورخوردگی اکسید روی پدیده‌ای مضر است که در طول فرایندهای نورکاتالیزوری طولانی‌مدت در محلول‌های آبی رخ می‌دهد و به‌طور قابل‌توجهی مانع از کاربرد گسترده آن می‌شود. در تهیه کامپوزیت‌های هیدروژل، ترکیب کیتوسان با نورکاتالیزور به بهبود بازده انتقال جرم در واکنش‌های نورکاتالیزوری و افزایش غلظت آلاینده‌ها در سطح نورکاتالیزور کمک می‌کند. با پراکنده شدن ذرات ZnO در داخل هیدروژل، تماس مستقیم بین ZnO و آب مسدود می‌شود؛ این امر به کاهش انحلال یون‌های Zn^{2+} و کاهش اثر نورخوردگی بر فعالیت کاتالیزوری منجر می‌شود [۴۰].

تقی‌زاده و همکاران در مطالعه‌ای به بررسی کارایی سامانه نانوکامپوزیتی AgCl/ZnO/CS پرداخته‌اند که در قالب دانه‌های هیدروژل طراحی شده و تحت تابش نور مرئی به‌عنوان نورکاتالیزور عمل می‌کند. این سامانه برای تجزیه متیلن بلو (MB) و همچنین باکتری‌های گرم منفی و مثبت مانند اشریشیا کلی (E. coli) و استافیلوکوکوس اورئوس (S. aureus) مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از تحقیقات نشان داد که این دانه‌های هیدروژلی در حذف رنگ‌دانه‌ها و ضدعفونی بسیار مؤثر هستند و توان بالایی در تجزیه و از بین بردن MB و باکتری‌ها دارند [۴۱].

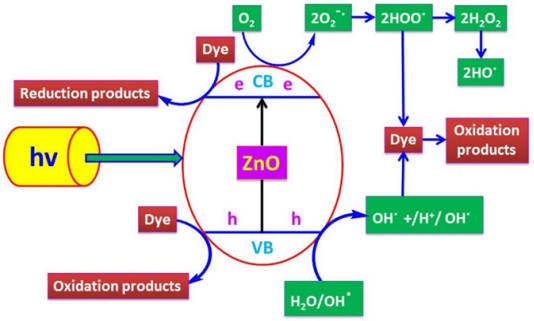
۶ کاربردها

۶-۱ رنگ‌ها و تخریب نورکاتالیزوری

رنگ‌ها به‌عنوان ریزآلاینده‌ها شناخته می‌شوند و در محیط‌های آبی حتی در غلظت‌های بسیار پایین، مانند ۱ میلی‌گرم در لیتر، قابل مشاهده هستند. این رنگ‌ها در صنایع مختلفی از جمله نساجی، کاغذ، چاپ و چرم‌سازی کاربرد دارند. رنگ‌های مورد

استفاده در صنعت نساجی می‌توانند به آلودگی زیستگاه‌های آبی منجر شوند و برای موجودات آبزی که ممکن است وارد زنجیره غذایی شوند، سمیت بالقوه‌ای ایجاد کنند. تحقیقات نشان می‌دهد که برای تولید حدود ۸۰۰۰ کیلوگرم پارچه، صنعت نساجی به‌طور روزانه حدود ۱/۶ میلیون لیتر آب مصرف می‌کند [۴۲]. به‌طور کلی، کشورها مقرراتی برای محدود کردن استفاده از رنگ‌ها وضع می‌کنند، اما معمولاً محدودیت‌های خاصی برای هر رنگ تعریف نمی‌شود و گاهی تنها اندازه‌گیری رنگ، بدون تعیین محدودیت‌هایی برای آب‌های رنگی، الزامی است. رنگ‌ها حتی در غلظت‌های پایین نیز می‌توانند تأثیرات منفی بر محیط زیست داشته باشند. همچنین، ترکیبات سمی دیگری در فاضلاب‌های رنگی وجود دارند که مشکلات زیست‌محیطی را تشدید می‌کنند. به‌علاوه، تخلیه رنگ‌ها به آب‌های سطحی می‌تواند منجر به کاهش عبور نور خورشید، افزایش نیاز به اکسیژن شیمیایی زیستی و شیمیایی، جلوگیری از فتوسنتز و مهار رشد گیاهان شود. رنگ‌های سنتزی معمولاً مقاوم، انباشت‌پذیر، سمی، جهش‌زا و سرطان‌زا هستند [۴۳].

روش‌های فیزیکی و زیستی معمول برای حذف رنگ‌ها به‌ویژه رنگ‌های واکنش‌پذیر، به‌تنهایی کافی نیستند. این رنگ‌ها دارای چندین گروه عملکردی هستند که پیوندهای محکمی با بستر ایجاد می‌کنند و مانع از تخریب آن‌ها می‌شوند. به همین دلیل، از فرایند اکسایش پیشرفته برای حذف رنگ‌های محلول که با روش‌های سنتی قابل حذف نیستند، استفاده می‌شود. در این فرایند، کاتالیزگر نوری به‌عنوان روشی امیدوارکننده برای حذف آلاینده‌های آلی از طریق اکسایش شناخته می‌شود. در کاتالیزگر نوری، از منبع نور و کاتالیزگرها برای تسریع در روند تخریب آلاینده‌های آلی استفاده می‌شود. بر اساس داده‌های موجود، نورکاتالیز قادر است ۷۰ تا ۸۰ درصد از رنگدانه‌ها را از پساب‌های صنعتی حذف کند. تعدادی از محققان در حال



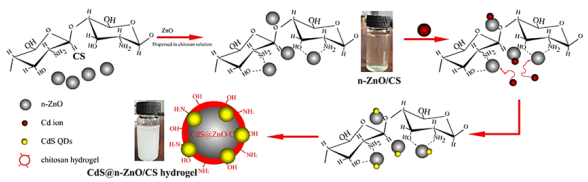
شکل ۴ سازوکار نورکاتالیزوری تخریب رنگ بر روی سطح نورکاتالیزور ZnO [۴۶].

بررسی کاتالیزگرهای نوری ناهمگن مانند ZnO، TiO_2، Cds و WO_3 برای تجزیه رنگ هستند [۴۴].

توسعه نورکاتالیزورهای مؤثر که بتوانند از تابش نور خورشید بهره‌برداری کنند و به‌طور مؤثری در واکنشگاه‌ها ادغام شوند، چالش‌های بزرگی را در زمینه فناوری کاتالیزگر نوری ایجاد می‌کند. به‌عنوان راه‌حل بالقوه، نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن (GO) مبتنی بر اکسید روی (ZnO) می‌توانند به همراه اجزای مختلف از جمله مواد مبتنی بر ZnO و GO برای رفع معایب کاتالیزگرهای نوری ZnO مورد استفاده قرار گیرند. شواهد فزاینده‌ای نشان می‌دهد که نانوکامپوزیت‌های ZnO مبتنی بر GO می‌توانند جذب نور، جداسازی بار، انتقال بار و اکسایش نوری رنگ‌ها را بهبود بخشند. با این حال، همچنان نیاز به توسعه کاتالیزگرهای نوری نانوکامپوزیت ZnO مبتنی بر GO با هزینه کم، کارایی بالا و پایداری نوری کافی وجود دارد، به‌ویژه آن‌هایی که قابلیت ادغام در واکنشگاه‌ها کاتالیزگری نوری را دارند[۴۵].

در سازوکار کاتالیزگر نوری تجزیه رنگدانه‌ها با استفاده از ZnO، مولکول‌های رنگدانه، آب و اکسیژن برای جذب بر روی سطح نانوذرات ZnO رقابت می‌کنند. هنگام تابش UV-Vis بر روی کاتالیزور، الکترون‌ها از نوار ظرفیت به نوار هدایت منتقل شده و منجر به تشکیل جفت‌های الکترون–حفره می‌شود. حفره‌ها می‌توانند مولکول‌های آب را به رادیکال‌های فعال اکسید یا مستقیماً رنگدانه‌ها را اکسید کنند. هم‌زمان، الکترون‌های CB می‌توانند توسط مولکول‌های اکسیژن جذب‌شده در سطح جمع‌آوری شوند. علاوه براین، تابش نور مرئی می‌تواند مولکول‌های رنگدانه را تحریک کرده و الکترون‌ها را به نوار هدایت پرتاب کند. در نهایت، مولکول‌های رنگدانه به‌طور کامل تجزیه می‌شوند [۴۶].

در مطالعه‌ای که توسط دودو آرهین (D. Dodoo-Arhin) و همکاران انجام شد، نانوذرات اکسید روی با استفاده از روش سل–ژل سنتز شدند. این نانوذرات دارای مورفولوژی میله‌ای لیفی بودند که سطح بیشتر و نقاط واکنشی بیشتری را برای عملکرد کاتالیزگرنوری فراهم می‌کند. این نانومواد ZnO به‌عنوان



شکل ۵ طرح‌واره فرایند ساخت هیدروژل CdS@n-ZnO/CS [۳۹].

کاتالیزگرنوری برای تجزیه رنگ رودامین B با بار کاتالیزگری بهینه ۰/۲گرم استفاده شدند و کارایی ۹۵/۴۱٪ را در مدت ۱۶۰ دقیقه نشان دادند. به‌همین دلیل، روش سل-ژل به‌عنوان روشی مناسب برای دستیابی به فعالیت کاتالیزگرنوری بالای نانوساختارهای ZnO برای حذف آلاینده‌های آلی مختلف از پساب تلقی می‌شود [۴۷].

هنگ لی (Heng Li) و همکارانش عملکرد تجزیه نوری الیاف کیتوسان- روی اکسید را در مقابل سه رنگ آلی مختلف (متیلن بلو، متیل اورنژ، و رودامین B) تحت نورهای متفاوت بررسی کردند. الیاف هیدروژل کیتوسان-روی با بارگذاری‌های مختلف Zn از طریق مخلوط‌کردن محلول‌های کیتوسان و استات روی و استفاده از دستگاه تزریق دو سرنگی تولید شدند. این الیاف سپس در محلول‌های گلوتارآلدئید و هیدروکسید سدیم غوطه‌ور شده و در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. نتایج نشان داد که الیاف CS/ZnO/GA در حذف رنگ‌های آلی تحت تابش UV مؤثر هستند و می‌توانند حداقل ۶ بار متوالی بازیابی و استفاده مجدد شوند. برخلاف دیگر نانوکامپوزیت‌های گزارش‌شده، این الیاف جذب بیشتری از رنگ متیلن آبی به نسبت نارنجی متیل نشان دادند [۴۸].

در پژوهش دیگری، هیدروژل نانو اکسید روی/کیتوسان حساس شده با کادمیوم سولفید (CdS@n-ZnO/CS) تهیه و فعالیت نورکاتالیزوری این نانو مواد با تجزیه نوری رنگ قرمز کنگو (CR) تحت تابش نور خورشید ارزیابی شد. نتایج نشان داد که این نانو مواد قادرند ۹۵ ٪ از CR را در تنها ۱ دقیقه برای محلول ۵/۰ $mg\ L^{-1}$ و ۹۴/۳۴٪ را در ۳۰ دقیقه برای محلول ۱۰۰ $mg\ L^{-1}$ حذف کنند. عملکرد بالای این هیدروژل به‌دلیل جذب هم‌افزای رنگ توسط کیتوسان و خاصیت کاتالیزگرنوری ZnO و CdS ناشی می‌شود. همچنین، آزمایش‌های به دام انداختن رادیکال نشان داد که رادیکال‌های h^+ و $O_2^{\cdot-}$ نقش اصلی را در فرایند رنگ‌زدایی ایفا می‌کنند. این نتایج کارایی بالای هیدروژل را برای حذف رنگ در نور خورشید نشان داده و کاربرد آن در تصفیه عملی فاضلاب را امکان‌پذیر می‌سازد [۳۹].

۶-۲ آنتی‌بیوتیک‌ها و تخریب کاتالیزگرنوری

آلاینده‌های نوظهور به دسته‌ای از ترکیبات اطلاق می‌شود که در حال حاضر تحت‌پوشش مقررات موجود برای کنترل کیفیت آب قرار ندارند، اما تهدیدی جدی برای سامانه‌های طبیعی و سلامت انسان‌ها محسوب می‌شوند. وجود داروها، حتی در غلظت‌های کم، خطرات بالقوه‌ای برای سلامت انسان، حیوانات و به‌ویژه گونه‌های آبزی به همراه دارد. به‌عنوان مثال آنتی‌بیوتیک‌ها کاربردهای گسترده‌ای در پزشکی انسانی و دامپزشکی دارند و مصرف سالانه آن‌ها در اروپا حدود ۱۰ هزار تن برآورد شده است. گسترش فراگیر داروها در منابع آبی به وضوح ناکارآمدی روش‌های متداول تصفیه آب را نشان می‌دهد و لزوم توسعه فناوری‌های نوین به‌منظور بهبود فرایند حذف این ترکیبات را برجسته می‌سازد [۴۹، ۵۰]. با توجه به اهمیت حفاظت از محیط‌زیست، توسعه فناوری‌های سبز و مقرون به‌صرفه مانند کاتالیزگرهای‌نوری نیمه‌رسانا که از انرژی خورشیدی برای تجزیه آلاینده‌های آلی استفاده می‌کنند، ضروری است. ZnO به‌عنوان کاتالیزگرنوری، به‌ویژه در تخریب داروها، از جمله آنتی‌بیوتیک‌ها و مسکن‌ها، مورد توجه قرار گرفته است. کارایی تخریب با استفاده از اصلاحاتی مانند آلایش فلزی، تشکیل ناهم‌ساختار (Heterostructure) و ترکیب با چارچوب‌های فلز-آلی به‌طور قابل‌توجهی افزایش یافته و قابلیت عملکرد مؤثر ZnO تحت تابش نور خورشید را بهبود می‌بخشد. سرعت تخریب آنتی‌بیوتیک‌ها و مسکن‌ها تحت-تأثیر عوامل مختلفی از جمله منبع نور، دما، pH و زمان قرار دارد. به‌ویژه، مطالعات نشان داده‌اند که کاتالیزگرهای نوری ZnO در تخریب موفق آنتی‌بیوتیک‌ها و مسکن‌هایی همچون آموکسی‌سیلین، سیپروفلوکساسین، دیکلوفناک، اوفلوکساسین، استامینوفن، پاراستامول و ایبوپروفن مؤثر هستند [۲۷]. هیدروژل کامپوزیتی مبتنی بر کیتوسان به‌دلیل داشتن گروه‌های عملکردی غنی و ساختار منفذی متراکم، برای غنی‌سازی آنتی‌بیوتیک و انجام تخریب نورکاتالیزوری مؤثر است. در پژوهشی، جیاینگ چن (Jiaying Chen) و همکارانش از کاتالیزگرهای نوری ZnO-Ti_3C_2TX استفاده کردند که در شبکه‌های هیدروژل کیتوسان/پلی‌اکریلیک اسید بارگذاری شده بودند تا نورفلوکساسین را تخریب کنند. نتایج نشان داد که ثابت سرعت تخریب نورفلوکساسین ۰/۰۱۲ دقیقه و بازده تخریب آن پس از ۲۴۰ دقیقه به ۹۰ درصد می‌رسد. علاوه بر این، این هیدروژل کامپوزیت نورکاتالیزوری پس از ۶ چرخه همچنان ۸۵ درصد بازده تخریب را حفظ می‌کند [۱۲].

۶-۳ تخریب آفت کش‌ها

آفت‌کش‌ها به‌عنوان یکی از خطرناک‌ترین آلاینده‌های آلی محسوب می‌شوند و تهدیدی جدی برای انسان و محیط‌زیست به‌شمار می‌روند. تجمع و پایداری زیستی این مواد باعث شده است که آلودگی ناشی از آفت‌کش‌ها به یکی از دغدغه‌های اصلی محیط‌زیست تبدیل شود. روش‌های مرسوم حذف آفت‌کش‌ها شامل جداسازی غشایی، جذب سطحی و تجزیه زیستی است، اما همچنان حضور قابل‌توجهی از این مواد در جو

مشاهده می‌شود. در دهه‌های اخیر، استفاده از کاتالیزگرهای نوری برای تخریب آفت‌کش‌ها در آب بسیار مورد تحقیق و بررسی قرار گرفته است [۵۱].
برای آلاینده‌های ناشی از کشاورزی، ZnO به‌عنوان ماده مؤثر در سموم و علف‌کش‌های سنتزی کشاورزی شناخته می‌شود و می‌تواند آفت‌کش ایمیداکلوپرید را تحت شرایط بهینه تا ۸۸ درصد تجزیه کند. طبق مطالعات کارایی تجزیه تحت‌تأثیر پارامترهایی مانند pH، دوز کاتالیزگر، غلظت اولیه آفت‌کش و نوع آفت‌کش است. به‌علاوه خواص سطحی ZnO، مانند نقص‌های سطحی و خلأهای اکسیژن، بر قابلیت کاتالیزگرنوری آن تأثیر می‌گذارند. افزودن اکسیدکننده‌ها، به‌ویژه پراکسید، می‌تواند نرخ تجزیه آفت‌کش‌ها را به محصول نهایی ایمن تسهیل کند. در مقایسه با دیگر نیمه‌هادی‌ها، ZnO به‌عنوان مؤثرترین کاتالیزور در تجزیه آلاینده‌های کشاورزی پیشنهاد شده است و حتی نسبت به TiO_2 عملکرد بهتری دارد [۵۲].
در مطالعه‌ای، از فرایند رسوب برای سنتز نانوذرات اکسید روی پوشش داده‌شده با کیتوسان استفاده شد. آزمایش‌ها در دو نوع خاک مختلف انجام شد و اثر کاتالیزگری بر تخریب بقایای آفت‌کش‌ها (تیفلوزامید و دیفنوکونازول) تحت دو شرایط (با و بدون افزودن کاتالیزور) مورد ارزیابی قرار گرفت. مطالعات کاتالیزگری‌نوری تحت تابش نور خورشید نشان داد که بهترین غلظت کاتالیزگر ۰/۰۵٪ است. مقایسه تخریب کاتالیزگری‌نوری با نورکافت نشان داد که فرایند کاتالیزگری‌نوری با استفاده از نانوذرات روی-کیتوسان در خاک به‌مراتب سریع‌تر است. این یافته‌ها کاربرد بالقوه نانوذرات روی- کیتوسان را در پاک‌سازی خاک‌های آلوده به آفت‌کش‌ها تأیید می‌کنند [۵۳].

۷ نتیجه‌گیری

آلودگی آب به‌عنوان یکی از چالش‌های جدی زیست‌محیطی، نیازمند رویکردهایی است که هم مؤثر باشند و هم پایداری و سازگاری با محیط‌زیست را تضمین کنند. در این مطالعه، کاتالیزگرنوری اکسید روی (ZnO) به‌دلیل خواصی همچون هزینه پایین‌تر نسبت به دی‌اکسید تیتانیوم (TiO_2)، توانایی تخریب طیف گسترده‌ای از آلاینده‌ها و فعالیت ضدمیکروبی، به‌عنوان گزینه‌ای امیدوارکننده برای تصفیه آب معرفی شدند. با این حال، محدودیت‌هایی مانند شکاف باند وسیع ZnO، کاربرد گسترده آن را محدود کرده است. آلایش با عناصر مناسب و اصلاح ساختار این ماده می‌تواند این محدودیت را رفع کند و موجب بهبود عملکرد کاتالیزگرنوری و جذب نور مرئی شود. برای کاهش اثرات زیست‌محیطی و افزایش پایداری تولید ZnO، روش‌های سبز سنتز که از منابع طبیعی و فرایندهای زیست‌سازگار بهره می‌برند، پیشنهاد شده‌اند. این روش‌ها نه تنها خواص عملکردی ZnO را بهبود می‌بخشند، بلکه نقش مهمی در کاهش آسیب‌های زیست‌محیطی دارند. کاربرد ZnO در تخریب آلاینده‌های مقاوم مانند رنگ‌ها، آنتی‌بیوتیک‌ها و آفت‌کش‌ها، قابلیت بالای این ماده در سامانه‌های تصفیه آب را نشان می‌دهد. با وجود مزایای ZnO، اندازه کوچک نانوذرات چالش‌هایی نظیر دشواری در جداسازی، بازیابی و خطرات بالقوه زیست‌محیطی و انسانی را به همراه دارد. تثبیت ZnO بر روی بسترهای پلیمری زیستی مانند کیتوسان، به‌عنوان راهکاری مؤثر برای رفع این مشکلات مطرح شده است. نانوکامپوزیت‌های CS/ZnO به‌دلیل ویژگی‌های مشترک ZnO و کیتوسان، از جمله فعالیت نورکاتالیزوری بالا، سازگاری زیستی و قابلیت جلوگیری از تجمع نانوذرات، به‌عنوان جاذب کارآمد برای تصفیه آب توسعه یافته‌اند. این رویکرد نه تنها به بازیابی آسان مواد کاتالیزگری کمک می‌کند، بلکه در بسیاری از موارد، عملکرد کاتالیزگرنوری را بهبود می‌بخشد. در مجموع، پیشنهاد می‌شود تحقیقات آینده بر توسعه روش‌های آلایش پیشرفته، بهینه‌سازی سنتز سبز و ارزیابی عملکرد این نانوکامپوزیت‌ها در محیط‌های واقعی متمرکز شود. چنین پژوهش‌هایی می‌تواند گامی مهم در ارائه فناوری‌های نوین و پایدار برای تصفیه مؤثر آب باشد.

مراجع

1. Vo, T.S., K.M. Lwin, and K. Kim, Recent Developments of Nano-Enhanced Composite Membranes Designed for Water/ Wastewater Purification—A Review. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 7, 127, **2024**.

2. Abd El-Ghany, N.A., Et Al., Recent Advances in Various Starch Formulation for Wastewater Purification via Adsorption Technique: A Review. *Journal of Polymers and the Environment*, 31, 2792-2825, **2023**.

3. Zhang, J., Et Al., Photocatalysis Coupling with Membrane Technology for Sustainable and Continuous Purification of Wastewater. *Separation and Purification Technology*, 329: 125225, **2024**.

4. Liu, H., C. Wang, and G. Wang, Photocatalytic Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Recent Advances and Perspective. *Chemistry–an Asian Journal,* **2020**. 15(20): P. 3239-3253.

5. Al-Nuaim, M.A., A.A. Alwasiti, and Z.Y. Shnain, the Photocatalytic Process in the Treatment of Polluted Water. *Chemical Papers*, . 77, 677-701, **2023**.

6. Long, Z., Et Al., Historical Development and Prospects of Photocatalysts for Pollutant Removal in Water. *Journal of Hazardous Materials*, 395, 122599, **2020**.

7. Lv, S.-W., Et Al., Developing Fine-Tuned Metal–Organic Frameworks for Photocatalytic Treatment of Wastewater: A Review. *Chemical Engineering Journal*, 4, 33,133605, **2022**.

8. Dostanić, J., Et Al., Recent Advances in the Strategies for Developing and Modifying Photocatalytic Materials for Wastewater Treatment. *Processes*, 12, 1914, **2024.**

9. Hakki, H.K. and M. Sillanpää, Comprehensive Analysis of Photocatalytic and Photoreactor Challenges in Photocatalytic Wastewater Treatment: A Case Study with Zno Photocatalyst. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 181, 108592, **2024**.

10. Zheng, Z., Et Al., Recent Advances of Photocatalytic Coupling Technologies for Wastewater Treatment. *Chinese Journal of Catalysis*, 54, 88-136, **2023**.

11. Jiang, R., Et Al., Sustainable Chitosan-Based Materials as Heterogeneous Catalyst for Application in Wastewater Treatment and Water Purification: an Up-To-Date Review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 273, 133043, **2024.**

12. Chen, J., Et Al., Zno-Ti3C2TX Composites Supported on Polyacrylic Acid/Chitosan Hydrogels as High-Efficiency and Recyclable Photocatalysts for Norfloxacin Degradation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 258, 128912, **2024**.

13. Lee, K.M., Et Al., Recent Developments of Zinc Oxide Based Photocatalyst in Water Treatment Technology: A Review. *Water Research,* 88, 428-448, **2016**.

14. Sathiyaseelan, A., Et Al., Research Progress on Chitosan-Zinc Oxide Nanocomposites Fabrication, Characterization, Biomedical and Environmental Applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 496, 215398, **2023**.

15. Borah, P., M. Kumar, and P. Devi, Types of Inorganic Pollutants: Metals/Metalloids, Acids, and Organic Forms, in Inorganic Pollutants in Water. , *Elsevier*. Chapter 2, Us, 17-31, **2020**.

16. Beniah Obinna, I. and E. Christian Ebere, A Review: Water Pollution by Heavy Metal and Organic Pollutants: Brief Review of Sources, Effects and Progress on Remediation with Aquatic Plants. *Analytical Methods in Environmental Chemistry Journal,* 2, P. 5-38, **2019**.

17. Srivastav, A.L. and M. Ranjan, Inorganic Water Pollutants, in Inorganic Pollutants in Water. Elsevier, Chapter 1, 1-15, **2020**.

18. Isaeva, V.I., Et Al., Modern Carbon–Based Materials for Adsorptive Removal of Organic and Inorganic Pollutants from Water and Wastewater. *Molecules*, 26, 6628, **2021**.

19. Ahamad, A., Et Al., Types of Water Pollutants: Conventional And Emerging. *Sensors In Water Pollutants Monitoring: Role of Material,* 21-41, **2020**.

20. Sinar Mashuri, S.I., Et Al., Photocatalysis for Organic Wastewater Treatment: from the Basis to Current Challenges for Society. *Catalysts*, 10, 1260, **2020**.

21. Kumari, H., Et Al., A Review on Photocatalysis Used for Wastewater Treatment: Dye Degradation. Water, *Air, & Soil Pollution,* 234, 349, **2023**.

22.Mohamadpour, F. and A.M. Amani, Photocatalytic Systems: Reactions, Mechanism, and Applications. *RSC Advances*, 14, 20609-20645, **2024**.

23. Gowland, D.C., N. Robertson, and E. Chatzisymeon, Photocatalytic Oxidation of Natural Organic Matter in Water. *Water*, 13, 288, **2021**.

24. Cui, Y., Et Al., Research Progress in Semiconductor Materials with Application in the Photocatalytic Reduction of CO_2. *Catalysts*, 12, 372, **2022.**

25.Sun, N., Et Al., Strategies for Enhancing the Photocatalytic Activity of Semiconductors. *International Journal of Hydrogen Energy,* 58, 1249-1265, **2024**.

26. Bhapkar, A.R. and S. Bhame, A Review on Zno and Its Modifications for Photocatalytic Degradation of Prominent Textile Effluents: Synthesis, Mechanisms, and Future Directions. *Journal of Environmental Chemical Engineering,* 12, 112553, **2024**.

27. Abou Zeid, S. and Y. Leprince-Wang, Advancements in

Zno-Based Photocatalysts for Water Treatment: A Comprehensive Review. *Crystals*, 14, 611, **2024.**

28. Mahlaule-Glory, L.M. and N.C. Hintsho-Mbita, Green Derived Zinc Oxide (Zno) for the Degradation of Dyes from Waste Water and Their Antimicrobial Activity: A Review. *Catalysts*, 12, 833, **2022**.

29. Nagaraju, P., Et Al., Preparation of Modified Zno Nanoparticles for Photocatalytic Degradation of Chlorobenzene. *Applied Water Science*, 10, 1-15, **2020**.

30. Jadoun, S., Et Al., Conducting Polymers/Zinc Oxide-Based Photocatalysts for Environmental Remediation: A Review. *Environmental Chemistry Letters,* . 20, 2063-2083, **2022**.

31. Shaba, E.Y., Et Al., A Critical Review of Synthesis Parameters Affecting the Properties of Zinc Oxide Nanoparticle and Its Application in Wastewater Treatment. *Applied Water Science,* 11, 48, **2021**.

32. Ong, C.B., L.Y. Ng, and A.W. Mohammad, A Review of Zno Nanoparticles as Solar Photocatalysts: Synthesis, Mechanisms and Applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* 81, 536-551, **2018**.

33. Qi, K. and J. Yu, Modification of Zno-Based Photocatalysts for Enhanced Photocatalytic Activity, in Interface Science and Technology. *Elsevier,* 31*,* 265-284, **2020**.

34.Aftab, S., Et Al., Highly Efficient Visible Light Active Doped Zno Photocatalysts for the Treatment of Wastewater Contaminated with Dyes and Pathogens of Emerging Concern. *Nanomaterials*, 12, 486, **2022**.

35.Baibara, O., Et Al., A Review of the Some Aspects for the Development of Zno Based Photocatalysts for A Variety of Applications. *Physics and Chemistry of Solid State*, 22, 585-594, **2021**.

36. Hussain, R.T., M.S. Hossain, and J.H. Shariffuddin, Green Synthesis and Photocatalytic Insights: A Review of Zinc Oxide Nanoparticles in Wastewater Treatment. *Materials Today Sustainability*, 26, 100764, **2024**.

37. Aouadi, A., Et Al., Introducing the Antibacterial and Photocatalytic Degradation Potentials of Biosynthesized Chitosan, Chitosan–Zno, and Chitosan–Zno/PVP Nanoparticles. *Scientific Reports*, 14, 14753, **2024**.

38. Sethi, S. and S. Thakur, Synthesis and Characterization of Nanocomposite Chitosan-Gelatin Hydrogel Loaded with Zno and Its Application in Photocatalytic Dye Degradation. *Materials Today: Proceedings*, 78, 815-824, **2023**.

39. Jiang, R., Et Al., Colloidal Cds Sensitized Nano-Zno/Chitosan Hydrogel with Fast and Efficient Photocatalytic Removal of Congo Red Under Solar Light Irradiation. *International Journal of Biological Macromolecules,* 174, 52-60 **2021**.

40. Zhang, L., Et Al., 3D Chitosan/GO/Zno Hydrogel with Enhanced Photocorrosion-Resistance and Adsorption for Efficient Removal of Typical Water-Soluble Pollutants. *Catalysis Communications*, 176, 106627, **2023**.

41. Taghizadeh, M.T., Et Al., Zno, Agcl and Agcl/Zno Nanocomposites Incorporated Chitosan in the form of Hydrogel Beads for Photocatalytic Degradation of MB, E. Coli and S. Aureus. *International Journal of Biological Macromolecules,* 147, 1018-1028., **2020**

42. Sharma, J., S. Sharma, and V. Soni, Classification and Impact of Synthetic Textile Dyes on Aquatic Flora: A Review. *Regional Studies in Marine Science*, 45, 101802, **2021**.

43. Ardila-Leal, L.D., Et Al., A Brief History of Colour, the Environmental Impact of Synthetic Dyes and Removal by Using Laccases. *Molecules*, 26, 3813, **2021**.

44. Khan, S., Et Al., Photocatalytic Dye Degradation from Textile Wastewater: A Review. *ACS Omega*, **2024**.

45. Yaqoob, A.A., Et Al., Advances and Challenges in Developing Efficient Graphene Oxide-Based Zno Photocatalysts for Dye Photo-Oxidation. *Nanomaterials*, . 10, 932, **2020**.

46. Waghchaure, R.H., V.A. Adole, and B.S. Jagdale, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, Rhodamine B, Methyl Orange and Eriochrome Black T Dyes by Modified Zno Nanocatalysts: A Concise Review. *Inorganic Chemistry Communications*, 143, 109764, **2022**.

47. Dodoo-Arhin, D., Et Al., Photocatalytic Degradation of Rhodamine Dyes Using Zinc Oxide Nanoparticles. *Materials Today: Proceedings*, 38, 809-815, **2021**.

48. Li, H., Et Al., Facile Production of Three-Dimensional Chitosan Fiber Embedded with Zinc Oxide as Recoverable Photocatalyst for Organic Dye Degradation. *International Journal of Biological Macromolecules*, 181, 150-159, **2021**.

49. Liakos, E.V., Et Al., Chitosan Adsorbent Derivatives for Pharmaceuticals Removal from Effluents: A Review. *Macromol*,1 , 130-154, **2021**.

50. Gkika, D.A., Et Al., Modified Chitosan Adsorbents in Pharmaceutical Simulated Wastewaters: A Review of the Last Updates. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications,* 5, 100313, **2023**.

51.Khan, S.H. and B. Pathak, Zinc Oxide Based Photocatalytic Degradation of Persistent Pesticides: A Comprehensive Review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 13, 100290, **2020**.

52. Mutalib, A.A. and N. Jaafar, Zno Photocatalysts Applications in Abating the Organic Pollutant Contamination: A Mini Review. *Total Environment Research Themes*, 3, 100013, **2022**.

53.Daqa, W.M., Et Al., Potential Applications of Chitosan-Coated Zinc Oxide Nanoparticles for Degrading Pesticide Residues in Environmental Soils. *Crystals*, 13, 391, **2023**.