

## بررسی کارایی فتوکاتالیست نیمه‌رسانای $\text{BiVO}_4$ در حذف آلاینده ۲،۴-دی‌نیترو تولوئن از محیط‌های آبی تحت تابش نور مرئی: بهینه‌سازی پارامترهای فرآیندی با استفاده از روش سطح پاسخ مبتنی بر طراحی مرکب مرکزی و تحلیل سینتیک واکنش

عبدالمطلب صیدمحمدی<sup>۱</sup>، یاسر وزیری<sup>۲\*</sup>

۱. مرکز تحقیقات عوامل اجتماعی موثر بر سلامت، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

۲. گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی همدان، همدان، ایران.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۹/۱۶

تاریخ انتشار: ۱۴۰۴/۰۹/۲۹

### چکیده

**مقدمه:** آلودگی منابع آبی با ترکیبات نیتروآروماتیک از جمله دی‌نیترو تولوئن‌ها (DNTs) به‌ویژه ایزومر ۲،۴-DNT به دلیل کاربرد گسترده آن‌ها در صنایع نظامی و شیمیایی، به یکی از چالش‌های مهم زیست‌محیطی تبدیل شده است. این ترکیبات به علت سمیت بالا، خاصیت جهش‌زایی و پایداری شیمیایی، مقاومت زیادی در برابر تجزیه بیولوژیکی داشته و تمایل به تجمع در محیط‌های آبی دارند؛ لذا توسعه روش‌های مؤثر برای حذف آن‌ها از آب ضروری است.

**روش:** در این مطالعه آزمایشگاهی، فتوکاتالیست نیمه‌رسانای  $\text{BiVO}_4$  به روش ترسیب همگن سنتز شد و کارایی آن در حذف ۲،۴-DNT تحت تابش نور مرئی مورد بررسی قرار گرفت. به‌منظور شناسایی ویژگی‌های ساختاری، مورفولوژیکی و نوری کاتالیست، از آنالیزهای (XRD(X-ray Diffraction)، (FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope)، (UV-Vis DRS (Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy) و (EDS (Energy-Dispersive Spectroscopy) استفاده شد. بهینه‌سازی پارامترهای عملیاتی شامل pH، غلظت اولیه آلاینده، دوز کاتالیست و زمان واکنش با بهره‌گیری از روش سطح پاسخ (RSM) و طراحی مرکب مرکزی (CCD) انجام گرفت. همچنین، مطالعات سینتیکی و ارزیابی پایداری کاتالیست در چرخه‌های متوالی صورت پذیرفت.

**یافته‌ها:** نتایج بهینه‌سازی نشان داد که در شرایط pH برابر با ۶/۶۳، غلظت اولیه ۲،۴-DNT معادل ۰/۴۴ mg/L، دوز کاتالیست ۰/۵۰۹ g/L و زمان واکنش ۱۰۵ دقیقه، بیشینه بازده حذف برابر با ۸۷/۳۱٪ حاصل می‌شود. بررسی سینتیکی بیانگر تبعیت فرآیند فتوکاتالیستی از مدل شبه درجه اول با ضریب همبستگی بالاتر از ۰/۹۸ بود. همچنین، نتایج آزمون پایداری نشان داد که بازده حذف کاتالیست پس از سه چرخه متوالی تنها کاهش جزئی از ۷۸٪ به ۷۳٪ داشته است.

**نتیجه‌گیری:** بر اساس نتایج این مطالعه، فتوکاتالیست  $\text{BiVO}_4$  عملکرد مناسبی در حذف ۲،۴-DNT تحت تابش نور مرئی از خود نشان داد و از پایداری و قابلیت استفاده مجدد قابل‌قبولی برخوردار بود؛ بنابراین، این کاتالیست می‌تواند به‌عنوان یک گزینه کارآمد در فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته برای حذف آلاینده‌های نیتروآروماتیک از محیط‌های آبی مورد توجه قرار گیرد.

**کلیدواژه:** فوتوکاتالیست نور مرئی، ۲،۴-دی‌نیترو تولوئن،  $\text{BiVO}_4$ ، روش سطح پاسخ، فرآیند اکسیداسیون پیشرفته، تصفیه آب.

\*نویسنده مسئول: یاسر وزیری، ایمیل: [yaservaziri1@gmail.com](mailto:yaservaziri1@gmail.com)

ارجاع: صیدمحمدی عبدالمطلب، وزیری یاسر. بررسی کارایی فتوکاتالیست نیمه‌رسانای  $\text{BiVO}_4$  در حذف آلاینده ۲،۴-دی‌نیترو تولوئن از محیط‌های آبی تحت تابش نور مرئی: بهینه‌سازی پارامترهای فرآیندی با استفاده از روش سطح پاسخ مبتنی بر طراحی مرکب مرکزی و تحلیل سینتیک واکنش. مجله

دانشکده علوم پزشکی ساوه، ۱۴۰۴؛ (۳): ۵۶-۸۱. doi: 10.22034/sumsj.2025.564592.1069

## مقدمه

آب یکی از منابع حیاتی بشریت است که با رشد جمعیت و توسعه صنعتی، آلودگی آن به‌ویژه با ترکیبات آلی مقاوم و سمی به دغدغه‌ای جهانی تبدیل شده است. بر اساس گزارش سازمان بهداشت جهانی، بیش از دو میلیارد نفر به آب آشامیدنی سالم دسترسی ندارند (۲،۱). توسعه سریع منابع و فناوری‌ها، منتج به تولید محصولات و مواد شیمیایی شده که این مسئله تعداد ترکیبات دارای مخاطرات زیست‌محیطی را به حدی افزایش داده که در چند دهه گذشته، ورود آلاینده‌هایی با مقادیر جزئی<sup>۱</sup> به محیط‌های آبی به یک دغدغه جهانی تبدیل شده است (۳، ۴). آلاینده‌های نوپدید (CECs) شامل مواد شیمیایی صنعتی، آفت‌کش‌ها، ترکیبات دارویی و مواد منفجره‌اند که حتی در غلظت‌های نانوگرم تا میکروگرم بر لیتر، اثرات زیست‌محیطی قابل توجهی دارند (۲، ۴). غلظت بسیار کم و تنوع بسیار زیاد این ترکیبات سبب پیچیده‌تر شدن مشکلات و ایجاد چالش در عملیات شناسایی و فرایندهای تصفیه آب و محلول‌های آبی شده است.

دی‌نیتروتولوئن‌ها (DNTs) به‌ویژه ۲،۴-DNT به دلیل فراوانی، سمیت، آسیب به سیستم تولیدمثل، جهش‌زایی و سرطان‌زایی در فهرست آلاینده‌های دارای اولویت EPA قرار دارد (۵). این ترکیبات به دلیل حضور گروه‌های نیترو بازدارنده الکترون، تجزیه بیولوژیکی آن‌ها بسیار کند (بیش از ۷۰ روز) و ناکارآمد است (۶-۸). دی‌نیتروتولوئن‌ها به‌طور عمده به‌عنوان پیش‌ساز رنگ منسوجات، رنگ نقاشی، چرم مصنوعی، صنایع تولید علف‌کش‌ها، قارچ‌کش‌ها، حشره‌کش‌ها، فوم پلی‌یورتان و ساخت مواد منفجره مورد استفاده قرار می‌گیرند. این ترکیبات از طریق تخلیه و دفع نادرست پساب و زائدات این صنایع وارد محیط‌زیست شده، از مسیرهای مختلف به منابع آب سطحی و زیرزمینی نفوذ کرده و باعث آلودگی می‌شوند. ۲،۴-DNT دارای نیمه‌عمر طولانی در محیط‌های آبی بوده و همین امر منجر به جابه‌جایی آن از طریق جریان آب می‌گردد.

تجزیه ترکیبات نیتروآروماتیک با استفاده از روش‌های بیولوژیکی متداول (مانند لجن فعال)، معمولاً به دلیل حضور

گروه‌های نیترو بازدارنده الکترون مشکل است (۸، ۹). علاوه بر این، مشخص شده است که ارگانوسم‌های تجزیه‌کننده DNTs بازده سلولی (تولید بیومس) پایینی داشته و زیست‌توده کمی تولید می‌کنند که به نظر می‌رسد به دلیل چند ترکیب واسطه‌ای ناشی از کاتابولیسم، تحت عنوان آنکودرهای تنفس و فسفوریلاسیون اکسیداتیو است (۹، ۱۰). با وجود اینکه تجزیه DNTs در خاک سریع‌تر رخ می‌دهد، اما این فرآیند، حتی در صورت فراهم بودن شرایط بهینه بیش از ۷۰ روز به طول می‌انجامد (۱۱). لذا لزوم توجه به حذف این ترکیبات به دلیل عدم توانایی سیستم‌های متداول در حذف آن‌ها مورد توجه قرار گرفته و نیاز به ارائه راه‌حل‌های مؤثر برای حذف این ترکیبات در محیط‌های آبی احساس می‌شود. همچنین روش‌های متداول تصفیه مانند جذب توسط کربن فعال، تنها فاز آلاینده را تغییر داده و هزینه‌های بالایی دارند (۹). تاکنون روش‌های متعددی به منظور حذف DNTs مورد استفاده قرار گرفته‌اند. در حال حاضر متداول‌ترین روش برای تصفیه محلول‌های آبی آلوده به DNT جذب بر روی کربن فعال و سوزاندن کربن اشباع شده است (۱۲). با این حال، این روش هزینه زیادی داشته و همچنین باعث آلودگی هوا می‌شود. علاوه بر این جذب بر روی جاذب‌هایی مثل کربن فعال تنها فاز آلاینده را تغییر داده و آلاینده را از محیطی به محیط دیگر وارد می‌کنند. روش‌های بیولوژیکی نیز به دلیل حضور گروه‌های نیترو بازدارنده الکترون (۱۳)، پایین بودن بازده سلولی ارگانوسم‌های تجزیه‌کننده DNTs به دلیل حضور آنکودرهای تنفس و فسفوریلاسیون اکسیداتیو (۱۴) و با توجه به زمان‌ماند طولانی و بالا بودن فضای مورد نیاز این فرآیندها چندان در صنایع مورد استقبال قرار نگرفته‌اند (۱۵). برخی تکنیک‌های تصفیه نیز، مانند اسمز معکوس و فیلتراسیون تا حد زیادی قادر به جداسازی آلاینده‌ها می‌باشند، اما پساب تولیدی این فرآیندها حاوی غلظت‌های بالایی از تمام ترکیبات ناخواسته است که به‌عنوان خروجی جانبی تولید می‌شود و نیاز به تصفیه ثانویه دارند (۱۶).

<sup>1</sup>Micropollutants

دی‌نیتروتولون کمتر مورد توجه قرار گرفته است. از سوی دیگر، در بسیاری از پژوهش‌های موجود، تأثیر هم‌زمان و برهم‌کنش پارامترهای عملیاتی مؤثر بر فرآیند فتوکاتالیستی به‌صورت جامع بررسی نشده و بهینه‌سازی شرایط واکنش اغلب به روش‌های تک‌عاملی محدود بوده است. در این راستا، استفاده از روش سطح پاسخ مبتنی بر طراحی مرکب مرکزی (CCD) امکان تحلیل دقیق اثرات متقابل پارامترهای کلیدی و دستیابی به شرایط بهینه با حداقل تعداد آزمایش‌ها را فراهم می‌کند. علاوه بر این، ترکیب بهینه‌سازی آماری با تحلیل سینتیک واکنش می‌تواند درک عمیق‌تری از مکانیسم تخریب آلاینده و کارایی واقعی فتوکاتالیست ارائه دهد.

مطالعه حاضر با تمرکز بر حذف ۲،۴-دی‌نیتروتولون تحت تابش نور مرئی و بهره‌گیری هم‌زمان از بهینه‌سازی آماری و تحلیل سینتیکی، خلأ موجود در مطالعات پیشین مربوط به  $\text{BiVO}_4$  را پوشش داده و گامی مؤثر در جهت توسعه کاربردهای عملی این فتوکاتالیست در تصفیه آلاینده‌های آلی پایدار به‌شمار می‌آید.

## روش

### حجم نمونه و روش محاسبه آن

طراحی آماری آزمایش‌ها و تحلیل داده‌ها با استفاده از طراحی مرکب مرکزی (CCD) توسط نرم‌افزار آماری Design Expert (نسخه ۱۲) انجام گردید. در این مطالعه به منظور دستیابی به شرایط عملیاتی بهینه برای کاربرد عملی، کارایی فتوکاتالیست سنتز شده  $\text{BiVO}_4$  در فرآیند فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. دامنه و سطوح متغیرها (غلظت اولیه ترکیبات دی‌نیتروتولون، غلظت فتوکاتالیست، زمان واکنش و pH) در سه سطح با کدهای +۱، ۰ و -۱ به ترتیب برای مقادیر بالا، متوسط و پایین مورد بررسی قرار گرفت که در جدول (۱) نشان داده شده است. بر اساس CCD، تعداد ۳۰ آزمایش با ۶ نقطه مرکزی طراحی گردید که طرح آزمایش‌های موردنیاز در جدول (۲) نشان داده شده است. نتایج و داده‌های به دست آمده از پاسخ‌های مدل RSM-CCD با استفاده از روش آماری آنالیز واریانس (ANOVA) محاسبه

در میان روش‌های پیشرفته، فرآیندهای فتوکاتالیستی با استفاده از ترکیبات نیمه‌رسانا، به‌عنوان یک رویکرد کم‌هزینه، قابل‌انکاس و سازگار با محیط‌زیست شناخته شده است (۱۷). در چند دهه اخیر، با توجه به فعالیت فتوکاتالیستی قابل‌توجه، عدم سمیت و پایداری بالای فتوکاتالیست دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) تحقیقات زیادی بر روی کاربرد آن در حذف آلاینده‌ها صورت گرفته است، اما  $\text{TiO}_2$  تنها به نور UV حساس بوده و فقط از ۴ درصد انرژی خورشیدی موجود استفاده می‌کند که این مسئله امکان کاربرد آن را محدود می‌کند. از این رو، نیاز به توسعه استراتژی‌های جدید برای بهبود استفاده از انرژی نور مرئی خورشیدی وجود دارد (۱۸). به همین دلیل و با توجه به هزینه پایین‌تر، راحتی در کاربرد عملی و کارایی بالاتر در طیف مرئی محققین توجه زیادی را معطوف به یافتن فتوکاتالیست‌های نور مرئی نموده‌اند. اکسیدهای فلزی نیمه‌رسانا، به خصوص اکسیدهای فلزی مبتنی بر بیسموت به علت کارایی فتوکاتالیستی بالا و افزایش انتقال بار<sup>۱</sup>، به‌عنوان ترکیبات نوظهور گزارش شده‌اند (۲۰-۲۲). از میان این ترکیبات، وانادات بیسموت ( $\text{BiVO}_4$ ) به دلیل ویژگی‌های برجسته آن، از جمله شکاف باند پایین<sup>۲</sup>، قابلیت پراکندگی خوب، عدم سمیت، مقاومت در برابر خوردگی نوری و کارایی فتوکاتالیستی قابل‌توجه در تجزیه آلاینده‌های آلی تحت تابش نور مرئی توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۲۶-۲۳). بررسی‌های انجام شده بر روی  $\text{BiVO}_4$  مونوکلینیک ( $m\text{-BiVO}_4$ ) نشان داده است که انرژی شکاف باند آن ۲/۴ eV بوده، در برابر نور مرئی فعال می‌شود و به‌عنوان یک ترکیب جاذب نور مرئی می‌توان از آن برای تخریب آلاینده‌های آلی و تصفیه محلول‌های آبی استفاده کرد (۲۷). تولنایی فرآیندهای فتوکاتالیستی نور مرئی در بکارگیری طیف کامل نوری به منظور فعال‌سازی کاتالیست، مطالعات اخیر را به سمت استفاده از فتوکاتالیست‌های نور مرئی هدایت کرده است. با این حال، بخش عمده مطالعات پیشین پیرامون  $\text{BiVO}_4$  عمدتاً بر تخریب رنگ‌ها یا آلاینده‌های مدل متمرکز بوده و بررسی سیستماتیک عملکرد آن در حذف ترکیبات نیتروآروماتیک و مقاوم نظیر ترکیبات

1 Charge

2 low band gap

شده است. سطح معنی‌داری ۰/۰۵ به‌عنوان معنی‌داری قابل قبول در نظر گرفته شد. متغیر پاسخ (کارایی حذف ۴،۲-دی‌نیتروتولون) با توجه به متغیرهای مستقل مورد مطالعه و روابط متقابل میان آن‌ها در قالب مدل رگرسیون چندجمله‌ای زیر (معادله ۱) (۸۲، ۸۳) به صورت تابعی از متغیرهای مستقل ارائه شد:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (1)$$

جدول ۱. متغیرهای مستقل و سطوح واقعی و کد شده آن‌ها در سیستم فتوکاتالیستی

متغیرهای مستقل	واحد	نماد	محدوده و سطوح
			+۱    0    -۱
غلظت اولیه DNT	mg/l	A	۰/۷    ۰/۵    ۰/۳
غلظت فتوکاتالیست	g/l	B	۱/۵    ۱    ۰/۵
زمان واکنش	Min	D	۱۲۰    ۷۵    ۳۰
pH	-	E	۱۱    ۷    ۳

جدول ۲. ماتریس طراحی آزمایش‌های موردنیاز جهت سیستم فتوکاتالیستی

شماره آزمایش	pH	غلظت اولیه DNT	غلظت فتوکاتالیست	زمان واکنش
		mg/l	g/l	min
۱	۳	۰/۵	۱	۷۵
۲	۱۱	۰/۷	۱/۵	۱۲۰
۳	۷	۰/۵	۱	۱۲۰
۴	۷	۰/۵	۱	۷۵
۵	۱۱	۰/۳	۰/۵	۱۲۰
۶	۳	۰/۷	۰/۵	۳۰
۷	۷	۰/۳	۱	۷۵
۸	۳	۰/۳	۰/۵	۱۲۰
۹	۳	۰/۷	۱/۵	۳۰
۱۰	۱۱	۰/۷	۱/۵	۳۰
۱۱	۳	۰/۷	۱/۵	۱۲۰
۱۲	۷	۰/۵	۱	۷۵

۳۰	۰/۵	۰/۳	۳	۱۳
۱۲۰	۱/۵	۰/۳	۱۱	۱۴
۷۵	۰/۵	۰/۵	۷	۱۵
۱۲۰	۱/۵	۰/۳	۳	۱۶
۳۰	۱/۵	۰/۳	۳	۱۷
۱۲۰	۰/۵	۰/۷	۳	۱۸
۷۵	۱	۰/۵	۷	۱۹
۷۵	۱	۰/۵	۱۱	۲۰
۷۵	۱/۵	۰/۵	۷	۲۱
۱۲۰	۰/۵	۰/۷	۱۱	۲۲
۷۵	۱	۰/۵	۷	۲۳
۷۵	۱	۰/۵	۷	۲۴
۳۰	۱	۰/۵	۷	۲۵
۷۵	۱	۰/۵	۷	۲۶
۳۰	۰/۵	۰/۳	۱۱	۲۷
۷۵	۱	۰/۷	۷	۲۸
۳۰	۰/۵	۰/۷	۱۱	۲۹
۳۰	۱/۵	۰/۳	۱۱	۳۰

### سنتز فتوکاتالیست

سنتز  $\text{BiVO}_4$  با روش ترسیب همگن انجام شد که به دنبال آن ترکیب در دمای  $80^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس زمان کافی برای تکمیل واکنش داشت. به طور خلاصه،  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $108\text{mg}$  ( $\leq 98\%$ ) در  $32\text{mL}$  محلول آبی  $\text{HNO}_3$  یک مولار که دائماً هم زده می‌شد ریخته شد تا یک محلول شفاف تشکیل شود. پس از آن  $702\text{mg}$   $\text{NH}_4\text{VO}_3$  ( $\leq 99\%$ ) آماده شده (با نسبت مولی ۱:۱ با  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) به محلول فوق اضافه گردید. پس از گرمادهی به مدت ۵ دقیقه و تابش‌دهی اولتراسونیک به مدت ۴۰ دقیقه،  $3\text{g}$   $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  به محلول حاصل اضافه شده و مخلوط حاصل در حمام روغن در دمای  $80^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت نگهداری شد. در

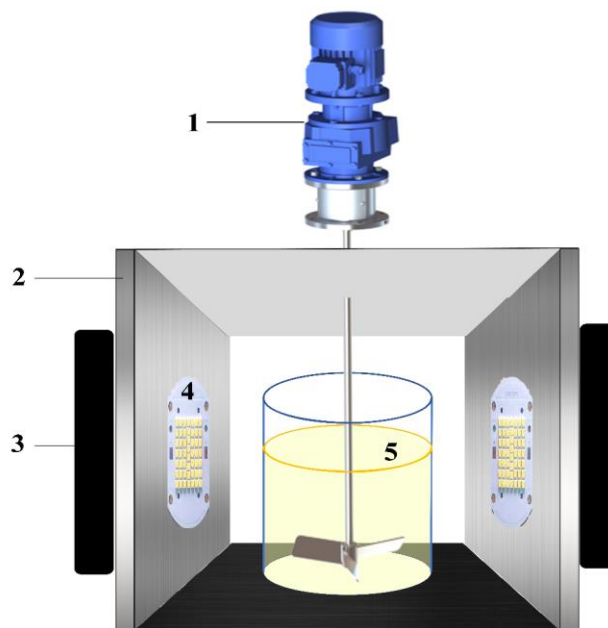
نهایت، محصول با فیلتر جداسازی شده، چندین بار با آب دیونیزه شده و اتانول شستشو داده شد و در دمای  $60^\circ\text{C}$  درجه سلسیوس به مدت ۱۲ ساعت خشک گردید (۶۸).

### تعیین مشخصات کاتالیست‌های سنتز شده

ساختار بلوری نمونه‌های آماده شده توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (Rigaku, Ultima IV) انجام شد. این دستگاه مجهز به منبع تشعشع مس پتاسیم (طول موج پرتو X برابر  $0.15406\text{nm}$  نانومتر) در گستره  $2\theta$  برابر  $10^\circ$  تا  $80^\circ$  درجه بود. طیف‌های مادون قرمز (FT-IR) با دستگاه Perkin Elmer در محدوده  $4000\text{cm}^{-1}$  تا  $400\text{cm}^{-1}$  ثبت شد. مورفولوژی سطح و ترکیب عنصری توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی - نشر میدانی (FE-SEM) مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN دارای

آزمایش‌های مقدماتی، برخی از موارد مهم نظیر تهیه منحنی کالیبراسیون، بررسی طراحی‌های مختلف راکتورها، تهیه دامنه بهینه متغیرها و بررسی نورتابشی از لامپ‌های LED مورد بررسی قرار گرفت. جهت جلوگیری از ایجاد هرگونه خطا در تمامی مراحل آزمایش از آب دیونیزه استفاده شد. نمونه‌های دی‌نیتروتولوئن با غلظت مورد نیاز در هر مرحله از آزمایش از محلول مادر  $200 \text{ mg/L}$  ساخته شد. جهت تنظیم pH از محلول‌های  $1 \text{ N}$  اسیدکلریدریک و هیدروکسید سدیم استفاده گردید.

قدرت تفکیک در حد  $1/5$  نانومتر در ولتاژ  $15 \text{ kV}$  و  $4/5$  نانومتر در ولتاژ  $0/1 \text{ kV}$  با بزرگنمایی  $20$  تا  $300000$  برابر و قدرت تفکیک بالا در حد  $1/2$  و آشکارساز EDS ارزیابی شد. طیف بازتاب پخشی (UV-Vis DRS) در ناحیه  $300$  تا  $800$  نانومتر با دستگاه اسپکترومتر فرابنفش - مرئی مدل Cary-500 کمپانی Varian و با استفاده از سولفات باریوم به‌عنوان مرجع ثبت گردید. قبل از شروع آزمایش‌های اصلی بر روی راکتور، طی



شکل ۱. شماتیک فتورآکتور نور مرئی.

مرئی و در دیواره خارجی آن‌ها، دو فن جهت دفع گرما نصب شده بود. جهت جلوگیری از خروج نور یک درپوش آینه‌ای در بالای راکتور قرار داده شده بود. راکتور واکنش نیز متشکل از یک استوانه روباز از جنس پیرکس به حجم  $200 \text{ mL}$  بود که در وسط محفظه شبیه‌ساز نور مرئی بافاصله  $5$  سانتی‌متری از لامپ‌های LED قرار داده شد. شدت تابش نور در محل قرارگیری استوانه واکنش  $1.6 \text{ mW/cm}^2$  اندازه‌گیری شد. از یک هم زن مکانیکی برای اطمینان از نوردی همگن استفاده

## راکتور فتوکاتالیستی

فتورآکتور نور مرئی طراحی و ساخته شده جهت تجزیه نوری ترکیبات دی‌نیتروتولوئن در شکل ۱ نشان‌داده شده است. محفظه شبیه‌ساز نور مرئی به‌صورت یک مکعب مربع با  $2$  دیواره از جنس پی‌وی‌سی در روبروی هم و  $2$  دیواره از جنس هیت‌سینک آلومینیومی در روبروی هم ساخته شد. در دیواره داخلی هیت‌سینک‌های آلومینیومی دو لامپ  $50 \text{ LED}$  واتی

### اندازه گیری دی نیترو تولوئن

نمونه‌ها توسط کروماتوگرافی مایع با کارایی بالا (HPLC) با مشخصاتی نظیر فاز متحرک مخلوط آب و متانول (۷/۷)، ۳۰:۷۰، دامنه تنظیمات جریان ۱۰ min - ۰/۰۰۰۱، فاز ثابت شامل ستون Shim-Pack VP-ODS-C18 با دبی ۱ mL/min و یک دتکتور UV با طول موج ۲۵۴ nm مورد سنجش قرار گرفت.

### تعیین سینتیک واکنش

بعد از تعیین شرایط بهینه تجزیه (دوز فتوکاتالیست، pH، ولتاژ، زمان و ...) و برای درک بهتر نحوه پیشرفت واکنش، سینتیک تجزیه DNTs در شرایط بهینه تعیین شد. بدین منظور تأثیر تغییرات غلظت هر یک از آلاینده‌ها بر سرعت واکنش مطالعه شده و سپس از نظر انطباق با مدل‌های سینتیک شیمیایی که برای فرایندهای تجزیه فتوکاتالیستی توسعه یافته است، مطالعه گردید (۸۲).

### یافته‌ها

#### مشخصات کاتالیست‌ها

خصوصیات فیزیکی و شیمیایی فتوکاتالیست سنتز شده توسط تکنیک‌های XRD، FE-SEM، آنالیزهای نقشه‌برداری عنصری، EDS و DRS مشخص شد. شکل ۴ الگوی XRD فتوکاتالیست به دست آمده را نشان می‌دهد که می‌تواند اطلاعاتی در مورد ماهیت کریستالی آن ارائه دهد. پیک‌های شارپ قابل مشاهده در الگوی پراش اشعه ایکس کاتالیست سنتز شده نشان می‌دهد که کریستالیزاسیون خوبی به دست آمده است. پیک‌های مشاهده شده مرتبط با صفحات کریستالوگرافی ۰۰۲، ۰۱۱، ۰۴۰، ۰۴۲، ۰۵۱، ۱۱۰، ۱۱۲، ۱۳۲، ۱۴۱، ۲۰۰، ۲۰۲، ۲۱۱، ۲۳۲ و ۲۴۰ با پیک‌های فاز مونوکلینیک BiVO<sub>4</sub> (JCPDS No. 14-0688) تطابق داشته و تشکیل کریستال‌های BiVO<sub>4</sub> را تأیید می‌کند. ویژگی‌های مورفولوژی سطح BiVO<sub>4</sub> توسط تصاویر FESEM تعیین شد و در شکل ۳ ارائه شده است. باتوجه به تصاویر FESEM، ساختارهای چندوجهی موجود در BiVO<sub>4</sub> خالص نشان دهنده تشکیل یک ساختار دوهرمی کوتاه و کاملاً مشخص است که

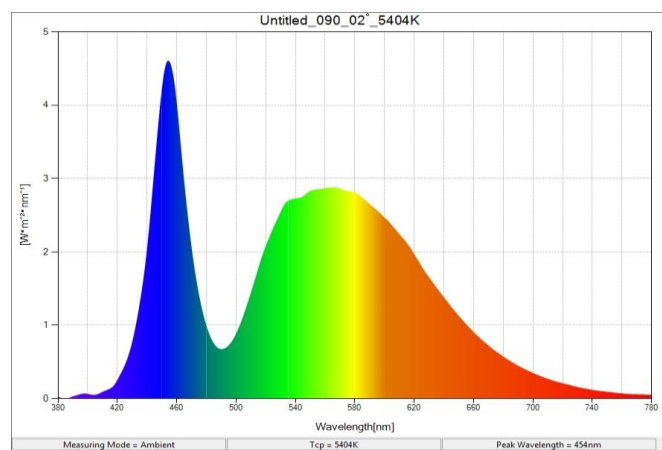
شد. مشخصات طیف نشری لامپ‌ها توسط دستگاه اسپکتروادیومتر (Sekonic, C-7000) تعیین شد (شکل ۲).

### ارزیابی بازده حذف ترکیبات دی نیترو تولوئن

مراحل کار به این صورت بود که پس از تهیه محلول دی نیترو تولوئن با غلظت‌های مورد نظر، فتوکاتالیست BiVO<sub>4</sub> به محلول اضافه شده و پس از تنظیم pH آن، واکنش حذف فتوکاتالیستی در راکتور صورت گرفت. لازم به ذکر است که برای رسیدن به تعادل جذب/ و جذب بین سطح کاتالیزور و مولکول‌های دی نیترو تولوئن و حذف اثرات جذب در کارایی فرآیند، محلول واکنش به مدت ۳۰ دقیقه قبل از تابش نور مرئی در تاریکی هم زده شد. بعد از گذشت مدت زمان‌های مورد نظر، حدود ۵ میلی لیتر از محلول واکنش برداشته شده و پس از سانتریفیوژ و صاف شدن از طریق کاغذ صافی (۰.۴۵ μm)، غلظت ترکیبات دی نیترو تولوئن مورد سنجش قرار گرفته و کارایی فرایند از طریق معادله ۱ محاسبه گردید. تمامی آزمایش‌ها در دمای آزمایشگاهی صورت گرفت.

که در آن RE بیانگر کارایی حذف ترکیبات دی نیترو تولوئن برحسب درصد، C<sub>in</sub> و C<sub>out</sub> به ترتیب نشان دهنده غلظت ۴ و ۲ دی نیترو تولوئن در ورودی و خروجی راکتور برحسب ppm می‌باشد.

$$RE(\%) = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100 \quad (1)$$

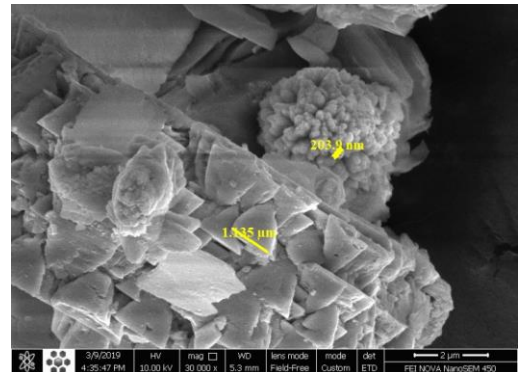


شکل ۲. مشخصات طیفی لامپ سفید LED 50 (Cree, 3030) وات در فاصله ۱۰ سانتی متری از اسپکتروادیومتر.

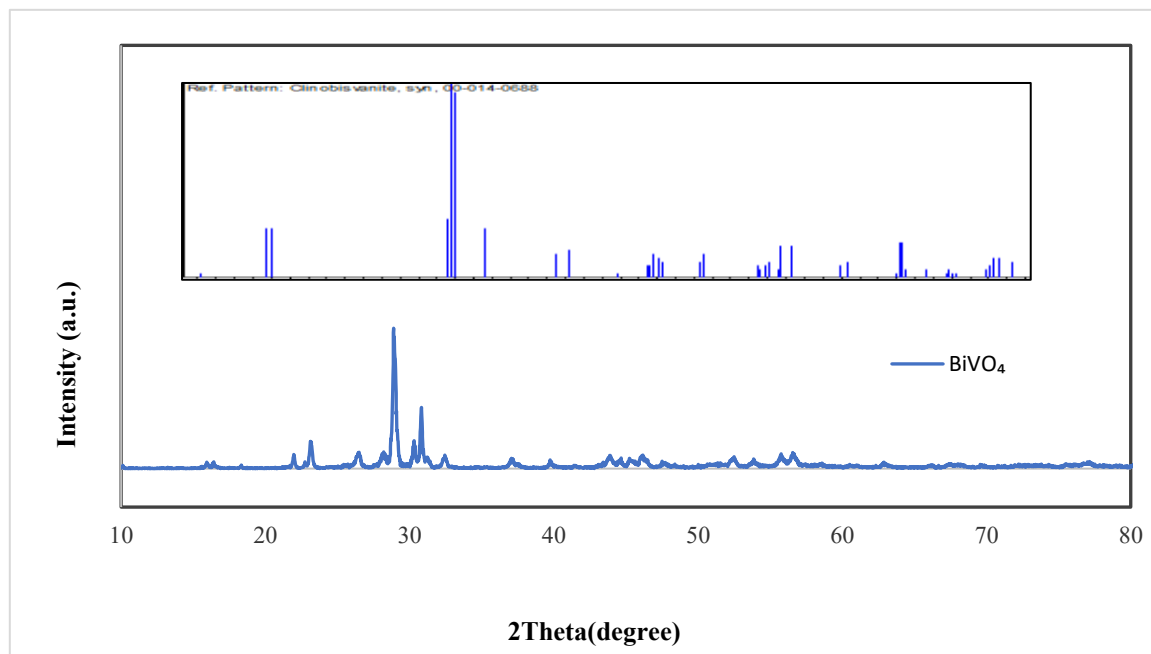
وجه‌های فعال آن در معرض دید هستند و سطوح آن نیز صاف هستند.

### طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS)

به‌منظور بررسی بیشتر فتوکاتالیست، آنالیزهای نقشه‌برداری عنصری و EDS نیز انجام گردید. نقشه‌های عنصری نشان‌دهنده حضور و توزیع یکنواخت همه عناصر متناظر با فتوکاتالیست هستند (شکل ۵ و شکل ۶). همچنین، الگو آنالیز EDS نشان داد که درصد وزنی عناصر در فتوکاتالیست تهیه شده تقریباً مطابق با درصد وزنی تئوری آن‌ها است (جدول ۳). همچنین، تجزیه و تحلیل تصویربرداری EDS نشان‌دهنده توزیع یکنواخت Bi، V و O در سطح  $\text{BiVO}_4$  است.



شکل ۳. تصاویر FESEM مربوط به  $\text{BiVO}_4$



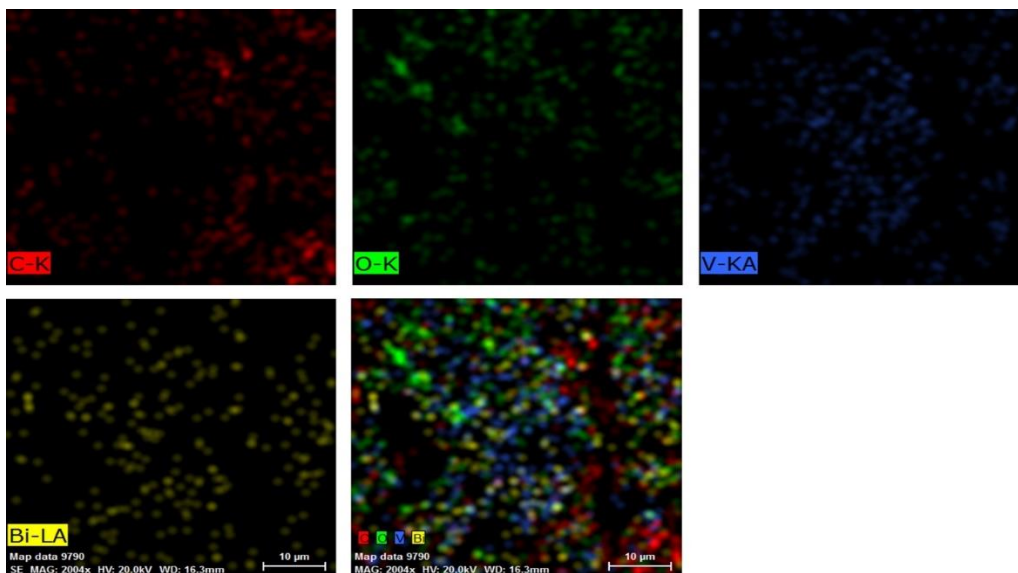
شکل ۴. الگوی پراش اشعه ایکس کاتالیست سنتز شده همراه با کارت JCPDS مربوط به فاز مونوکلینیک  $\text{BiVO}_4$ .

شکل ۲ ارائه شده است. لبه جذب نوری  $\text{BiVO}_4$  خالص ۵۱۷ نانومتر با لبه باند  $2/4 \text{ eV}$  گزارش شده است. علاوه بر این، انرژی شکاف باند نوری کاتالیست  $\text{BiVO}_4$  خالص با استفاده از معادله Kubelka-Munk که در زیر توصیف شده، حدود  $2/4 \text{ eV}$  تخمین زد (۷۷):

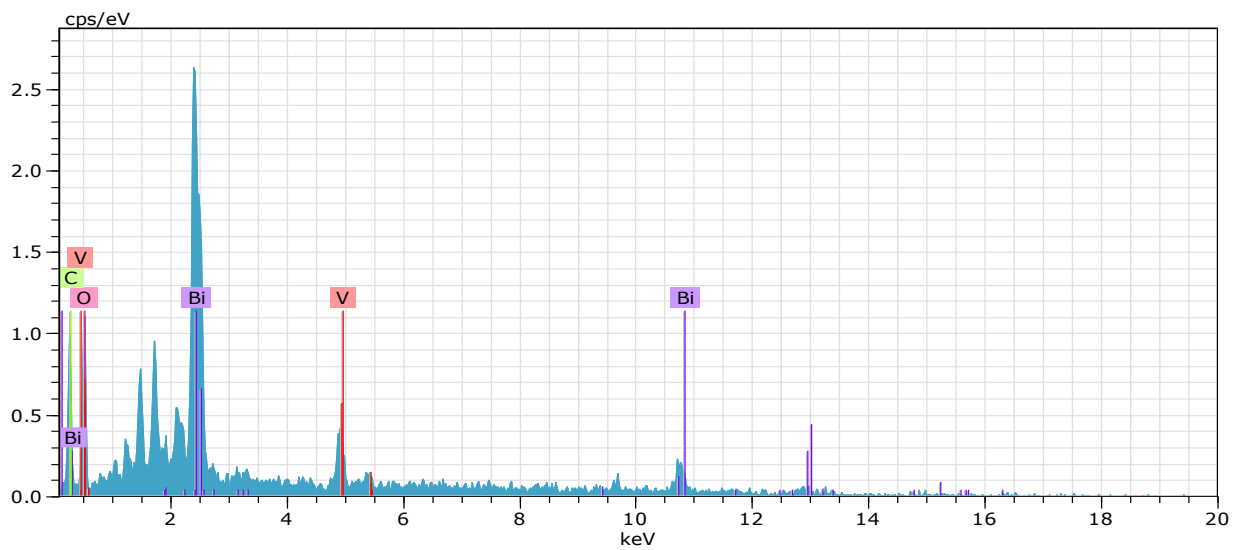
### طیف بازتاب پخشی فرابنفش - مرئی

در بسیاری از مطالعات گزارش شده است که تعداد الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده با برانگیختگی نوری مستقیماً با جذب طیفی (طیف DRS) فتوکاتالیست رابطه دارد (۵۷)، بنابراین خواص جذب نوری نمونه  $\text{BiVO}_4$  خالص توسط طیف بازتاب پخشی فرابنفش-مرئی (DRS) بررسی شد. همان‌طور که در

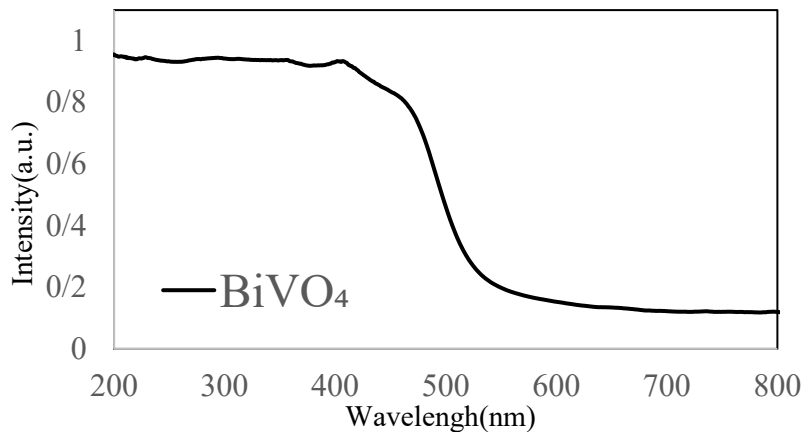
$$\alpha_{hv} = A(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$



شکل ۵. نقشه عنصری فتوکاتالیست BiVO4



شکل ۶. الگوی EDS تهیه شده از فتوکاتالیست BiVO4



شکل ۷. طیف UV-vis DRS فتوکاتالیست‌های سنتز شده

که  $\alpha$  ضریب جذب،  $h\nu$  انرژی فوتون برخوردی،  $A$  ثابت تناسب و  $E_g$  انرژی شکاف باند است. پارامتر  $n$  به مشخصه انتقال<sup>۱</sup> در یک نیمه‌رسانا وابسته است.

### مدل‌سازی و بهینه‌سازی فرآیندها

کاهش غلظت اولیه ترکیبات دی‌نیتروتولوئن و نزدیک شدن دوز فتوکاتالیست به ۰/۷۵ g/L کارایی تجزیه ترکیبات دی‌نیتروتولوئن توسط فرایند فتوکاتالیستی افزایش یافته است. حداکثر کارایی تجزیه ترکیبات دی‌نیتروتولوئن در این فرآیند (۷۶/۲۶٪) در pH برابر ۶/۶۷، زمان واکنش ۱۱۵ min، غلظت اولیه ترکیبات دی‌نیتروتولوئن معادل ۰/۴۴ mg/L و دوز فتوکاتالیست ۰/۵۱ g/L بود. پس از حذف پارامترهای کم‌اهمیت یک مدل کوادراتیک جهت پیش‌بینی رفتار سیستم پیشنهاد شد. معادله درجه دوم چند جمله‌ای<sup>۲</sup> ذیل برای توصیف ارتباط هرکدام از متغیرها با کارایی حذف ترکیبات دی‌نیتروتولوئن توسعه داده شد (معادله ۳). که در این رابطه،  $Y$  کارایی حذف پیش‌بینی شده برای ترکیبات دی‌نیتروتولوئن است.

جدول ۴ مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده کارایی حذف ترکیبات دی‌نیتروتولوئن را در شرایط آزمایشی مختلف نشان می‌دهد. جدول ۵ اطلاعات مربوط به تناسب مدل و همچنین اثر هرکدام از متغیرها بر کارایی حذف فتوکاتالیستی را ارائه می‌کند. مقادیر  $P\text{-Value} < 0/05$  بیانگر متغیرهای با اثر معنی‌دار است.

بر اساس طراحی آزمایش ارائه شده در ابتدا نتایج حذف فتوکاتالیستی ترکیبات دی‌نیتروتولوئن توسط فتوکاتالیست BiVO<sub>4</sub> تحت تابش نور مرئی ارائه شده است. جدول ۴ طرح آزمایش‌ها برای متغیرهای وابسته را به همراه نتایج به‌دست‌آمده برای متغیر پاسخ نشان می‌دهد. نتایج حاصل از این آزمایش‌ها در نرم‌افزار وارد و مدل‌های بهینه پیشنهادی از آن استخراج شد و سپس تناسب این مدل‌ها ارزیابی شده است. توضیحات مربوط به تناسب مدل و همچنین چگونگی استفاده از نتایج جدول ANOVA برای تفسیر مدل ارائه شده است. نتایج بازده حذف به‌صورت اثر هم‌زمان دو متغیر بر روی بازده حذف به شکل نمودارهای ۳ بعدی ارائه شده است. به‌علاوه اینکه نحوه اثر هرکدام از متغیرها (اثر منفی یا مثبت بر روی بازده حذف) در نمودارهای جداگانه آمده است.

بر اساس نتایج به‌دست‌آمده، بازده فرایند فتوکاتالیستی در حذف ترکیبات دی‌نیتروتولوئن با توجه به تغییرات ایجاد شده در شرایط تجربی از ۳۰/۲۸٪ الی ۷۴/۲۰٪ متغیر است. همچنین نمودارهای سه‌بعدی که در شکل ۹ (الف-ه) ارائه شده است اثرات متغیرها و اثرات برهمکنشی آن‌ها در تجزیه ترکیبات دی‌نیتروتولوئن در طی فرایند فتوکاتالیستی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل‌های مذکور مشاهده می‌شود با نزدیک شدن pH به شرایط خنثی، افزایش زمان واکنش،

$$Y(\%) = 65.19 - 0.44A - 3.83B - 3.96C + 7.96D + 0.16AB + 0.15AC - 0.31AD + 1.16BC - 2.33BD - 1.77CD - 19.58A^2 - 2.92B^2 - 2.11C^2 - 1.53D^2 \quad (3)$$

<sup>1</sup> Transition

<sup>2</sup> Quadratic polynomial equation

جدول ۳. ماتریس طرح آزمایش‌های حاصل از طرح مرکب مرکزی و نتایج آزمایش‌های فرآیند فتوکاتالیزتی

شماره آزمایش	متغیرهای مستقل					کارایی حذف %
	pH	غلظت اولیه دی‌نیتروتولون (mg/L)	غلظت $\text{BiVO}_4$ (g/L)	زمان واکنش (min)	مقدار واقعی	
۱	۳	۰/۳	۱	۷۵	۴۳/۸۵۱۷	۴۶/۰۵
۲	۱۱	۰/۷	۱/۵	۱۲۰	۳۷/۴۵۲۴	۳۵/۸۳
۳	۷	۰/۵	۱	۱۲۰	۷۴/۲۰۵۳	۷۱/۶۲
۴	۷	۰/۵	۱	۷۵	۷۰/۷۷۹۵	۶۵/۱۹
۵	۱۱	۰/۳	۰/۵	۱۲۰	۵۷/۵۶	۵۸/۹۹
۶	۳	۰/۷	۰/۵	۳۰	۳۱/۷۶۲۷	۳۰/۷۳
۷	۷	۰/۳	۱	۷۵	۶۸/۰۶۴۹	۶۶/۱۰
۸	۳	۰/۳	۰/۵	۱۲۰	۶۰/۱۶	۶۱/۱۳
۹	۳	۰/۷	۱/۵	۳۰	۳۰/۳۲۴۷	۲۸/۳۷
۱۰	۱۱	۰/۷	۱/۵	۳۰	۳۰/۲۸۴۱	۲۸/۷۳
۱۱	۳	۰/۷	۱/۵	۱۲۰	۳۸/۱۵۵۵	۳۶/۷۱
۱۲	۷	۰/۵	۱	۷۵	۶۹/۳۶۱۱	۶۵/۱۹
۱۳	۳	۰/۳	۰/۵	۳۰	۳۵/۲۸۸۲	۳۶/۳۸
۱۴	۱۱	۰/۳	۱/۵	۱۲۰	۴۵/۰۵۸۶	۴۵/۵۱
۱۵	۷	۰/۵	۰/۵	۷۵	۷۱/۵۵۱۲	۶۷/۰۴
۱۶	۳	۰/۳	۱/۵	۱۲۰	۴۶/۴۷۹۲	۴۷/۰۲
۱۷	۳	۰/۳	۱/۵	۳۰	۳۰/۹۷۴۱	۲۹/۳۶
۱۸	۳	۰/۷	۰/۵	۱۲۰	۴۴/۹۲۶۱	۴۶/۱۶
۱۹	۷	۰/۵	۱	۷۵	۶۷/۲۳۳۵	۶۵/۱۹
۲۰	۱۱	۰/۵	۱	۷۵	۴۲/۹۲۸۳	۴۵/۱۷
۲۱	۷	۰/۵	۱/۵	۷۵	۵۰/۱۶۶۲	۵۹/۱۲
۲۲	۱۱	۰/۷	۰/۵	۱۲۰	۴۳/۶۳۹۴	۴۴/۶۶
۲۳	۷	۰/۵	۱	۷۵	۶۵/۱۰۵۹	۶۵/۱۹
۲۴	۷	۰/۵	۱	۷۵	۶۹/۷۱۵۷	۶۵/۱۹
۲۵	۷	۰/۵	۱	۳۰	۴۸/۶۶۵	۵۵/۶۹
۲۶	۷	۰/۵	۱	۷۵	۶۲/۲۶۹	۶۵/۱۹
۲۷	۱۱	۰/۳	۰/۵	۳۰	۳۴/۶۲۷۲	۳۵/۴۹
۲۸	۷	۰/۷	۱	۷۵	۵۲/۰۲۸۸	۵۸/۴۴
۲۹	۱۱	۰/۷	۰/۵	۳۰	۳۱/۵۴۲۴	۳۰/۴۷
۳۰	۱۱	۰/۳	۱/۵	۳۰	۳۰/۸۵۲۴	۲۹/۰۹

جدول ۴. نتایج ANOVA برای بررسی اثر متغیرها بر کارایی حذف ترکیبات دی‌نیتروتولون توسط فتوکاتالیست BiVO<sub>4</sub> و اثر متقابل متغیرها بر هم

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value
<b>Model</b>	۶۲۰۵/۶۲	۱۴	۴۴۳/۲۶	۲۰/۷۸	< ۰/۰۰۰۱
A-pH	۳/۵۴	۱	۳/۵۴	۰/۱۶۵۷	۰/۶۸۹۷
B-DNT	۲۶۴/۱۰	۱	۲۶۴/۱۰	۱۲/۳۸	۰/۰۰۳۱
C-Catalyst	۲۸۲/۵۱	۱	۲۸۲/۵۱	۱۳/۲۴	۰/۰۰۲۴
D-Time	۱۱۴۱/۰۸	۱	۱۱۴۱/۰۸	۵۳/۴۹	< ۰/۰۰۰۱
AB	۰/۴۰۷۳	۱	۰/۴۰۷۳	۰/۰۱۹۱	۰/۸۹۱۹
AC	۰/۳۸۵۰	۱	۰/۳۸۵۰	۰/۰۱۸۰	۰/۸۹۴۹
AD	۱/۵۴	۱	۱/۵۴	۰/۰۷۲۳	۰/۷۹۱۷
BC	۲۱/۶۶	۱	۲۱/۶۶	۱/۰۲	۰/۳۲۹۶
BD	۸۶/۷۵	۱	۸۶/۷۵	۴/۰۷	۰/۰۶۲۰
CD	۵۰/۲۵	۱	۵۰/۲۵	۲/۳۶	۰/۱۴۵۷
A <sup>2</sup>	۹۹۳/۳۱	۱	۹۹۳/۳۱	۴۶/۵۶	< ۰/۰۰۰۱
B <sup>2</sup>	۲۲/۱۴	۱	۲۲/۱۴	۱/۰۴	۰/۳۲۴۵
C <sup>2</sup>	۱۱/۵۵	۱	۱۱/۵۵	۰/۵۴۱۴	۰/۴۷۳۲
D <sup>2</sup>	۶/۱۱	۱	۶/۱۱	۰/۲۸۶۲	۰/۶۰۰۵
<b>Residual</b>	۳۲۰/۰۱	۱۵	۲۱/۳۳		
Lack of Fit	۲۶۷/۷۶	۱۰	۲۶/۷۸	۲/۵۶	۰/۱۵۵۳
Pure Error	۵۲/۲۵	۵	۱۰/۴۵		
<b>Cor Total</b>	۶۵۲۵/۶۳	۲۹			

R<sup>2</sup> = 0.9510, Adjusted R<sup>2</sup> = 0.9052, Predicted R<sup>2</sup> = 0.8271, Adequate Precision = 13.2420

پاسخ‌های صحیح را پیش‌بینی می‌کند. در نهایت دقت کافی<sup>۴</sup> که نسبت سیگنال به نویز را نشان می‌دهد، نسبت بالای ۴ را کافی می‌داند. در این مطالعه نسبت ۱۳/۲۴۲۰ بیانگر دقت بالای مدل است. مقدار P مربوط به پارامتر فقدان تناسب<sup>۵</sup> که در جدول ۳-۳ ارائه شده است، معنی‌دار نیست. معنی‌دار نبودن فقدان تناسب، بیانگر تناسب کافی مدل است. همچنین نمودار مقادیر پیش‌بینی شده در مقابل مقادیر واقعی (شکل ۸) نشان می‌دهد که همه نقاط نزدیک خط رگرسیون پراکنده شده‌اند که در واقع تأییدکننده تطابق داده‌های پیش‌بینی شده با مقادیر واقعی خود می‌باشند. بر اساس جدول ۵، آزمون ANOVA نشان داد که برای سیستم فتوکاتالیستی، اجزای A، B، C، D، پارامترهای کوادراتیک و اثرات متقابل آن‌ها در

در جدول ۵ مقدار P-value ذکر شده برای مدل کمتر از ۰/۰۰۰۱ است، این نشان می‌دهد که مدل پیشنهادی توسط نرم‌افزار معنی‌دار است. ضریب تعیین<sup>۱</sup> (R<sup>2</sup>) نزدیک به ۱ (۰/۹۵) نشان می‌دهد که مدل رگرسیون پیشنهادی تناسب خوبی دارد. این بدان معنی است که مدل مذکور می‌تواند ۹۵/۱۰٪ تغییرات ایجاد شده در کارایی حذف را نشان دهد. شاخص دیگر جهت بررسی متناسب بودن مدل با داده‌ها، ضریب تعیین تصحیح‌شده<sup>۲</sup> است. نزدیک بودن ضریب تعیین تصحیح‌شده با ضریب تعیین نشان داد که احتمالی برای ورود متغیرهای غیرمؤثر بر کارایی حذف در مدل وجود ندارد. همچنین تفاوت کمتر از ۰/۲ بین ضریب تعیین تصحیح‌شده و ضریب تعیین پیش‌بینی شده<sup>۳</sup> بیانگر این است که مدل

<sup>1</sup> Coefficient of determination

<sup>2</sup> Adjusted R<sup>2</sup>

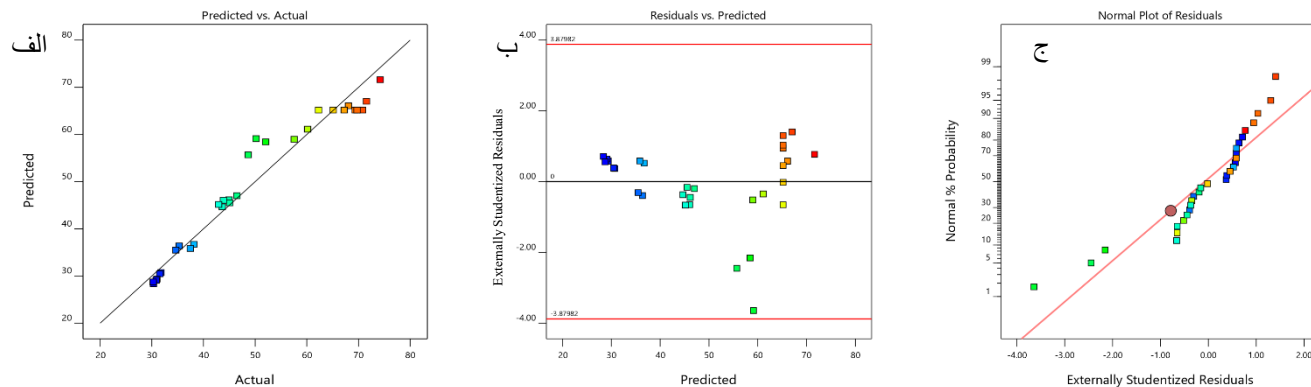
<sup>3</sup> Predicted R<sup>2</sup>

<sup>4</sup> Adequate precision

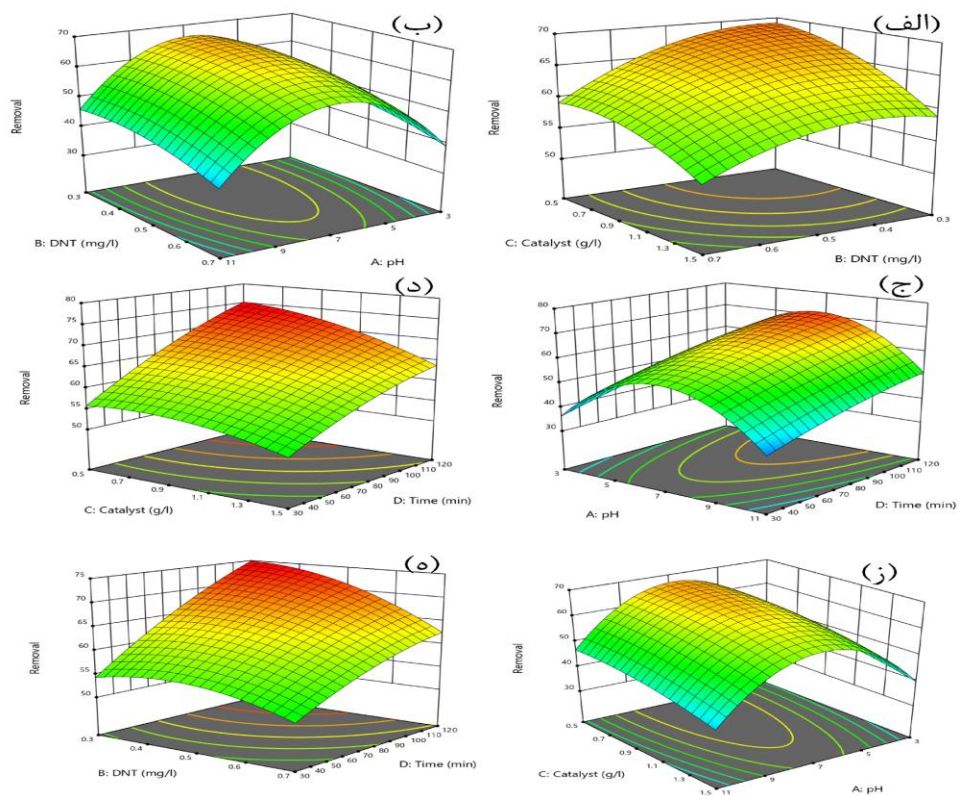
<sup>5</sup> Lack of Fit

مدل معرفی شده دارای اثرات معنی‌داری بر کارایی حذف ترکیبات دی‌نیتروتولوئن می‌باشند.

شکل ۹ (الف-ه) نمودارهای سه‌بعدی مربوط به اثرات متغیرها به صورت هم‌زمان بر کارایی حذف ترکیبات دی‌نیتروتولوئن توسط این فتوکاتالیست را نشان می‌دهند.



شکل ۸. الف) نمودار مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل در مقابل مقادیر واقعی به دست آمده، ب) نمودار مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل در مقابل فاصله از مقادیر واقعی (ج) نمودار نرمال باقیمانده‌ها

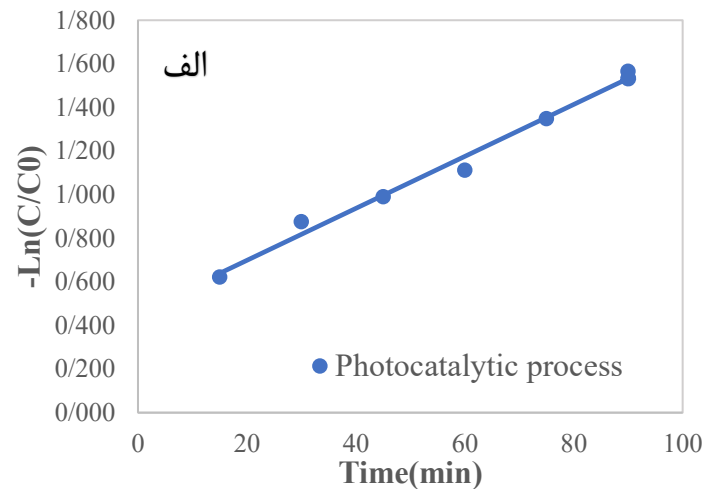
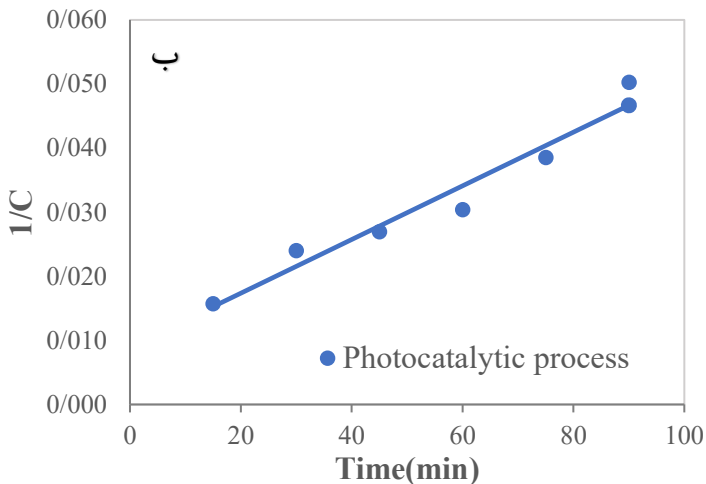


شکل ۹. اثرات هم‌زمان متغیرها بر روی کارایی حذف ترکیبات دی‌نیتروتولوئن در سیستم فتوکاتالیستی  $\text{BiVO}_4$ .

## سینتیک واکنش

بر اساس نتایج مدل انتخاب گردید. اطلاعات مربوط به سینتیک‌ها در شکل ۱۰ ارائه شده است. نتایج نشان داد که سینتیک‌ها از واکنش شبه درجه اول تبعیت بیشتری دارند ( $R^2 > 0.9$ )

تعیین سینتیک واکنش در تجزیه ترکیبات دی‌نیتروتولوئن توسط سیستم فتوکاتالیستی در شرایط بهینه فرایند مورد بررسی قرار گرفت. شرایط بهینه فرایند برای فرایند فتوکاتالیستی (غلظت اولیه ترکیبات دی‌نیتروتولوئن:  $0.44 \text{ mg/L}$ ، دوز فتوکاتالیست:  $0.51 \text{ g/L}$  و  $\text{pH}$  برابر  $6.96$ )



شکل ۱۰. سینتیک واکنش شبه درجه اول (الف) و درجه دوم (ب) برای تجزیه دی‌نیتروتولوئن توسط سیستم فتوکاتالیستی در شرایط بهینه.

دارند، که این امر خلوص فازی و موفقیت در سنتز فتوکاتالیست را تأیید می‌کند (۵۱).

بررسی مورفولوژی سطحی  $\text{BiVO}_4$  با تصاویر FESEM (شکل ۳) نشان داد که فتوکاتالیست دارای ساختاری چندوجهی با وجوه هرمی و سطح نسبتاً صاف است. نتایج آنالیز EDS نیز حضور عناصر بیسموت، وانادیم و اکسیژن را با نسبت‌های وزنی مناسب تأیید کرد. علاوه بر این، طیف بازتاب پخشی فرابنفش-مرئی (DRS) نشان داد که لبه جذب نوری  $\text{BiVO}_4$  در حدود  $517 \text{ nm}$  و انرژی گاف نواری آن حدود  $2.4 \text{ eV}$  است که قابلیت جذب مؤثر نور مرئی و در نتیجه پتانسیل کاربرد آن در فرآیندهای فتوکاتالیستی را نشان می‌دهد. هم‌خوانی نتایج حاصل از آنالیزهای XRD، FESEM، FT-IR، EDS و نقشه عنصری بیانگر سنتز موفق و پایدار فتوکاتالیست  $\text{BiVO}_4$  است.

## پایداری و قابلیت استفاده مجدد فتوکاتالیست $\text{BiVO}_4$

فعالیت  $\text{BiVO}_4$  پس از عبور از سه چرخه واکنش کاهش یافته و در طی سه چرخه بررسی شده، راندمان حذف به تدریج از ۷۸ درصد به ۷۵ درصد و ۷۳ درصد رسید.

## بحث

### مشخصه‌های کاتالیست‌های سنتز شده

الگوهای XRD فتوکاتالیست سنتز شده (شکل ۴) اطلاعات ارزشمندی در خصوص ماهیت فازی و ساختار کریستالی آن ارائه می‌دهند. مشاهده پیک‌های تیز و مشخص در الگوی XRD بیانگر تشکیل مناسب ساختار کریستالی است. کلیه پیک‌های شناسایی شده با فاز مونوکلینیک  $\text{BiVO}_4$  مطابق با کارت استاندارد JCPDS card No.14-0688 تطابق کامل

## مدل سازی فرایند تجزیه فتوکاتالیستی

خنثی در تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات دی نیتروتولون شده باشد. علاوه بر این، در شرایط قلیایی ممکن است بار سطحی آلاینده منفی شده و از آنجایی که سطح کاتالیزور در pH بالاتر دارای بار منفی بود، دافعه الکترواستاتیکی بین سطح کاتالیزور و آلاینده با بار منفی باعث محدود شدن واکنش گردیده است؛ که با مطالعات Tran و همکاران (۲۰۱۷) و انصاری و همکاران (۲۰۱۸) مطابقت دارد (۹۰ و ۸۶). مطالعات دیگری نیز گزارش کرده‌اند که بیشترین کارایی فرایند فتوکاتالیستی با  $\text{BiVO}_4$  در pH خنثی اتفاق می‌افتد (۹۵، ۹۶).

### تأثیر غلظت ترکیبات دی نیتروتولون در فرایند تجزیه فتوکاتالیستی

یکی دیگر از پارامترهای تأثیرگذار بر میزان تجزیه ترکیبات دی نیتروتولون توسط فتوکاتالیست  $\text{BiVO}_4$ ، غلظت‌های اولیه ترکیبات دی نیتروتولون است. بر این اساس غلظت‌های آلاینده در محدوده ۰/۷-۰/۳ mg/L مورد بررسی قرار گرفت. نتایج شکل ۹ نشان داد که کارایی فرایند دارای همبستگی معکوس با غلظت آلاینده است، به طوری که با افزایش غلظت اولیه ترکیبات دی نیتروتولون کارایی تجزیه کاهش می‌یابد. نتایج سایر مطالعات انجام شده نیز نشان داده است که در فرایند فتوکاتالیستی در شرایط ثابت از نظر دوز فتوکاتالیست  $\text{BiVO}_4$ ، زمان واکنش و pH زمانی که غلظت اولیه آلاینده افزایش می‌یابد، کارایی تجزیه آن کاهش یافته است. این گونه قابل تفسیر است که با ثابت بودن زمان ماند و مقدار فتوکاتالیست  $\text{BiVO}_4$  که عامل اصلی تولیدکننده رادیکال هیدروکسیل در فرایند می‌باشند، مقدار مشخص و ثابتی رادیکال هیدروکسیل در محیط تولید می‌گردد که می‌تواند مقدار مشخصی از مولکول‌های آلاینده را حذف نماید. در غلظت‌های پایین آلاینده، رادیکال‌های هیدروکسیل به راحتی قادرند درصد بالایی از آلاینده موجود در محفظه واکنش را حذف نمایند، اما با افزایش غلظت آلاینده مقدار یون‌های هیدروکسیل تولیدی برای تخریب کامل ترکیبات دی نیتروتولون و ترکیبات واسطه حاصل از تجزیه آن کافی نیست (۹۷).

نتایج مدل سازی آماری بر پایه روش سطح پاسخ (RSM) نشان داد که مدل درجه دوم (Quadratic) مناسب‌ترین مدل برای توصیف فرایند تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات دی نیتروتولون است. مقادیر بالای ضریب تعیین ( $R^2=0/95$ ) و  $R^2$  تعدیل شده (۰/۹۱) بیانگر همبستگی مناسب بین مقادیر پیش‌بینی شده و داده‌های تجربی است. نزدیکی این دو شاخص نشان‌دهنده کفایت مدل و عدم بیش‌برازش داده‌ها می‌باشد (۹۲). تحلیل واریانس (ANOVA) نشان داد که مدل در سطح اطمینان ۹۵٪ از نظر آماری معنی‌دار است ( $P\text{-value} < 0/05$ ) و ضرایب غیرمعنی‌دار از معادله حذف شده‌اند. بررسی نرمال بودن داده‌ها و یکنواختی واریانس باقیمانده‌ها نیز صحت مفروضات آماری مدل را تأیید کرد. بر اساس نتایج، هر چهار پارامتر شامل غلظت اولیه دی نیتروتولون، دوز فتوکاتالیست  $\text{BiVO}_4$ ، pH و زمان واکنش تأثیر معنی‌داری بر کارایی فرایند داشتند که بیشترین اثر مربوط به غلظت آلاینده و کمترین اثر مربوط به زمان واکنش بود.

### تأثیر pH در فرایند تجزیه فتوکاتالیستی

یکی از مهم‌ترین پارامترهای تأثیرگذار بر فرایند فتوکاتالیستی pH است. تأثیر pH در کارایی فتوکاتالیست‌ها از طریق اثرگذاری آن بر روی میزان تولید گونه‌های فعال شیمیایی در سطح فتوکاتالیست است (۹۴). همانطور که در شکل ۹ نشان داده شده است، تغییرات pH اولیه می‌تواند موجب افزایش کارایی تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات دی نیتروتولون شده و موجب بهبود کارایی تصفیه شود. برای تعیین تأثیر pH، میزان pHهای مختلف از ۳ تا ۱۱ برای تجزیه ترکیبات دی نیتروتولون توسط فرایند فتوکاتالیستی ( $\text{BiVO}_4$ ) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که با افزایش pH نمونه از ۳ به ۱۱ کارایی تجزیه ترکیبات دی نیتروتولون در ابتدا بهبود یافته و سپس کاهش می‌یابد، در حالی که pH اولیه ۷ منجر به حداکثر کارایی حذف (۷۵/۹۳٪) شده است. بر اساس آنچه مطالعات قبلی بیان کرده‌اند، می‌توان اظهار کرد که حضور مقادیر بالای رادیکال‌های هیدروکسیل روی سطح فتوکاتالیست ممکن است باعث عملکرد بالاتر  $\text{BiVO}_4$  در pH

## مقایسه فرآیندهای مختلف و مطالعات دیگر

در این مطالعه تحت تابش نور مرئی به تنهایی هیچ تغییری در غلظت ترکیبات دی‌نیتروتولوئن رخ نداده است. از طرفی فرآیند فتوکاتالیستی با حضور BiVO<sub>4</sub> در زمان واکنش کمتر از ۳۰ دقیقه کارایی پایینی داشت. در این مطالعه، حذف ۸۷/۳۱٪ از آلاینده مقاوم ۲،۴-دی‌نیتروتولوئن تحت تابش نور مرئی و در شرایط بهینه (دوز ۰/۵۱ g/L، زمان واکنش ۱۰۵ دقیقه و pH≈۶/۷) به دست آمد که بیانگر کارایی قابل قبول BiVO<sub>4</sub> خالص در تخریب ترکیبات نیتروآروماتیک پیچیده است. در مقایسه با نتایج مطالعات مشابه که جدول شماره ۴ آورده شده است، این میزان حذف با نتایج گزارش شده برای BiVO<sub>4</sub> خالص در حذف سایر آلاینده‌های آلی هم‌خوانی دارد و اگرچه در برخی مطالعات، استفاده از کامپوزیت‌ها و هتروساختارهای اصلاح‌شده BiVO<sub>4</sub> (نظیر BiVO<sub>4</sub>/rGO یا BiVO<sub>4</sub>/BiOBr) منجر به بازده‌های بالاتر، به‌ویژه در حذف آلاینده اصلی و افزایش معدنی‌سازی شده است، اما باید توجه داشت که این مطالعات عمدتاً بر آلاینده‌های ساده‌تری مانند رنگ‌های آلی یا آنتی‌بیوتیک‌ها متمرکز بوده‌اند. در مقابل، دستیابی به حذف بیش از ۸۷٪ برای ۲،۴-دی‌نیتروتولوئن در این پژوهش، در کنار کاهش ۳۹/۴٪ COD و ۲۷/۵٪ TOC، نشان‌دهنده توان بالقوه BiVO<sub>4</sub> در تصفیه آلاینده‌های پایدار و مقاوم آلی است و بیان می‌کند که بدون اعمال اصلاحات ساختاری پیچیده نیز می‌توان به عملکرد رقابتی دست یافت، هرچند بهبود معدنی‌سازی کامل می‌تواند از طریق توسعه کاتالیست‌های اصلاح‌شده در مطالعات آینده دنبال شود.

## تأثیر دوز فتوکاتالیست BiVO<sub>4</sub> در فرایند تجزیه

### فتوکاتالیستی

یکی دیگر از پارامترهای مؤثر در فرایند دوز فتوکاتالیست BiVO<sub>4</sub> می‌باشد. برای تعیین تأثیر دوز فتوکاتالیست، میزان غلظت‌های مختلف BiVO<sub>4</sub> در محدوده ۰/۵-۱/۵ g/L برای تجزیه ترکیبات دی‌نیتروتولوئن توسط فرایند فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به یافته‌های ارائه شده در شکل ۹، افزایش دوز BiVO<sub>4</sub> منجر به افزایش قابل توجه کارایی حذف ترکیبات دی‌نیتروتولوئن شد. همان‌طور که در شکل ۹ نشان داده شده است، کارایی حذف ترکیبات دی‌نیتروتولوئن در حضور ۰/۵ g/L کاتالیست ۶۸/۴۷٪ بوده است و افزایش دوز فتوکاتالیست تا ۰/۷۵ g/L حذف ترکیبات دی‌نیتروتولوئن را بهبود بخشید. با این حال، دوزهای بالاتر کاتالیست بر عملکرد سیستم فتوکاتالیستی تأثیر منفی گذاشت. بنابراین می‌توان بیان کرد که افزایش دوز فتوکاتالیست تا یک مقدار خاص منجر به افزایش تشکیل رادیکال‌های هیدروکسیل و افزایش سطح فعال فتوکاتالیست برای فرآیند تجزیه فتوکاتالیستی می‌شود. با افزایش مقادیر فتوکاتالیست BiVO<sub>4</sub> در محلول، تجمع غلظت بالای فتوکاتالیست‌ها منجر به کدورت و پراکندگی نوری بیشتر شده که به نوبه خود جذب نور و جایگاه‌های فعال روی سطح برای تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را کاهش داده است.

### تأثیر زمان واکنش در فرایند تجزیه فتوکاتالیستی

تغییرات زمان واکنش یکی از پارامترهای تأثیرگذار بر میزان تجزیه فتوکاتالیستی ترکیبات دی‌نیتروتولوئن است. لذا برای این منظور، زمان واکنش در محدوده ۳۰-۱۲۰ min جهت تجزیه ترکیبات دی‌نیتروتولوئن با فرایند فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج ارائه شده در شکل ۹ نشان داد که زمان واکنش با کارایی تجزیه ترکیبات دی‌نیتروتولوئن رابطه مستقیمی دارد به طوری که با افزایش زمان واکنش، کارایی تجزیه ترکیبات دی‌نیتروتولوئن نیز افزایش پیدا کرد. افزایش کارایی حذف با افزایش زمان ماند می‌تواند به علت افزایش تولید و حضور رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل باشد (۹۸).

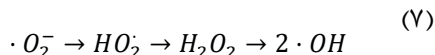
جدول ۴. خلاصه ای بر استفاده از  $\text{BiVO}_4$  و مشتقات آن در مطالعات دیگر

منبع / نوع کاتالیست	آلاینده	روشنایی	بازده حذف (%)	توضیحات
$\text{BiVO}_4$ @diatomite (ترکیب با Diatomite)	Methoxychlor	مرئی	تا ۹۴.۳٪	بازده بسیار بالا در حذف آلاینده مورد مطالعه؛ بازده بهتری نسبت به $\text{BiVO}_4$ خالص دارد ۸۵.۸٪ بهبود چشمگیر با افزودن rGO؛ نشان می‌دهد
$\text{BiVO}_4$ / rGO (کامپوزیت گرافن)	Methylene blue (MB)	مرئی	~۶۰٪ $\text{BiVO}_4$ ، کامپوزیت: ~۹۵٪	اصلاح سطح/هترژوژن‌ها می‌تواند بازده را افزایش دهد
ACB- $\text{BiVO}_4$ (هترژوژن با بیوجار)	RhB, TC	مرئی	~۸۴.۵٪ برای RhB	کامپوزیت‌ها عملکرد بهتری نسبت به $\text{BiVO}_4$ خالص نشان می‌دهند
$\text{BiVO}_4/\text{BiOBr}$ (کامپوزیت)	Tetracycline	مرئی	~۹۰.۴٪ برای آلاینده اصلی	در این مطالعه کارایی خوبی نیز گزارش شده است.

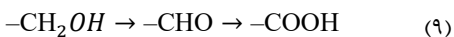
### بررسی تجزیه COD و TOC و میزان معدنی سازی

نتایج حاصل از شرایط بهینه فرآیند نشان داد که اگرچه راندمان حذف ترکیبات دی‌نیترو تولوئن به مقدار قابل توجهی (۸۷/۳۱٪) افزایش یافته است، اما کاهش COD و TOC به ترتیب به ۳۹/۴٪ و ۲۷/۵٪ محدود شده است. این اختلاف معنادار بیانگر آن است که فرآیند فتوکاتالیستی مبتنی بر  $\text{BiVO}_4$  عمدتاً منجر به تجزیه ساختاری آلاینده مادر و تبدیل آن به ترکیبات آلی حدواسط شده و تنها بخشی از کربن آلی موجود به‌طور کامل معدنی شده است. لذا واکنش فتوکاتالیستی سبب حذف مؤثر آلاینده اولیه از محیط واکنش می‌گردند، اما هم‌زمان منجر به تشکیل ترکیبات حدواسطی می‌شوند که علی‌رغم قطبیت بالاتر و سمیت کمتر، همچنان دارای پیوندهای پایدار کربن-کربن بوده و سهم قابل توجهی

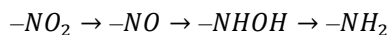
در مقادیر COD و TOC باقی‌مانده دارند. از سوی دیگر، ماهیت نیمه‌رسانای  $\text{BiVO}_4$  و فعالیت آن در ناحیه نور مرئی، بیشتر مسیرهای اکسیداسیون انتخابی را تسهیل می‌کند و توانایی آن در شکستن کامل حلقه‌های آروماتیک نیترودار و دستیابی به معدنی‌سازی عمیق، به‌ویژه در بازه زمانی واکنش ۱۰۵ دقیقه، محدود است. در نتیجه، فرآیند غالب در شرایط بهینه مورد بررسی، مرحله تخریب مولکولی آلاینده بوده و فرآیند معدنی‌سازی کامل تنها به‌طور جزئی رخ داده است؛ بنابراین، اختلاف مشاهده شده بین راندمان حذف دی‌نیترو تولوئن و کاهش COD و TOC نشان می‌دهد که اگرچه فرآیند فتوکاتالیستی  $\text{BiVO}_4$  برای حذف مؤثر ترکیبات دی‌نیترو تولوئن از نظر ساختاری کارآمد است، اما برای دستیابی به معدنی‌سازی کامل‌تر، بهینه‌سازی بیشتر شرایط



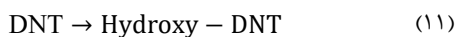
(۲) مسیرهای اصلی تجزیه ۲،۴-دی‌نیتروتولون یکی از مسیرهای اولیه و محتمل این است که رادیکال هیدروکسیل ( $\text{OH}\cdot$ ) منجر به اکسیداسیون گروه متیل ( $\text{CH}_3$ ) به گروه کربوکسیلیک اسید ( $\text{COOH}$ ) می‌شود (روابط ۸ و ۹). این فرآیند باعث تشکیل ۲ و ۴-دی‌نیتروبنزوئیک اسید، افزایش قطبیت و تسهیل شکستن حلقه آروماتیک می‌شود.



مسیر دیگر کاهش/تبدیل گروه‌های نیترو ( $-\text{NO}_2$ ) است. در واقع توسط الکترون‌های نوار رسانش، گروه‌های نیترو کاهش یافته و مشتقات آمینو-نیتروتولون تشکیل می‌شود. این ترکیبات معمولاً ناپایدار بوده و سریعاً اکسید می‌شوند (رابطه ۱۰).



از طرفی در مسیر واکنش دیگر هیدروکسیلاسیون حلقه آروماتیک رخ می‌دهد. اتصال رادیکال  $\text{OH}\cdot$  به حلقه بنزنی و تشکیل مشتق فنلی که مستعد شکستن پیوندهای C-C است (رابطه ۱۱)، باعث افزایش ناپایداری حلقه آروماتیک می‌گردد.



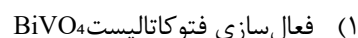
شکستن حلقه آروماتیک (Ring Opening) مسیر دیگری را در این واکنش نشان می‌دهد. با شکستن حلقه آروماتیک و پس از چند مرحله اکسیداسیون اسیدهای آلیفاتیک کوچک تر (اسید مالئیک، اسید فوماریک، اسید اگزالیک، اسید استیک) تشکیل می‌شوند.

(۳) مسیر نهایی معدنی‌شدن (Mineralization)

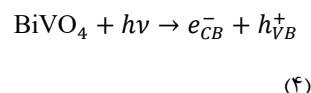
عملیاتی، افزایش زمان واکنش، یا تلفیق این فرآیند با سایر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و یا استفاده از کوکاتالیست‌ها می‌تواند ضروری باشد.

### مسیر تجزیه احتمالی ۲،۴-دی‌نیتروتولون

تجزیه فتوکاتالیستی ۲،۴-دی‌نیتروتولون توسط  $\text{BiVO}_4$  عمدتاً از طریق مسیرهای اکسایشی-کاهش‌ی القاشده با نور مرئی انجام می‌شود. در ادامه، مکانیسم فعال‌سازی، گونه‌های فعال، و مسیرهای احتمالی تجزیه به صورت مرحله‌به‌مرحله توضیح داده می‌شود.



فتوکاتالیست  $\text{BiVO}_4$  یک نیمه‌رسانای فعال در نور مرئی است. لذا فرآیند اولیه تولید جفت الکترون-حفره با تابش نور مرئی رخ می‌دهد (رابطه ۴):

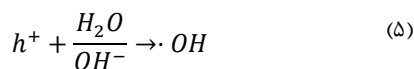


حفره‌ها ( $h^+$ ) اکسیدکننده‌های قوی

الکترونها: ( $e^-$ ) عامل کاهش

تشکیل گونه‌های فعال (ROS)

الکترون‌ها ( $e^-$ ) و حفره‌ها ( $h^+$ ) منجر به تولید گونه‌های فعال می‌شوند. همانطور که در رابطه X نشان داده شده است، اکسیداسیون آب و یون هیدروکسیل و تشکیل رادیکال هیدروکسیل توسط  $h^+$  اتفاق می‌افتد (رابطه ۵). همچنین کاهش اکسیژن محلول و تشکیل رادیکال سوپراکسید توسط الکترون‌ها طبق رابطه X رخ می‌دهد (رابطه ۶). رادیکال سوپراکسید بسیار فعال بوده و می‌تواند طبق رابطه X باعث تشکیل رادیکال هیدروپروکسیل و در نهایت تولید پراکسید هیدروژن شوند (رابطه ۷). رادیکال هیدروکسیل ( $\text{OH}\cdot$ ) مهم‌ترین عامل تخریب حلقه آروماتیک است.



پتانسیل بالای فتوکاتالیست  $\text{BiVO}_4$  فعال در نور مرئی برای حذف آلاینده‌های آلی پایدار از محیط‌های آبی و افزایش تجزیه‌پذیری بیولوژیکی پساب است و می‌تواند بینش جدیدی در مورد استفاده از فتوکاتالیست‌های فعال تحت تابش نور مرئی در حذف آلاینده‌های آلی از محیط‌های آبی ارائه دهد.

### پیشنهادات

بر اساس نتایج و بحث ارائه شده در این مطالعه پیرامون فرایند فتوکاتالیستی در حذف ترکیبات دی‌نیتروتولون و حصول نتایج مطلوب این فرایند در حذف این آلاینده موارد زیر پیشنهاد می‌گردد:

- با توجه به ویژگی‌های  $\text{BiVO}_4$ ، پیشنهاد می‌شود فتوکاتالیست چندجزئی بر پایه آن سنتز شده و خواص فتوکاتالیستی آن‌ها تحت نور مرئی بررسی گردد.
- جهت جداسازی بهتر و جلوگیری از فرار فتوکاتالیست پیشنهاد می‌شود از روش‌هایی نظیر نشان دادن فتوکاتالیست بر روی بسترهای آکنده استفاده گردد.
- پیشنهاد می‌گردد عملکرد حذف ترکیبات دی‌نیتروتولون توسط این فرآیند در هنگام حضور سایر ترکیبات آلاینده نیز بررسی گردد.

### ملاحظات اخلاقی

نویسندگان در انجام و ثبت یافته‌های این پژوهش مبنای اخلاقی در گردآوری و تحلیل و نهایی سازی آنها کلیه موارد اخلاقی را رعایت نموده و همچنین این پژوهش از وزارت متبوع و کارگروه مربوطه کد اخلاق طرح IR.UMSHA.REC.1397.276 دریافت نموده‌اند.

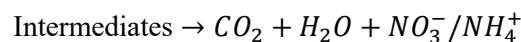
### کد اخلاق

IR.UMSHA.REC.1397.276

### تضاد منافع

نویسندگان هیچگونه تضاد منافع در انتشار این یافته‌ها ندارند.

در نهایت در شرایط بهینه تمام واسطه‌ها نهایتاً به دی‌اکسید کربن ( $\text{CO}_2$ ) و آب ( $\text{H}_2\text{O}$ ) تبدیل می‌شوند (رابطه ۱۲).



(۱۲)

این مسیرها نشان می‌دهند که تجزیه ۲،۴-DNT فرآیندی پیچیده است که شامل هیدروکسیلاسیون، اکسیداسیون، کاهش و در نهایت شکستن حلقه آروماتیک می‌باشد.

### نتیجه‌گیری

در مطالعه حاضر، کارایی فتوکاتالیست نور مرئی  $\text{BiVO}_4$  سنتز شده در فرآیند فتوکاتالیستی و همچنین کارایی آن برای تجزیه کارآمد ترکیبات دی‌نیتروتولون ارزیابی شد. نتایج آنالیزهای XRD، DRS، FESEM، EDX و عنصرشناسی، سنتز رضایت‌بخش  $\text{BiVO}_4$  را تأیید کرد. فرآیند فتوکاتالیستی، کارایی قابل قبولی را در تجزیه آلاینده ارائه داد. با این وجود نتایج نشان داد که معدنی سازی کامل آلاینده‌ها در این فرآیند رخ نداده است. بر اساس RSM-CCD، یک مدل درجه دوم با  $R^2$  بیشتر از ۰،۹۹ برای پیش‌بینی بازده تجزیه ترکیبات دی‌نیتروتولون به دست آمد. بر این اساس، شرایط بهینه فرآیند فتوکاتالیستی برای حذف  $0.44 \text{ mg/L}$  از ترکیبات دی‌نیتروتولون، برای دوز  $\text{BiVO}_4$ ، زمان واکنش و pH به ترتیب  $0.51 \text{ g/L}$ ،  $6.63$  و  $10.5$  بود. تحت این شرایط، کارایی حذف ترکیبات دی‌نیتروتولون، COD و TOC توسط فرآیند کاتالیستی به ترتیب  $87.31\%$ ،  $39.4\%$  و  $27.5\%$  بود. با در نظر گرفتن این تفاوت قابل توجه، برای دستیابی به معدنی‌سازی کامل‌تر، بهینه‌سازی بیشتر شرایط عملیاتی و تلفیق این فرآیند با سایر فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته و یا استفاده از کوکاتالیست‌ها می‌تواند کاربردی باشد. تحت تابش نور مرئی به تنهایی هیچ تغییری در غلظت ترکیبات دی‌نیتروتولون رخ نداده است. از طرفی فرآیند فتوکاتالیستی با حضور  $\text{BiVO}_4$  در زمان واکنش کمتر از ۳۰ دقیقه کارایی پایینی داشت. نتایج نشان داد که این فرآیند تجزیه‌پذیری بیولوژیکی پساب را افزایش داد. به‌طور کلی، نتایج این مطالعه بیانگر

## حمایت مالی

پژوهش حاضر با کد طرح ۹۷۰۵۱۶۲۷۸۲ مورد حمایت دانشگاه علوم پزشکی همدان قرار گرفته است.

## سهم نویسندگان

عبدالمطلب صیدمحمدی: مدیریت پروژه، ویرایش مقاله، اعتبارسنجی، بازبینی و تأیید مقاله.  
یاسر وزیری: داده‌برداری، آزمایش‌ها، تحلیل نتایج، نگارش و ویرایش مقاله.  
همه نویسندگان نسخه نهایی را مطالعه و تأیید کردند.

## References:

1. Fu F, Dionysiou DD, Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *Journal of hazardous materials*. 2014;267:194-205.
2. Qu X, Alvarez PJ, Li Q. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water research*. 2013;47(12):3931-46.
3. Hajj-Mohamad M, Aboufadel K, Darwano H, Madoux-Humery A-S, Guérineau H, Sauvé S, et al. Wastewater micropollutants as tracers of sewage contamination: analysis of combined sewer overflow and stream sediments. *Environmental Science: Processes & Impacts*. 2014;16(10):2442-50.
4. Xu P, Zeng GM, Huang DL, Feng CL, Hu S, Zhao MH, et al. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. *Science of the Total Environment*. 2012;424:1-10.
5. U.S. Environmental Protection Agency. *Technical Fact Sheet – Dinitrotoluene (DNT)*. Office of Land and Emergency Management (5106P), EPA 505-F-17-010; November 2017. Available from: [https://19january2021snapshot.epa.gov/sites/stat-ic/files/2017-10/documents/emerging\\_contaminant\\_dinitrotoluene\\_dnt.pdf](https://19january2021snapshot.epa.gov/sites/stat-ic/files/2017-10/documents/emerging_contaminant_dinitrotoluene_dnt.pdf) US EPA
6. Letzel S, Göen T, Bader M, Angerer J, Kraus T. Exposure to nitroaromatic explosives and health effects during disposal of military waste. *Occupational and environmental medicine*. 2003;60(7):483-8.
7. EPA U. Toxic and Priority Pollutants Under the Clean Water Act. US EPA Available online: <https://www.epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-under-the-clean-water-act>
8. Tiwari J, Tarale P, Sivanesan S, Bafana A. Environmental persistence, hazard, and mitigation challenges of nitroaromatic compounds. *Environmental Science and Pollution Research*. 2019;26(28):28650-67.
9. Ju K-S, Parales RE. Nitroaromatic compounds, from synthesis to biodegradation. *Microbiology and molecular biology reviews*. 2010;74(2):250-72.
10. Paden NE, Smith EE, Kendall RJ. Acute toxicity of 2, 4, 6-trinitrotoluene, 2, 4-dinitrotoluene, and 2, 6-dinitrotoluene in the adult bullfrog (*Lithobates catesbeiana*). *Bulletin of environmental contamination and toxicology*. 2008;80(6):487-91.
11. US Environmental Protection Agency. *Drinking Water Health Advisory for 2,4-Dinitrotoluene and 2,6-Dinitrotoluene*. Washington (DC): EPA; 2010.
12. Zhang WH, Deng YD, Chen ZF, Zuo ZH, Tian YS, Xu J, Wang B, Wang LJ, Han HJ, Li ZJ, Wang Y. Metabolic engineering of *Escherichia coli* for 2, 4-dinitrotoluene degradation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2023 Sep 1;262:115287.
13. Reddy GKK, Sarvajith M, Nancharaiyah Y, Venugopalan V. 2, 4-Dinitrotoluene removal in aerobic granular biomass sequencing batch reactors. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 2017;119:56-65.
14. Spangord RJ, Spain J, Nishino S, Mortelmans K. Biodegradation of 2, 4-dinitrotoluene by a *Pseudomonas* sp. *Applied and Environmental Microbiology*. 1991;57(11):3200-5.

15. Han S, Mukherji ST, Rice A, Hughes JB. Determination of 2, 4-and 2, 6-dinitrotoluene biodegradation limits. *Chemosphere*. 2011;85(5):848-53.
16. Liu Y, Liu L, Wang Y. A critical review on removal of gaseous pollutants using sulfate radical-based advanced oxidation technologies. *Environmental Science & Technology*. 2021 Jun 30;55(14):9691-710.
17. Mao M, Chen F, Zheng C, Ning J, Zhong Y, Hu Y. Facile synthesis of porous Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BiVO<sub>4</sub> pn heterojunction composite microrods with highly efficient photocatalytic degradation of phenol. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;688:1080-7.
18. Wang Y, Long Y, Zhang D. Novel bifunctional V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/BiVO<sub>4</sub> nanocomposite materials with enhanced antibacterial activity. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2016;68:387-95.
19. Malathi A, Vasanthakumar V, Arunachalam P, Madhavan J, Ghanem MA. A low cost additive-free facile synthesis of BiFeWO<sub>6</sub>/BiVO<sub>4</sub> nanocomposite with enhanced visible-light induced photocatalytic activity. *Journal of colloid and interface science*. 2017;506:553-63.
20. Chen L, Meng D, Wu X, Wang A, Wang J, Yu M, et al. Enhanced visible light photocatalytic performances of self-assembled hierarchically structured BiVO<sub>4</sub>/Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> heterojunction composites with different morphologies. *RSC Advances*. 2016;6(57):52300-9.
21. Fan T, Chen C, Tang Z. Hydrothermal synthesis of novel BiFeO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> heterojunctions with enhanced photocatalytic activities under visible light irradiation. *RSC advances*. 2016;6(12):9994-10000.
22. Pálmai M, Zahran EM, Angaramo S, Bálint S, Pászti Z, Knecht MR, et al. Pd-decorated m-BiVO<sub>4</sub>/BiOBr ternary composite with dual heterojunction for enhanced photocatalytic activity. *Journal of Materials Chemistry A*. 2017;5(2):529-34.
23. Nguyen TD, Nguyen V-H, Nanda S, Vo D-VN, Nguyen VH, Van Tran T, et al. BiVO<sub>4</sub> photocatalysis design and applications to oxygen production and degradation of organic compounds: a review. *Environmental Chemistry Letters*. 2020;18(6):1779-801.
24. Pingmuang K, Chen J, Kangwansupamonkon W, Wallace GG, Phanichphant S, Nattestad A. Composite photocatalysts containing BiVO<sub>4</sub> for degradation of cationic dyes. *Scientific reports*. 2017;7(1):1-11.
25. Lakhera SK, Hafeez HY, Venkataramana R, Veluswamy P, Choi H, Neppolian B. Design of a highly efficient ternary AgI/rGO/BiVO<sub>4</sub> nanocomposite and its direct solar light induced photocatalytic activity. *Applied Surface Science*. 2019;487:1289-300.
26. Wu Z, Sun X, Guo X, Ding Y, Ou Y, Yang H, et al. Development of a rGO-BiVO<sub>4</sub> heterojunction humidity sensor with boosted performance. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2021;13(23):27188-99.
27. Rao PM, Cai L, Liu C, Cho IS, Lee CH, Weisse JM, et al. Simultaneously efficient light absorption and charge separation in WO<sub>3</sub>/BiVO<sub>4</sub> core/shell nanowire photoanode for photoelectrochemical water oxidation. *Nano letters*. 2014;14(2):1099-105.
28. Jo WJ, Jang JW, Kong KJ, Kang HJ, Kim JY, Jun H, et al. Phosphate doping into monoclinic BiVO<sub>4</sub> for enhanced photoelectrochemical water oxidation activity. *Angewandte Chemie*. 2012;124(13):3201-5.
29. Zhang LL, Xiong Z, Zhao X. Pillaring chemically exfoliated graphene oxide with carbon nanotubes for photocatalytic degradation of dyes under visible light irradiation. *Acs Nano*. 2010;4(11):7030-6.
30. Rahmani AR, Salari M, Shabanloo A, Shabanloo N, Bajalan S, Vaziri Y. Sono-catalytic activation of persulfate by nZVI-reduced graphene oxide for degradation of nonylphenol in aqueous solution: process optimization, synergistic effect and degradation pathway. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020;8(5):104202.
31. Regmi C, Kshetri YK, Kim T-H, Pandey RP, Lee SW. Visible-light-induced Fe-doped BiVO<sub>4</sub> photocatalyst for contaminated water treatment. *Molecular Catalysis*. 2017;432:220-31.
32. Guo X, Liu Y, Yang Y, Mu Z, Wang Y, Zhang S, et al. Effective visible-light excited charge separation in all-solid-state Ag bridged BiVO<sub>4</sub>/ZnIn<sub>2</sub>S<sub>4</sub> core-shell structure Z-scheme nanocomposites for boosting photocatalytic

- organics degradation. *Journal of Alloys and Compounds*. 2021;887:161389.
33. Feng J, Liu R, Chen P, Yuan S, Zhao D, Zhang J, et al. Degradation of aqueous 3, 4-dichloroaniline by a novel dielectric barrier discharge plasma reactor. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015;22(6):4447-59.
34. Wu J, Xiong Q, Liang J, He Q, Yang D, Deng R, et al. Degradation of benzotriazole by DBD plasma and peroxymonosulfate: Mechanism, degradation pathway and potential toxicity. *Chemical Engineering Journal*. 2020;384:123300.
35. Zheng K, Sun Y, Gong S, Jiang G, Zheng X, Yu Z. Degradation of sulfamethoxazole in aqueous solution by dielectric barrier discharge plasma combined with Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>-rMoS<sub>2</sub> nanocomposite: mechanism and degradation pathway. *Chemosphere*. 2019;222:872-83.
36. Cheng J, Wang D, Wang B, Ning H, Zhang Y, Li Y, et al. Plasma-catalytic degradation of ciprofloxacin in aqueous solution over different MnO<sub>2</sub> nanocrystals in a dielectric barrier discharge system. *Chemosphere*. 2020;253:126595.
37. Hu X, Wang B. Removal of pefloxacin from wastewater by dielectric barrier discharge plasma: Mechanism and degradation pathways. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(4):105720.
38. Joshi RP, Thagard SM. Streamer-like electrical discharges in water: Part II. Environmental applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2013;33(1):17-49.
39. Feng J, Jiang L, Zhu D, Su K, Zhao D, Zhang J, et al. Dielectric barrier discharge plasma induced degradation of aqueous atrazine. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016;23(9):9204-14.
40. Moreau M, Orange N, Feuilloley M. Non-thermal plasma technologies: new tools for bio-decontamination. *Biotechnology advances*. 2008;26(6):610-7.
41. Aziz KHH, Miessner H, Mahyar A, Mueller S, Kalass D, Moeller D, et al. Removal of dichloroacetic acid from aqueous solution using non-thermal plasma generated by dielectric barrier discharge and nano-pulse corona discharge. *Separation and Purification Technology*. 2019;216:51-7.
42. Locke B, Sato M, Sunka P, Hoffmann M, Chang J-S. Electrohydraulic discharge and nonthermal plasma for water treatment. *Industrial & engineering chemistry research*. 2006;45(3):882-905.
43. Reddy PMK, Mahammadunnisa S, Subrahmanyam C. Catalytic non-thermal plasma reactor for mineralization of endosulfan in aqueous medium: A green approach for the treatment of pesticide contaminated water. *Chemical Engineering Journal*. 2014;238:157-63.
44. Pandis PK, Kalogirou C, Kanellou E, Vaitis C, Savvidou MG, Sourkouni G, Zorpas AA, Argirusis C. Key points of advanced oxidation processes (AOPs) for wastewater, organic pollutants and pharmaceutical waste treatment: A mini review. *ChemEngineering*. 2022 Jan 18;6(1):8.
45. Deeba F, Pruthi V, Negi YS. Aromatic hydrocarbon biodegradation activates neutral lipid biosynthesis in oleaginous yeast. *Bioresource technology*. 2018;255:273-80.
46. McMichael A. Carcinogenicity of benzene, toluene and xylene: epidemiological and experimental evidence. *IARC scientific publications*. 1988(85):3-18.
47. Moura CP, Vidal CB, Barros AL, Costa LS, Vasconcellos LC, Dias FS, et al. Adsorption of BTX (benzene, toluene, o-xylene, and p-xylene) from aqueous solutions by modified periodic mesoporous organosilica. *Journal of colloid and interface science*. 2011;363(2):626-34.
48. Bhadra BN, Song JY, Lee S-K, Hwang YK, Jung SH. Adsorptive removal of aromatic hydrocarbons from water over metal azolate framework-6-derived carbons. *Journal of hazardous materials*. 2018;344:1069-77.
49. Rodgers JD, Bunce NJ. Treatment methods for the remediation of nitroaromatic explosives. *Water Research*. 2001;35(9):2101-11.
50. Bilal M, Bagheri AR, Bhatt P, Chen S. Environmental occurrence, toxicity concerns, and remediation of recalcitrant nitroaromatic compounds. *Journal of Environmental Management*. 2021;291:112685.
51. Dargahi A, Vosoughi M, Mokhtari SA, Vaziri Y, Alighadri M. Electrochemical degradation of 2, 4-Dinitrotoluene (DNT) from aqueous solutions using three-dimensional

- electrocatalytic reactor (3DER): Degradation pathway, evaluation of toxicity and optimization using RSM-CCD. *Arabian Journal of Chemistry*. 2022;15(3):103648.
52. Kovalev IS, Taniya OS, Slovesnova NV, Kim GA, Santra S, Zyryanov GV, et al. Fluorescent Detection of 2, 4-DNT and 2, 4, 6-TNT in Aqueous Media by Using Simple Water-Soluble Pyrene Derivatives. *Chemistry-An Asian Journal*. 2016;11(5):775-81.
53. Avellaneda H, Arbeli Z, Teran W, Roldan F. Transformation of TNT, 2, 4-DNT, and PETN by *Raoultella planticola* M30b and *Rhizobium radiobacter* M109 and exploration of the associated enzymes. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 2020;36(12):1-14.
54. Söderlund E. DINITROTOLUENE (technical grade, I). *Health Effects of Selected Chemicals: Volume 4-5*. 1999:149.
55. Shukla N, Gupta V, Rawat AS, Gahlot VK, Shrivastava S, Rai PK. 2, 4-Dinitrotoluene (DNT) and 2, 4, 6-Trinitrotoluene (TNT) removal kinetics and degradation mechanism using zero valent iron-silica nanocomposite. *Journal of environmental chemical engineering*. 2018;6(4):5196-203.
56. Wang ZY, Ye ZF, Zhang MH. Bioremediation of 2, 4-dinitrotoluene (2, 4-DNT) in immobilized micro-organism biological filter. *Journal of applied microbiology*. 2011;110(6):1476-84.
57. Cassidy D, Northup A, Hampton D. The effect of three chemical oxidants on subsequent biodegradation of 2, 4-dinitrotoluene (DNT) in batch slurry reactors. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*. 2009;84(6):820-6.
58. Rapp-Wright H, McEneff G, Murphy B, Gamble S, Morgan R, Beardah M, et al. Suspect screening and quantification of trace organic explosives in wastewater using solid phase extraction and liquid chromatography-high resolution accurate mass spectrometry. *Journal of Hazardous Materials*. 2017;329:11-21.
59. Tchounwou PB, Newsome C, Glass K, Centeno JA, Leszczynski J, Bryant J, et al. Environmental toxicology and health effects associated with dinitrotoluene exposure. *Reviews on environmental health*. 2003;18(3):203-29.
60. Harth V, Bolt HM, Brüning T. Cancer of the urinary bladder in highly exposed workers in the production of dinitrotoluenes: a case report. *International archives of occupational and environmental health*. 2005;78(8):677-80.
61. Lee C, Hong C, Ellis III H, Dacre J, Glennon J. Subchronic and chronic toxicity studies of 2, 4-dinitrotoluene. Part II. CD® rats. *Journal of the American College of Toxicology*. 1985;4(4):243-56.
62. Thijs S, Weyens N, Sillen W, Gkorezis P, Carleer R, Vangronsveld J. Potential for plant growth promotion by a consortium of stress-tolerant 2, 4-dinitrotoluene-degrading bacteria: isolation and characterization of a military soil. *Microbial biotechnology*. 2014;7(4):294-306.
63. Oh S-Y, Kang S-G, Chiu PC. Degradation of 2, 4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron. *Science of the Total Environment*. 2010;408(16):3464-8.
64. Wang X, Qian P, Song K, Zhang C, Dong J. The DFT study of adsorption of 2, 4-dinitrotoluene on kaolinite surfaces. *Computational and Theoretical Chemistry*. 2013;1025:16-23.
65. Xue X, Lu R, Li Y, Wang Q, Li J, Wang L. Molecularly imprinted electrospun nanofibers for adsorption of 2, 4-dinitrotoluene in water. *Analyst*. 2018;143(14):3465-71.
66. Bradu C, Magureanu M, Parvulescu V. Degradation of the chlorophenoxyacetic herbicide 2, 4-D by plasma-ozonation system. *Journal of hazardous materials*. 2017;336:52-6.
67. Neri G, Musolino MG, Milone C, Pietropaolo D, Galvagno S. Particle size effect in the catalytic hydrogenation of 2, 4-dinitrotoluene over Pd/C catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 2001;208(1-2):307-16.
68. Bian X, Chen J, Ji R. Degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) by novel photocatalytic material of tourmaline-coated TiO<sub>2</sub> nanoparticles: kinetic study and model. *Materials*. 2013;6(4):1530-42.
69. Manna A, Das M, Mukherjee S, Das S. All-in-One: Sensing, Adsorptive Removal, and Photocatalytic Degradation of Nitro-Explosive Contaminants by Microporous Polycarbazole Polymer. *Macromolecular Rapid Communications*. 2021;42(2):2000469.
70. Jeong J, Song W, Cooper WJ, Jung J, Greaves J. Degradation of tetracycline

- antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes. *Chemosphere*. 2010;78(5):533-40.
71. Li H, Sun Y, Cai B, Gan S, Han D, Niu L, et al. Hierarchically Z-scheme photocatalyst of Ag@ AgCl decorated on BiVO<sub>4</sub> (0 4 0) with enhancing photoelectrochemical and photocatalytic performance. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;170:206-14.
72. Chen Y, Li Y, Luo N, Shang W, Shi S, Li H, et al. Kinetic comparison of photocatalysis with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-free photo-Fenton process on BiVO<sub>4</sub> and the effective antibiotic degradation. *Chemical Engineering Journal*. 2022;429:132577.
73. Johra FT, Jung W-G. RGO-TiO<sub>2</sub>-ZnO composites: synthesis, characterization, and application to photocatalysis. *Applied Catalysis A: General*. 2015;491:52-7.
74. Wu H, Fan J, Chen W, Yang C. Dielectric barrier discharge-coupled Fe-based zeolite to remove ammonia nitrogen and phenol pollutants from water. *Separation and Purification Technology*. 2020;243:116344.
75. Wang JL, Xu LJ. Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. *Critical reviews in environmental science and technology*. 2012;42(3):251-325.
76. Bethi B, Sonawane SH, Bhanvase BA, Gumfekar SP. Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: a review. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*. 2016;109:178-89.
77. Ikehata K, Jodeiri Naghashkar N, Gamal El-Din M. Degradation of aqueous pharmaceuticals by ozonation and advanced oxidation processes: a review. *Ozone: Science and Engineering*. 2006;28(6):353-414.
78. Song S, Cheng B, Wu N, Meng A, Cao S, Yu J. Structure effect of graphene on the photocatalytic performance of plasmonic Ag/Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-rGO for photocatalytic elimination of pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016;181:71-8.
79. Petitpas G, Rollier J-D, Darmon A, Gonzalez-Aguilar J, Metkemeijer R, Fulcheri L. A comparative study of non-thermal plasma assisted reforming technologies. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2007;32(14):2848-67.
80. Chen G, Zhou M, Chen S, Chen W. The different effects of oxygen and air DBD plasma byproducts on the degradation of methyl violet 5BN. *Journal of hazardous materials*. 2009;172(2-3):786-91.
81. Yang J, Zeng D, Hassan M, Ma Z, Dong L, Xie Y, et al. Efficient degradation of Bisphenol A by dielectric barrier discharge non-thermal plasma: Performance, degradation pathways and mechanistic consideration. *Chemosphere*. 2022;286:131627.
82. Design-expert software, in: Trial Version 8.0.7.1 User's Guide, 2011.
83. Bezerra MA, Santelli RE, Oliveira EP, Villar LS, Escalera LA. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*. 2008;76(5):965-77.
84. Behbahani M, Moghaddam MA, Arami M. Techno-economical evaluation of fluoride removal by electrocoagulation process: Optimization through response surface methodology. *Desalination*. 2011;271(1-3):209-18.
85. Folens K, Huysman S, Van Hulle S, Du Laing G. Chemical and economic optimization of the coagulation-flocculation process for silver removal and recovery from industrial wastewater. *Separation and Purification Technology*. 2017;179:145-51.
86. Iervolino G, Vaiano V, Palma V. Enhanced removal of water pollutants by dielectric barrier discharge non-thermal plasma reactor. *Separation and Purification Technology*. 2019;215:155-62.
87. Wang T, Qu G, Sun Q, Liang D, Hu S. Evaluation of the potential of p-nitrophenol degradation in dredged sediment by pulsed discharge plasma. *Water Research*. 2015;84:18-24.
88. Ahmadi E, Shokri B, Mesdaghinia A, Nabizadeh R, Khani MR, Yousefzadeh S, et al. Synergistic effects of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> and Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> on the performance of a non-thermal plasma reactor as a novel catalytic oxidation process for dimethyl phthalate degradation. *Separation and Purification Technology*. 2020;250:117185.
89. Chala S, Wetchakun K, Phanichphant S, Inceesungvorn B, Wetchakun N. Enhanced visible-light-response photocatalytic degradation

of methylene blue on Fe-loaded BiVO<sub>4</sub> photocatalyst. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014;597:129-35.

90. Chen F, Yang Q, Zhong Y, An H, Zhao J, Xie T, et al. Photo-reduction of bromate in drinking water by metallic Ag and reduced graphene oxide (RGO) jointly modified BiVO<sub>4</sub> under visible light irradiation. *Water research*. 2016;101:555-63.

91. Zhang A, Zhang J. Synthesis and characterization of Ag/BiVO<sub>4</sub> composite photocatalyst. *Applied Surface Science*. 2010;256(10):3224-7.

92. Samarghandi MR, Khiadani M, Foroughi M, Nasab HZ. Defluoridation of water using activated alumina in presence of natural organic matter via response surface methodology. *Environmental Science and Pollution Research*. 2016;23(1):887-97.

93. Fabiańska A, Białk-Bielińska A, Stepnowski P, Stolte S, Siedlecka EM. Electrochemical degradation of sulfonamides at BDD electrode: kinetics, reaction pathway and eco-toxicity evaluation. *Journal of hazardous materials*. 2014;280:579-87.

94. Samarghandi MR, Nemattollahi D, Asgari G, Shokoohi R, Ansari A, Dargahi A.

Electrochemical process for 2, 4-D herbicide removal from aqueous solutions using stainless steel 316 and graphite Anodes: optimization using response surface methodology. *Separation Science and Technology*. 2018:1-16.

95. Tran N, Drogui P, Doan TL, Le TS, Nguyen HC. Electrochemical degradation and mineralization of glyphosate herbicide. *Environmental technology*. 2017;38(23):2939-48.

96. Ansari A, Nematollahi D. A comprehensive study on the electrocatalytic degradation, electrochemical behavior and degradation mechanism of malachite green using electrodeposited nanostructured  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> electrodes. *Water research*. 2018;144:462-73.

97. Dai Q, Zhou J, Weng M, Luo X, Feng D, Chen J. Electrochemical oxidation metronidazole with Co modified PbO<sub>2</sub> electrode: Degradation and mechanism. *Separation and Purification Technology*. 2016;166:109-16.

98. Wu J, Zhang H, Oturan N, Wang Y, Chen L, Oturan MA. Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>) anode. *Chemosphere*. 2012;87(6):614-20.

## Evaluating the Performance of $\text{BiVO}_4$ Semiconductor Photocatalyst for 2,4-Dinitrotoluene Removal from Aqueous Media under Visible Light Irradiation: Process Optimization via Response Surface Method (Central Composite Design) and Reaction Kinetics

Abdolmotaleb Seid-Mohammadi<sup>1</sup>, Yaser Vaziri<sup>2\*</sup>

1. Social Determinants of Health Research Center (SDHRC), Faculty of Public Health, Department of Environmental Health Engineering, Hamadan University of Medical Sciences, Hamadan, Iran.
2. Department of Environmental Health Engineering, Hamadan University of Medical Science, Hamadan, Iran.

Received : 07/12/2025

ePublished: 20/12/2025

### ABSTRACT:

**Introduction:** Contamination of water resources with nitroaromatic compounds, particularly 2,4-dinitrotoluene (2,4-DNT), has emerged as a critical environmental concern due to their extensive use in military and chemical industries. These pollutants exhibit high toxicity, mutagenicity, and strong resistance to conventional biodegradation, resulting in their persistent accumulation in aquatic environments.

**Methods** In this study, a monoclinic  $\text{BiVO}_4$  photocatalyst was synthesized via a homogeneous precipitation method and evaluated for the photocatalytic degradation of 2,4-DNT under visible-light irradiation. The synthesized catalyst was thoroughly characterized using X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM), UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (DRS), and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). Process optimization was carried out using response surface methodology (RSM) based on a central composite design (CCD), examining the combined effects of pH, initial pollutant concentration, catalyst dosage, and reaction time.

**Results:** The optimal operational conditions were identified as pH 6.63, an initial 2,4-DNT concentration of 0.44 mg/L, a catalyst dosage of 0.509 g/L, and a reaction time of 105 minutes, achieving a maximum removal efficiency of 87.31%. Kinetic studies revealed that the photocatalytic degradation followed pseudo-first-order kinetics with a high correlation coefficient ( $R^2 > 0.98$ ). Furthermore, reusability experiments showed that the  $\text{BiVO}_4$  photocatalyst retained good stability over three successive cycles, with only a minor reduction in degradation efficiency from 78% to 73%.

**Conclusion:** The findings demonstrate that monoclinic  $\text{BiVO}_4$  is an effective and stable visible-light-responsive photocatalyst for the degradation of 2,4-DNT. Its high efficiency, favorable kinetics, and good reusability highlight its significant potential for application in advanced oxidation processes aimed at the remediation of nitroaromatic pollutants in water treatment systems.

**Keyword:** Visible-light photocatalyst, 2,4-dinitrotoluene,  $\text{BiVO}_4$ , Response surface methodology, Advanced oxidation process, Water treatment

\*Corresponding Author: Yaser Vaziri, e-mail: [yaservaziri1@gmail.com](mailto:yaservaziri1@gmail.com)

**CITATION:** Seid-Mohammadi A., Vaziri Y. Evaluating the Performance of  $\text{BiVO}_4$  Semiconductor Photocatalyst for 2,4-Dinitrotoluene Removal from Aqueous Media under Visible Light Irradiation: Process Optimization via Response Surface Method (Central Composite Design) and Reaction Kinetics. *Journal of Saveh University of Medical Sciences*, 2025; 1(3): 56-81. doi: [10.22034/sumsj.2025.564592.1069](https://doi.org/10.22034/sumsj.2025.564592.1069)