

معدنی سازی آلاینده آلی کاربامات با استفاده از نانو فتوکاتالیست سنتزی $ZnO/\alpha Fe_2O_3$

علی دهقان^۱، محمد دلنواز^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی عمران محیط زیست، دانشگاه خوارزمی

۲- دانشیار دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی عمران، دانشگاه خوارزمی

*delnavaz@khu.ac.ir

تاریخ پذیرش: [۹۹/۶/۲۷]

تاریخ دریافت: [۹۹/۱/۲۴]

چکیده

ترکیبات موجود در آفت کش های کشاورزی گروهی از مواد شیمیایی و مصنوعی هستند که استفاده زیادی در این صنعت دارند. ورود دائمی این مواد در منابع آبی آلایندهی بسیار بالایی را تولید می کند که سبب ایجاد خطر برای محیط های آبی و ارگانسیم های آن می شود در سال های اخیر، نگرانی مرتبط با سلامت مواد غذایی در کشورهای در حال توسعه به یک موضوع مهم تبدیل شده است. در کشاورزی از سموم دفع آفات برای کنترل آفات و افزایش تولیدات استفاده می شود. با این حال، استفاده بیش از حد سموم دفع آفات، حتی در غلظت های پایین ممکن است باعث بروز مشکلات سلامت بدن و آلودگی محیط زیست شوند. از میان سموم آفت کش مورد استفاده در کشاورزی، سموم ارگانوفسفره و کاربامات ها دارای بیشترین میزان مصرف برای رویارویی با آفات گیاهی هستند. کاربایل که از خانواده کاربامات ها است، یک حشره کش با سمیت بالا است. این حشره کش به صورت گسترده در درختان، سبزیجات، غلات، گیاهان دارویی و چای استفاده می شود. کاربایل به دلیل کاربرد زیاد و مداوم در خاک و آب باقی می ماند. بهترین روش پیشگیری از بروز خطرات بهداشتی و زیست محیطی ناشی از آفت کش ها، جلوگیری از ورود آنها به منابع آب است. در صورت عدم کنترل موثر و ورود آنها به منابع آب، روش های متداول تصفیه تاثیر چندانی در حذف آنها نخواهد داشت. برای نمونه فرایندهایی از قبیل ته نشینی، فیلتراسیون، گندزدایی و فرایند جذب سطحی قادر به حذف مقادیر جزئی از آفت کش ها خواهد بود. در این پژوهش از فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از سنتز نانوکامپوزیت $ZnO/\alpha Fe_2O_3$ به روش بال میلز برای تصفیه فاضلاب سنتزی حاوی کاربامات استفاده شده است. برای این منظور از نانوذرات اکسید روی و اکسید آهن هر کدام به میزان نیم مول (۴۰/۵ گرم اکسید روی و ۸۰ گرم اکسید آهن) به مدت ۱۲ ساعت در دستگاه آسیاب ماهواره ای پرانرژی با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه در دو محفظه فولادی به چرخش درآمد. نسبت وزنی کاتالیست به گوی های ۱۰ میلی متری، ۱:۲۰ بود و به ازای هر ۱۵ دقیقه چرخش، ۵ دقیقه استراحت داده شد و در کل ۱۶ ساعت چرخش سیکل وار در دستگاه انجام گرفت. ویژگی های نانوکامپوزیت سنتز شده به کمک آنالیزهای SEM, XRF, FTIR تعیین شد. آنالیز XRD ساختار شش وجهی اکسید روی و اکسید آهن را تایید و اندازه بلور نانوکامپوزیت با استفاده از رابطه شرر به میزان ۱۰/۶۶ نانومتر تعیین شد. بر اساس نتایج حاصل از آنالیز DRS، اکسید روی و اکسید آهن بال میلز شده و حرارت دیده دارای شکاف انرژی برابر با ۱/۸۷۸ الکترون ولت بود که نسبت به اکسید روی معمولی کاهش یافته بود. با آنالیز FTIR، پیک های مربوط به Zn-O و Fe-O در نانوکامپوزیت مشاهده شد. در آنالیز XRF نیز مقادیر وزنی عناصر Zn و Fe در نانوکامپوزیت $ZnO/\alpha-Fe_2O_3$ برابر

با ۷۷/۳٪ و ۶۱/۳٪ تعیین شد. فعالیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت سنتزی $ZnO/\alpha-Fe_2O_3$ تحت تابش دو لامپ ۸ وات UVC برای معدنی سازی آلاینده آلی کاربامات با متغیرهای غلظت فتوکاتالیست، زمان ماند و میزان pH به عنوان متغیر کمی موثر و نوع کاتالیست مصرفی به عنوان متغیر کیفی موثر بررسی شد. ثابت سرعت واکنش در بهترین شرایط که شامل اکسیدروی اصلاح شده و غلظت کاتالیست ۱ g/L و تعداد ۲ عدد لامپ ۸ وات UVC و ۸ pH= در مدت ۳ ساعت به میزان $0/0043 \text{ min}^{-1}$ بدست آمد.

واژگان کلیدی: فرایند فتوکاتالیستی، کاربامات، اشعه UV، نانوکامپوزیت $ZnO/\alpha-Fe_2O_3$

۱- مقدمه

ترکیبات موجود در آفت کش های کشاورزی گروهی از مواد شیمیایی و مصنوعی هستند که به مقدار زیادی در سراسر جهان استفاده می شوند. هرچند مقدار آنها در محیط های آبی کم است ولی ورود همیشگی و درازمدت آنها در آب ها به همراه خطر ترکیب شدن با سایر آلاینده های موجود در آب و ایجاد ترکیبات سمی جدید که بار آلاینده گی بسیار بالایی دارند، سبب ایجاد پتانسیل خطر برای محیط های فوق و ارگانوسم های آنها می شود. بنابراین در سال های آینده این ترکیبات یکی از اساسی ترین معضلات غیرمنتظره زیست محیطی خواهند بود. در سال های اخیر، نگرانی مرتبط با سلامت مواد غذایی در کشورهای در حال توسعه به یک موضوع مهم تبدیل شده است. در کشاورزی از سموم دفع آفات برای کنترل آفات و افزایش تولیدات استفاده می شود. با این حال، استفاده بیش از حد سموم دفع آفات، حتی در غلظت های پایین ممکن است باعث بروز مشکلات سلامت بدن و آلودگی محیط زیست شوند [1]. از سموم آفت کش استفاده شده در کشاورزی می توان انواع مختلفی از آفت کش های ارگانوکلره، ارگانوفسفره، کاربامات ها و پیریتوئیدها را نام برد. سموم ارگانوفسفره و کاربامات ها دارای بیشترین میزان مصرف برای مقابله با آفات گیاهی هستند. تغییرات مشاهده شده در برخورد با حشره کش های ارگانوفسفره شامل تغییرات در سیستم عصبی و سیستم متابولیک و سیستم هورمونی به عنوان اخلاکگر غدد درون ریز است. سموم دفع آفات آثار حادی را روی انسان می گذارد ولی این دانش (آثار جانبی مزمن به سموم خاص با غلظت پایین تر محدود است) [2]. کاربایل که از خانواده کاربامات ها هستند، یک حشره کش با سمیت بالا است [3]. این حشره کش به صورت گسترده در

درختان، سبزیجات، غلات، گیاهان دارویی و چای استفاده می - شود [4]. کاربایل به دلیل کاربرد زیاد و مداوم در خاک و آب باقی می ماند [5]. بهترین روش پیشگیری از بروز خطرات بهداشتی و زیست محیطی ناشی از آفت کش ها، جلوگیری از ورود آنها به منابع آب است. در صورت عدم کنترل موثر و ورود آنها به منابع آب، روش های متداول تصفیه تاثیر چندانی در حذف آنها نخواهد داشت. برای نمونه فرایندهایی از قبیل ته نشینی، فیلتراسیون، گندزدایی و فرایند جذب سطحی قادر به حذف مقادیر جزئی از آفت کش ها خواهد بود [6]. فرایندهای بیولوژیکی تصفیه آفت کش ها علاوه بر این که زمان ماند طولانی ای دارند، باعث تولید مواد زاید ثانویه می شود و تصفیه را دشوار می سازد [7]. در سال های اخیر استفاده از عوامل اکسیدان قوی و فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته^۱ برای حذف سموم از منابع آبی کاربرد فراوانی پیدا کرده است. فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته از طریق تولید رادیکال های آزاد با قدرت اکسیدکنندگی بالا در سازوکار خود در محیط های آبی مانند رادیکال هیدروکسیل که قدرت تجزیه کنندگی بسیار بالایی دارند موجب تجزیه مولکول های آفت کش می شوند [8]. بر این اساس برای افزایش قدرت تجزیه از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته که شامل کاربرد هم زمان اکسیدان های همگن مانند $O_3/H_2O_2, O_3/UV$ و H_2O_2/UV و اکسیدان های ناهمگن مانند ZnO/UV و UV/TiO_2 استفاده می شود [9].

مطالعات متعددی در خصوص حذف آفت کش ها از محیط های آبی صورت گرفته که از آن جمله می توان به مطالعه Mezzanotte و همکاران اشاره کرد که با کاربرد توأم از

۲- مواد و روش‌ها

راکتور استفاده شده در این پژوهش از جنس پلکسی گلس با ابعاد داخلی $۶ \times ۱۰ \times ۲۷$ سانتی‌متر و ضخامت ۱ سانتی‌متر بود و یک سرریز به قطر ۳ میلی‌متر در قسمت فوقانی راکتور تعبیه شده بود (شکل ۱). روکشی از چسب مات به منظور عدم بازتابش اشعه UV نیز روی راکتور کار شده بود. لامپ UV در داخل محفظه‌ای از جنس کوارتز به ارتفاع ۲۸۵ میلی‌متر و قطر داخلی ۲۱ میلی‌متر قرار گرفته بود. یک شیر نمونه‌گیر در قسمت پایینی راکتور قرار داده شد و برای نگهداری لامپ‌های UVC مستغرق از گیره مخصوص (ارتفاع ۱ cm از کف) و پایه و همچنین از همزن مغناطیسی برای بهبود در اختلاط محلول با قابلیت تنظیم سرعت همزن و حرارت استفاده شد. برای معدنی‌سازی آلاینده آلی کاربایل که عضو اصلی دسته کاربامات‌ها هستند از ۲ لامپ UVC با توان ۸ وات شرکت فیلیپس هلند استفاده شد. متغیرهای مستقل در این آزمایش شامل غلظت کاتالیست و زمان ماند در راکتور و pH هستند. فاضلابی که در این پژوهش بررسی شد، مصنوعی بوده و با استفاده از پودر کاربایل با خلوص بالای ۸۵٪ به روش رقیق‌سازی با آب مقطر تهیه شد. برای استفاده در آزمایش‌ها با توجه به دستورالعمل مذکور در کاتالوگ این آفت‌کش صنعتی نمونه‌هایی با غلظت ۵ g/L به عنوان غلظت ثابت آلاینده در آب مقطر تهیه، و توسط همزن مغناطیسی و دستگاه تراسونیک یکنواخت شد. اکسیدروی از شرکت نوترون تهیه، که از آن در آزمایش‌های حذف آلاینده از آن در غلظت‌های $۰/۵ \text{ g/L}$ ، ۱ g/L و $۱/۵ \text{ g/L}$ استفاده شد. نانوذرات آهن نیز از شرکت نوترون تهیه شد که به منظور اصلاح نانوذرات اکسیدروی از آن استفاده شد.

منحنی کالیبراسیون برای تعیین ارتباط بین مقادیر جذبی و غلظت‌های مشخص شده ترسیم شد، به این ترتیب که محلول‌های با غلظت‌های مشخص از آلاینده ساخته شد و معادل جذب توسط دستگاه اسپکتروفتومتر شرکت Hack مدل DR-3900 قرائت شد و از این نمودار برای محاسبه COD استفاده شد.

زنی و فرایند بیومس چسبیده توانستند علف‌کش‌ها را حذف نمایند [10]. Walid و همکاران حذف آفت‌کش‌ها از محیط‌های آبی را با کاربرد توام فرایند اکسیداسیون پیشرفته O_3/UV و تصفیه بیولوژیکی بررسی کردند که راندمان حذف در حدود ۹۰٪ گزارش شده است [11]. Rajeswari نیز در پژوهش دیگر میزان حذف COD آلاینده‌ی کاربایل به کمک UV/TiO_2 را به میزان ۹۲٪ کاهش داد [12]. Vishnuganth و همکاران در سال ۲۰۱۶ با استفاده از یک راکتور جریان پیوسته و غلظت کاتالیست ۵ mg/L با دبی $۸۲/۵ \text{ ml/min}$ توانستند COD کاربامات را ۷۶٪ تقلیل دهند [13]. Chaudhury و همکاران در سال ۲۰۱۶ با نسبت اختلاط وزنی ۱۰٪ اکسید آهن و اکسید روی و پس از ۳۰ ساعت خردشدن در دستگاه بال‌میلز تولید نانو ذرات با اندازه ۱۷ نانومتر را انجام دادند [14]. Güler و همکاران در سال ۲۰۱۵ در اثر سنتز با دستگاه بال‌میلز و درصد وزنی ۵٪ نیز باندگپ نانوکامپوزیت را از $۳/۲ \text{ eV}$ به $۲/۲ \text{ eV}$ رساندند [15]. Lemine و همکاران در سال ۲۰۱۱، با روش بال‌میلز اکسید آهن و اکسیدروی را با ترکیب نیم مول از هریک و ۱۲ ساعت ترکیب در دستگاه و عملیات حرارتی یک ساعته در دمای ۷۰۰ درجه سلسیوس میزان باندگپ نانوکامپوزیت را به میزان $۲/۱۳ \text{ eV}$ محاسبه و اندازه نانوذرات ۱۰ نانومتر بدست آوردند [16]. Balachandar و همکاران در سال ۲۰۲۰ با ترکیب اکسیدروی و اکسید آهن با نسبت وزنی ۵٪ و انجام عملیات بال‌میلز تغییر به خصوصی در موقعیت پیک‌های XRD مشاهده نکردند. در نتایج FESEM نیز ساختار شکسته اکسیدروی دلالت بر حفظ ساختار کریستالی حتی پس از سنتز دارد [17].

در این پژوهش به بررسی زمان ماند، pH، غلظت کاتالیست و کاتالیست سنتز شده $\text{ZnO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ بر عملکرد راکتور فتوکاتالیستی در حذف آلاینده نوظهور کاربامات، از پساب کشاورزی پرداخته شده است. در نهایت عملکرد دو کاتالیست اکسیدروی و نانوکامپوزیت $\text{ZnO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با هم مقایسه و سینتیک معدنی‌سازی کاربامات نیز تعیین شد.

شکل ۱. متعلقات راکتور فتوکاتالیستی

Item Number	Name
1	Reactor
2	UVC lamps
3	Stirrer
4	Drain valve
5	Clamp
6	Electrical circuit
7	Electrical circuit switch

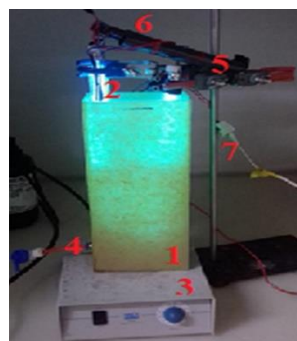


Fig. 1. Belongings of photocatalytic reactor

الکترونی روبشی با تولید یک باریکه الکترونی و تاباندن آن به سطح نمونه و روبش کردن اشعه های بازگشتی می تواند اطلاعات مختلفی از لایه های سطحی ماده به دست دهد. ارتعاش باند کاتالیست و عادی با استفاده از طیف سنج FTIR⁴ مدل Perkin Elmer – Spectrum 65 اندازه گیری شد.

طیف سنجی مادون قرمز بر اساس جذب تابش مادون قرمز و بررسی جهش های ارتعاشی مولکولها و یون های چند اتمی صورت می گیرد. پارامترهای شبکه و شناسایی فاز و اثر سنتز کاتالیست به روش پراش اشعه ی ایکس (XRD⁵) با استفاده از یک سیستم پراش پودر با تابش در محدوده زاویه پراش 2θ از ۳۰ تا ۷۵ درجه با اندازه گام ۰/۰۲۶۱ درجه تعیین خصوصیت شدند. مدل دستگاه استفاده شده Bruker AXS-D8

Advance بود. از روش آنالیز فلورسانس X دستگاهی برای تعیین عناصر استفاده شد. تعیین غلظت عناصر از سدیم تا اورانیوم جدول تناوبی با این روش امکان پذیر است. دستگاه XRF⁶ قابلیت تعیین غلظت عناصر تا ۰/۱ درصد وزنی را دارد. برای این آنالیز از دستگاه Spectro Xepos استفاده شد. آنالیز DRS⁷ بر اساس تاباندن نور به سطح یک ماده زیر و اندازه گیری میزان بازتاب و عبور پخشی و مقایسه با یک نمونه استاندارد عمل می کند. اندازه گیری بازتاب و عبور پخشی به ویژه برای ارزیابی خواص نوری مواد پودری بسیار مفید است، آنالیز DRS با تحلیل ترسیمی داده های خروجی دستگاه، میزان

پارامترهای اندازه گیری شده از جمله COD و pH بر اساس روش های ارائه شده در کتاب روش های استاندارد برای آزمایش های آب و فاضلاب انجام شد [18]. عددهای گزارش شده برای میزان حذف COD میانگین دو داده تجربی در محیط آزمایشگاهی بود که در صورتی که اختلاف بیش تر از ۴٪ برای هر یک زوج آزمایش مشاهده شد، آزمایش COD مجدداً انجام پذیرفت.

سنتز فتوکاتالیست به روش بال میلز صورت گرفت. در این روش از نانوذرات اکسیدروی و اکسید آهن هر کدام به میزان نیم مول (۴۰/۵ گرم اکسیدروی و ۸۰ گرم اکسید آهن) به مدت ۱۲ ساعت در دستگاه آسیاب ماهواره ای پرانرژی^۱ HEBM^۲، با سرعت ۳۰۰ دور بر دقیقه در دو محفظه فولادی با نسبت وزنی ۱:۲۰ کاتالیست به گوی های دستگاه شروع بکار کرد، در ضمن به ازای هر ۱۵ دقیقه چرخش، ۵ دقیقه استراحت داده شد و در کل ۱۶ ساعت چرخش سیکل - وار در دستگاه انجام گرفت. پس از سنتز اولیه در دستگاه ماهواره ای پرانرژی که ابعاد نانوکامپوزیت را کاهش داد برای بهبود مورفولوژی نانوکامپوزیت، پودر نانوکامپوزیت تهیه شده توسط بوتنه چینی به مدت ۱ ساعت در دمای ۷۰۰ °C در کوره - ی مافلی قرار داده شد.

مورفولوژی سطح و اندازه ذره فتوکاتالیست ها با تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی با استفاده از دستگاه SEM^۳ مدل TESCAN Vega3 انجام گرفت. میکروسکوپ

4 Fourier transform infrared

5 X-Ray Diffraction

6 X-Ray Fluorescence

7 Diffuse Reflection Spectroscopy

1 Planetary ball-mill

2 High Energy Ball Mills

3 Scanning Electron Microscope

کاتالیست مناسب مطرح شوند. ساختار شش ضلعی اکسیدروی در تصویر ۲ (a) مشخص است. در تصویر (b) بعد از سنتز، تغییرات در شکل ذرات به علت ساییش و ضربه گوی‌های دستگاه بال‌میلز که با برخورد پیوسته ذرات خرد شده، به وضوح مشخص است و در نهایت در عکس (c) با انجام عملیات حرارتی منجر به انسجام بیشتر در ساختار نانوکامپوزیت شده است.

شکل ۲. تصاویر SEM الف) اکسیدروی، ب) اکسید آهن بال‌میلز شده، ج) اکسیدروی و اکسید آهن بال‌میلز شده و عملیات حرارتی دیده

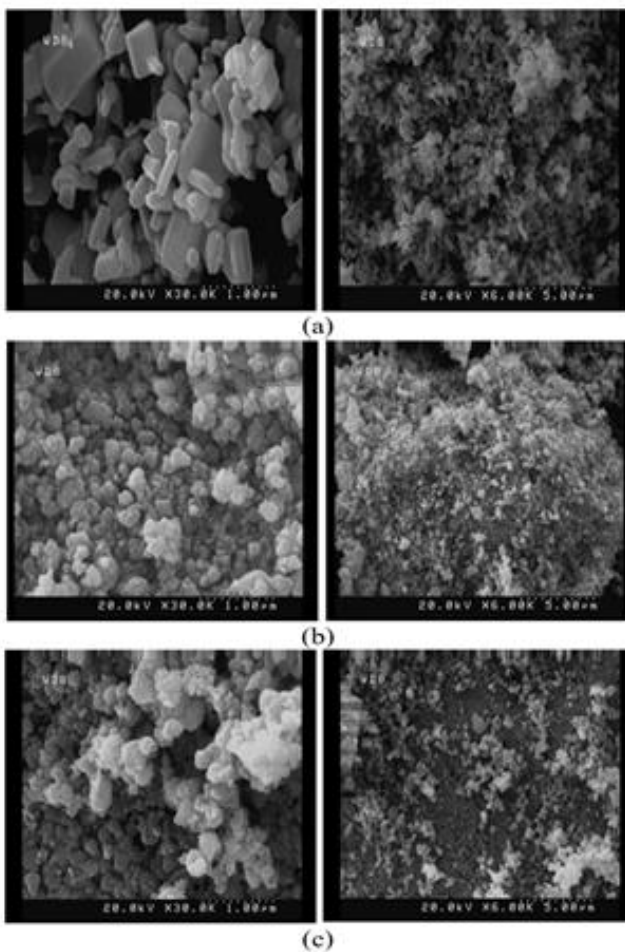


Fig. 2. SEM images, a) ZnO, Balmiled ZnO and Fe₂O₃, c) Annealed and balmiled ZnO and Fe₂O₃

در نانو ذرات کسر زیادی از اتم‌ها در سطح ذرات قرار دارند. هر یک از پیک‌های نشان داده شده در شکل (۳) که مربوط به آنالیز EDX هستند، مختص یک اتم معین بوده و بنابراین نشانگر فقط یک عنصر هستند. در انرژی ۰/۶ و ۶/۷ کیلو الکترون‌ولت پیک آهن و در انرژی‌های ۱ و ۸/۹ و ۹/۶ کیلو الکترون‌ولت پیک‌های روی و در انرژی ۰/۴ کیلو الکترون-

شکاف انرژی فتوکاتالیست را بیان می‌کند. دستگاه اندازه‌گیری اسپکترومتر Avantes مدل Avaspec-2048-TEC بود.

برای بررسی واکنش‌های تخریب مواد آلی توسط فرایند فتوکاتالیستی از مدل لانگمیر-هینشوود^۱ استفاده شد [19]. در واقع این مدل رایج‌ترین مدل جنبشی است که هم فرایند جذب و هم واکنش را در نظر می‌گیرد [20]. سینتیک واکنش به کمک مدل لانگمیر-هینشوود تعیین شد که در رابطه ۱ به نشان داده شده است.

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{K_r K_{ad} C}{1 + K_{ad} C} \quad (1)$$

در این رابطه r سرعت واکنش، C میزان COD، t زمان ماند در راکتور، K_r ثابت سینتیک و K_{ad} ثابت تعادل است. به علت اینکه غلظت‌های استفاده شده در آزمایش مقادیر پایینی دارد، این معادله به معادله شبه درجه اول مطابق رابطه ۲ ارائه شده است.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_r K_{ad} t = K' t \quad (2)$$

به کمک داده‌های آزمایشگاهی و رابطه ۲ میزان سرعت واکنش معدنی سازی محاسبه شد.

نتایج و بحث

۱-۳- مشخصات نانو کامپوزیت سنتزی

مورفولوژی نمونه اکسید روی توسط تصاویر SEM که در شکل (۲) نشان داده شده است، با قرار گرفتن در کنار هم یک قالب توخالی را به وجود آورده‌اند. این قالب دارای فضاهایی خالی با اندازه‌های متفاوت است که اکسید آهن به منافذ خالی اکسیدروی نفوذ کرده است و روند عملیات حرارتی نیز همگام با تشکیل حفراتی با آرایش منظم‌تر بوده است که با دو مقیاس ۱ میکرون و ۵ میکرون به نمایش گذاشته شده است. همان گونه که ملاحظه می‌شود میزان سطح ویژه نانو کامپوزیت افزایش یافته است و از طرفی فعالیت شیمیایی یک کاتالیست متناسب با مقدار سطح ویژه آن در واحد حجم است. بنابراین سطح ویژه بالای نانوذرات باعث می‌شود که به عنوان یک

شاخص نمونه اکسیدروی فاز اکسید روی با شماره کارت JCPDS^۲ ۰۱-۰۷۹-۰۲۰۵ هماهنگی دارد، که نشان دهنده ساختار وورتزیتی با شبکه کریستالی هگزاگونال برای نانوذرات اکسیدروی است. اندازه نانو ذرات با جای گذاری داده های مربوط به سه قله اصلی متناظر با صفحات در فرمول شرر بدست آمده است. نتایج حاصل از آنالیز بیانگر کاهش شدت پیک ها در اثر عملیات بال میلز و حرارت است، پیک هایی که در نمودار نمونه های دوم و سوم هستند، به صورت تلفیقی از طرح پراش اکسید آهن و اکسیدروی هست که پیک هایی تیزتر به علت تشکیل بلور در زمان استراحت دستگاه بال میلز که سرد شدن تدریجی را همراه داشت و تعدادی پیک کوچک که نویز هستند، قابل مشاهده است، که خطای اندازه گیری را نشان می دهد. در جدول (۱) به محاسبه اندازه ذرات کاتالیست با کمک رابطه شرر پرداخته شده است که در آن کاهش اندازه ذرات در اثر عملیات بال میلز مشهود است که نشانگر انجام صحیح این عملیات است و با کاهش ابعاد نانوذرات، افزایش راندامان را شاهد خواهیم بود. با افزودن اکسید آهن پیک ها به سمت زاویه های بالاتر منتقل شده اند که نشانگر وجود اکسید آهن و قرارگیری در فضای خالی اکسیدروی می باشد. با کاهش ابعاد نانوکامپوزیت و افزایش سطح ویژه و کوچک تر شدن لبه ها و گوشه های نانوکامپوزیت مکان های فعال برای آزادسازی رادیکال هیدروکسیل توسط کاتالیست را به طور موثر بهبود می بخشد.

آزمون تعیین ترکیب شیمیایی به روش XRF با استاندارد مرجع ASTM E1621 انجام پذیرفت و نتایج حاصل از آنالیز شیمیایی نمونه ها بر اساس درصد وزنی عناصر و ترکیبات تشکیل دهنده به شرح جدول (۲) است. این آنالیز به روش نیمه کمی انجام شده است و L.O.I^۳ نمونه در دمای ۹۰۰ °C اندازه گیری شده است. طبق این جدول نمونه اول به تنهایی اکسیدروی بوده و نمونه های دوم و سوم بیانگر نسبت تقریباً مشابهی از عناصر آهن و روی که در اختلاط اکسیدروی و اکسید آهن برای تهیه نانوکامپوزیت استفاده شد، هست.

ولت پیک اکسیژن مشاهده شدند. پیک های با ارتفاع بیشتر در طیف به معنی غلظت بیشتر عنصر مورد نظر در نمونه است که مطابق این شکل برای نانوکامپوزیت ZnO/ α Fe₂O₃ درصد وزنی و اتمی اکسیژن به ترتیب برابر با ۱۳/۷ و ۳۶/۹، درصد وزنی و اتمی آهن به ترتیب برابر با ۵۵/۸ و ۴۳ و درصد وزنی و اتمی روی به ترتیب برابر با ۳۰/۵ و ۲۰/۱ است. تمامی نتایج بیانگر ساختار صحیح نانوکامپوزیت و انجام صحیح اصلاح اکسیدروی هست و میزان درصد وزنی عناصر روی و اکسیژن و آهن با توجه به نسبت اختلاط نانوذرات اکسیدروی و اکسید آهن برای تهیه نانوکامپوزیت همخوانی دارد.

شکل ۳. داده مربوط به آنالیز EDX

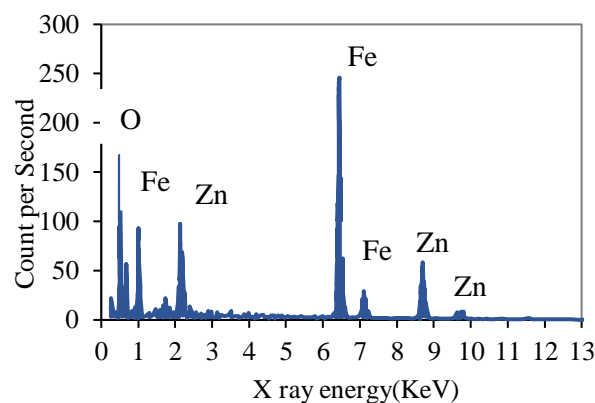


Fig. 3. EDX data

شکل (۴) نتایج XRD نانوکامپوزیت سنتز شده برای استخراج اطلاعاتی در مورد تعیین فازها و ساختار مواد کریستالی و تعیین فازها نانوذرات را نشان می دهد. بر اساس تحلیل نرم افزار Xpert قله های پراش مربوط به نمونه اول که اکسیدروی بود، به ترتیب مربوط به صفحات (۱۰۰)، (۰۰۲)، (۱۰۱)، (۱۰۲)، (۱۱۰)، (۱۰۳)، (۲۰۰)، (۱۱۲)، (۲۰۱)، (۰۰۴)، (۲۰۲) اکسیدروی با ساختار هگزاگونال یا HCP^۱ است و شدت ماکزیمم در صفحه (۱۰۱) و در زاویه $2\theta=36^\circ$ به نمایش گذاشته شده است و تنها ماده ای که از تحلیل نمودار مربوط به اکسیدروی به دست می آید ZnO است که نشانگر خلوص کامل اکسیدروی مصرف شده نیست، به این علت که آنالیز XRD امکان نمایش برخی از ناخالصی ها را ندارد. پیک های

2 Joint Committee on Powder Diffraction Standards

3 Loss on ignition

1 Hexagonal Close Pack

جدول ۱. ساختار و اندازه نانو کامپوزیت سنتز شده با آنالیز XRD

Avg Size (nm)	Size (nm)	FWHM	Lattice distance(A°)	2θ (°)	hkl	Nano particles
36.63	33.60	0.246	2.813	31.780	(1 0 0)	Zinc Oxide
	42.29	0.197	2.602	34.441	(0 0 2)	
	33.99	0.246	2.488	36.066	(1 0 1)	
12.15	9.73	0.836	3.678	24.174	(0 1 2)	Synthesized Zinc Oxide
	11.24	0.738	2.697	33.184	(1 0 4)	
	15.47	0.541	2.462	36.456	(1 1 0)	
10.66	10.47	0.787	2.937	30.405	(2 2 0)	Synthesized & Heated Zinc Oxide
	12.07	0.688	2.659	33.667	(2 2 1)	
	9.44	0.885	2.511	35.751	(3 1 1)	

Table 1. Structure and synthetic nano composite size using XRD analysis

شکل ۴. نتایج طیف XRD

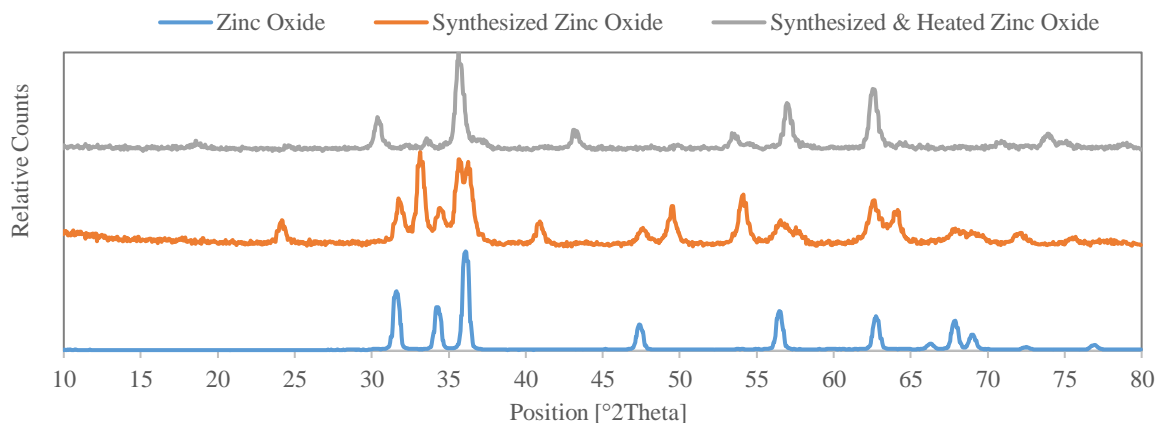


Fig. 4. XRD data

جدول ۲. اطلاعات نتایج XRF

Si	Fe	Zn	Nano particles
0	0	100	Zinc Oxide
1.27	57.13	41.60	Synthesized Zinc Oxide
1.1	61.13	37.77	Synthesized & Heated Zinc Oxide

Table 2. XRF result

۳۰۰۰ cm⁻¹ تا ۳۴۵۰ cm⁻¹ مربوط به پیوند O-H است که این گروه عامل آزادسازی رادیکال آزاد هستند. پیک‌های محدوده ۲۳۰۰ cm⁻¹ پیوند C-N را نشان می‌دهند. پیک‌های ۲۹۰۰ تا ۲۹۵۰ cm⁻¹ مربوط به پیوندهای C-H لغزشی هستند. پیک‌های مربوط به ارتعاشات خمشی آب روی ماده نیز در محدوده ۱۶۵۰ cm⁻¹ تا ۴۵۰ cm⁻¹ است. در هر سه نمونه در محدوده ۴۷۰۰ cm⁻¹ پیک‌هایی مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاش کششی می‌باشد. با اضافه کردن اکسید آهن به اکسیدروی تغییرات در نمودار مشاهده می‌شود.

نتایج حاصل از بررسی نتایج FTIR نمونه‌های اکسیدروی و اکسیدروی به همراه اکسید آهن بال میلز شده و اکسیدروی و اکسیدروی به همراه اکسید آهن بال میلز شده و عملیات حرارتی دیده در شکل (۵) ارائه شده است. در هر سه نمونه پیک‌های

شکل ۵. داده‌های مربوط به FTIR

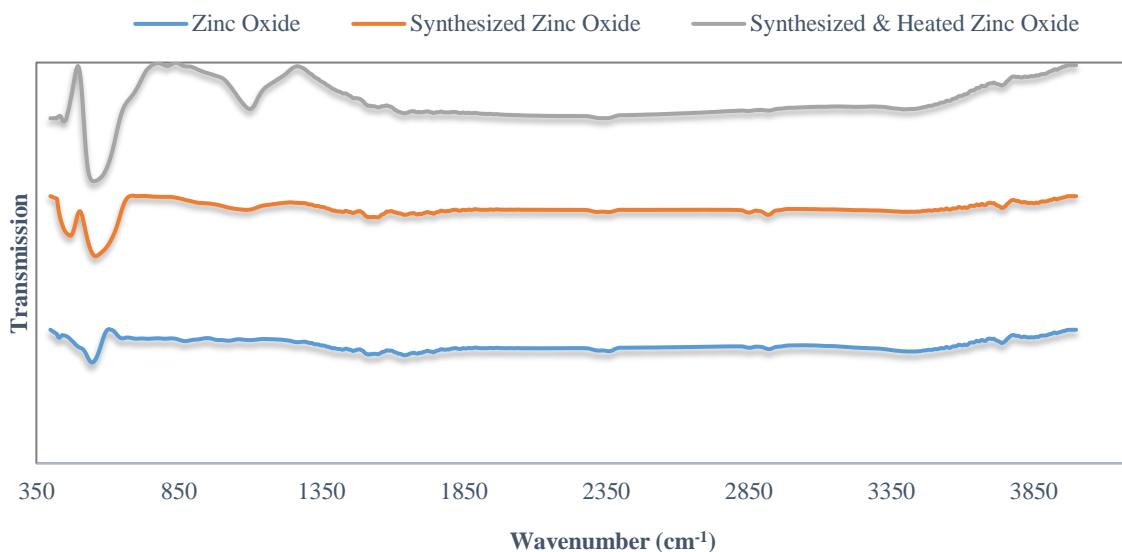


Fig. 5. FTIR data

تحریک الکترون‌ها از باند ظرفیت به باند رسانایی کاهش می‌یابد. هرچه شکاف انرژی کمتر شود، فاصله بین ترازها کاهش یافته و انرژی مربوط به تحریک الکترون کاهش می‌یابد.

شکل ۶. داده‌های مربوط به DRS

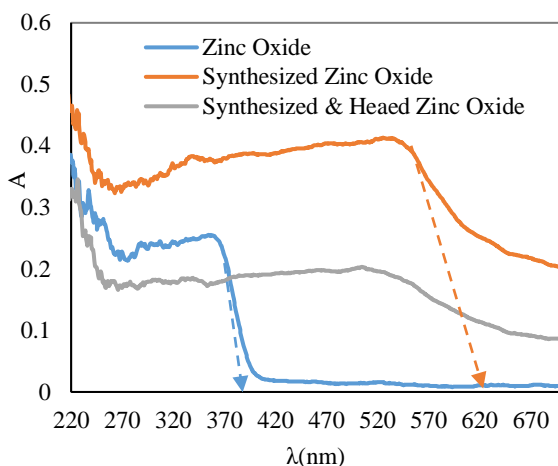


Fig. 6. DRS data

۲-۳- نتایج حاصل از معدنی سازی

برای حذف آلایندہ دو سازوکار وجود دارد. سازوکار اول تخریب آلایندہ به وسیله ذرات فتوکاتالیست و دوم تولید رادیکال‌های آزاد و تخریب آلایندہ به وسیله آن که در این آزمایش سازوکار دوم در نظر گرفته می‌شود. روند معدنی سازی

در نمودار مربوط به آنالیز DRS که در شکل (۶) نشان داده شده است، محور افقی طول موج اشعه تابانده شده برحسب نانومتر و محور عمودی درصد بازتاب نفوذی را نشان می‌دهد که به کمک رابطه انرژی گاف نواری با استفاده از رابطه (۳) به دست می‌آید.

$$\alpha(\lambda) = (2/303A)/d \propto (h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

که در این معادله A مقدار جذب در طول موج λ بر حسب nm، ضخامت لایه بر حسب nm، α ثابت جذب، $h\nu$ انرژی فوتون برحسب eV و E_g انرژی گاف نواری مستقیم برحسب eV است. مقادیر شکاف انرژی با استفاده از طول موج آستانه جذب به کمک داده‌های ترسیمی و ثابت پلانک و سرعت نور محاسبه شدند. طبق نتایج به دست آمده شکاف انرژی اکسیدروی برابر با ۳/۱۷۹eV و اکسید آهن بال میلز شده برابر با ۱/۹۰۷eV و نانوکامپوزیت ZnO / α -Fe₂O₃ برابر با ۱/۸۷۸eV است. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، شکاف انرژی کاتالیست کاهش یافته و در نتیجه تحریک الکترونی افزایش می‌یابد، بنابراین در مدت زمان تابش دهی توانایی تجزیه بیشتر آلایندہ وجود دارد. در واقع انجام سنتز باعث کاهش شکاف انرژی شده بنابراین انرژی لازم برای

و سپس کاهش پیدا می کند و تقریباً ثابت می ماند، که این موضوع در واقع بیانگر اشباع شدن مکان های فعال کاتالیست و عدم تولید رادیکال برای تخریب بیشتر ماده آلی می باشد [25].

شکل ۷. عملکرد نانوکامپوزیت ZnO/ α -Fe₂O₃ در معدنی سازی آلاینده

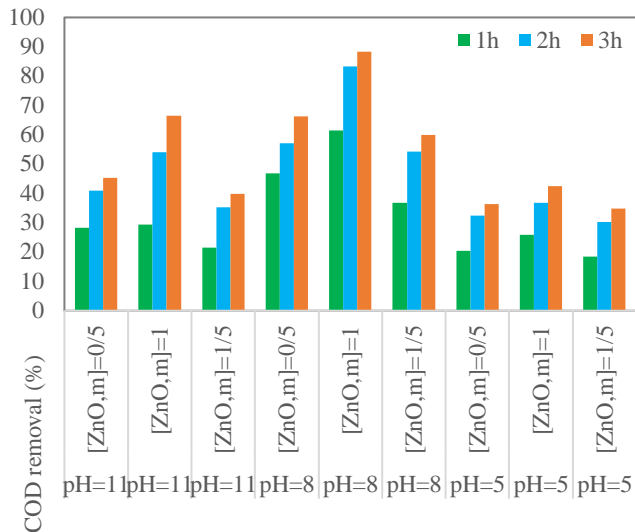


Fig. 7. ZnO/ α -Fe₂O₃ nanocomposite performance in pollutant mineralization

شکل ۸. عملکرد اکسیدروی در معدنی سازی آلاینده

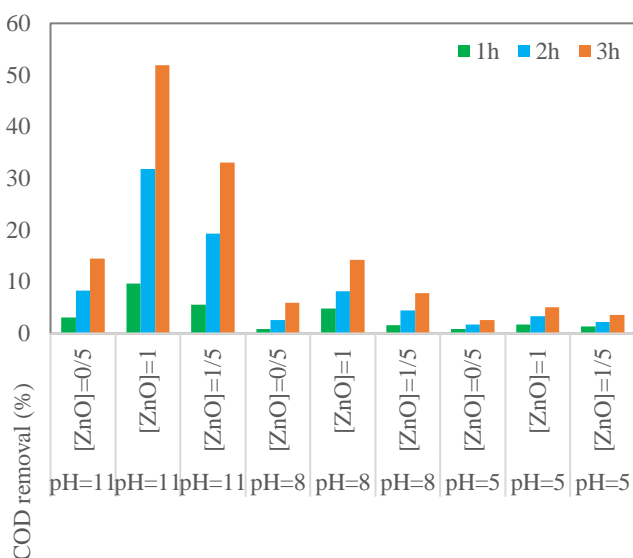


Fig. 8. Zinc Oxide performance in pollutant mineralization

اکسیدروی در pH های مختلف در شکل (۷) و روند معدنی سازی نانوکامپوزیت ZnO/ α -Fe₂O₃ در pH های مختلف در شکل (۸) و میزان تغییرات COD با کاتالیست اصلاح شده در غلظت ۱g/L در شکل (۹) ارائه شده است.

بطور کلی با افزایش pH میزان معدنی سازی اکسیدروی افزایش می یابد، که با مطالعات پیشین نیز هماهنگی دارد [21-22]. نتایج نشان می دهد که با کاهش pH و در نتیجه کاهش میزان غلظت یون هیدروژن، با توجه به هم بار بودن کاتالیست و محیط، نیروی جاذبه الکترواستاتیکی کاهش یافته و میزان معدنی سازی در اکسیدروی کاهش می یابد. این کاهش باعث می شود که الکترون های کمتری از کاتالیست تثبیت شده تحریک شده و رادیکال های فعال هیدروکسیل کمتری تولید شود که نتیجه آن کاهش در سرعت اکسیداسیون فتوکاتالیستی می شود. نانوکامپوزیت ZnO/ α -Fe₂O₃ در محیط تقریباً خنثی بهترین عملکرد را نشان داد. برای غلظت کاتالیست نیز باید میزان آن به قدری باشد که توانایی ایجاد رادیکال های هیدروکسیل برای معدنی سازی را داشته باشد و از طرف دیگر میزان آن قدری نباشد که باعث کدورت بالا در محلول شود و مانع از رسیدن اشعه لامپ UV برای فعال سازی کاتالیست برای تولید رادیکال هیدروکسیل شود و قدرت لازم برای حذف COD را داشته باشد. در واقع افزایش بیش از حد غلظت کاتالیست سبب کاهش نفوذ UV و افزایش پراکندگی آن می شود. مطالعات اثبات کرده اند که میزان حذف به صورت مستقیم به تعداد مکان های فعال و جذب نور توسط کاتالیست وابسته است. غلظت مناسب کاتالیست باعث پیشرفت فرایند فتوکاتالیستی به علت افزایش تولید حفره جفت الکترونی و رادیکال هیدروکسیل و سوپراکساید می شود [23-24]. مهمترین عامل در افزایش راندمان حذف ماده آلاینده مربوط به تغییر فتوکاتالیست از اکسیدروی به نانوکامپوزیت ZnO/ α -Fe₂O₃ است. همان گونه که در شکل های (۷) و (۸) نشان داده شده است، افزایش راندمان حذف COD در تمامی نمودارها با تغییر نوع فتوکاتالیست آشکار است. بطور کلی در هر دو کاتالیست با افزایش زمان ماند، روند معدنی سازی افزایش می یابد و باید در نظر داشت که شیب افزایش معدنی سازی در ابتدا بسیار بالا

میزان همبستگی داده‌ها و سرعت واکنش موید هماهنگی معادلات ارائه شده در این شکل از مدل مدل لانگمیر-هینشود است. ثابت سرعت واکنش در بهترین شرایط که شامل اکسیدروی اصلاح شده و غلظت کاتالیست ۱ g/L و تعداد ۲ عدد لامپ ۸ وات UVC و pH= ۸ در مدت ۳ ساعت به میزان 0.043 min^{-1} بدست آمد.

۳- نتیجه گیری

با انجام سنتز کاتالیست، هماهنگی الگوهای XRD نمونه‌ها و ساختار کریستالی برای ZnO و Fe₂O₃ به صورت هگزاگونال و کاهش ابعاد کاتالیست از ۳۶ نانومتر به ۱۰ نانومتر طبق رابطه شرر مشاهده شد که در پژوهش انجام شده توسط Lemine به اندازه ذرات ۱۰ نانومتر و در پژوهش Chaudhury به ۱۷ نانومتر دست پیدا کردند [14, 16]. نتایج حاصل از تصاویر SEM نیز در نمونه نانوکامپوزیت ZnO/α-Fe₂O₃ به نسبت ZnO بیانگر سنتز صحیح و قرارگیری ذرات اکسید آهن در منافذ اکسیدروی است. در ضمن، بر اساس نتایج حاصل از آنالیز DRS، اکسیدروی شکاف انرژی ای برابر با ۳/۱۷۹ الکترون‌ولت و اکسیدروی و اکسید آهن بال‌میلز شده شکاف- انرژی ای برابر با ۱/۹۰۷ الکترون‌ولت و اکسیدروی و اکسید آهن بال‌میلز شده و حرارت دیده برابر با ۱/۸۷۸ الکترون-ولت است، که بیانگر بهبود کاتالیست در هر مرحله و کاهش انرژی فعال سازی هست که در پژوهش‌های مشابه انجام شده توسط Lemine به شکاف انرژی ۲/۱۳eV و Chaudhury به شکاف انرژی ۲/۲eV دست یافتند [16, 14]. در واکنش کاتالیستی با افزایش زمان ماند، کاتالیست با بروز بیشتر خواص فتوکاتالیستی سبب معدنی سازی بهتر فرایند می‌شود. باید در نظر داشت که شیب افزایش معدنی سازی در ابتدا بسیار بالا و سپس به علت اشباع حفرات کاهش چشمگیری پیدا می‌کند و تقریباً می‌توان بیان کرد که به میزان ثابتی می‌رسد و با افزایش زمان ماند، تقریباً افزایش روند معدنی سازی متوقف می‌شود. میزان غلظت کاتالیست باید به اندازه‌ای باشد که توانایی ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل برای معدنی سازی را داشته باشد و از طرف دیگر میزان آن قدری نباشد که باعث کدورت بالا در

شکل ۹. روند تغییرات COD در غلظت کاتالیست ۱g/L نانوکامپوزیت ZnO/α-Fe₂O₃

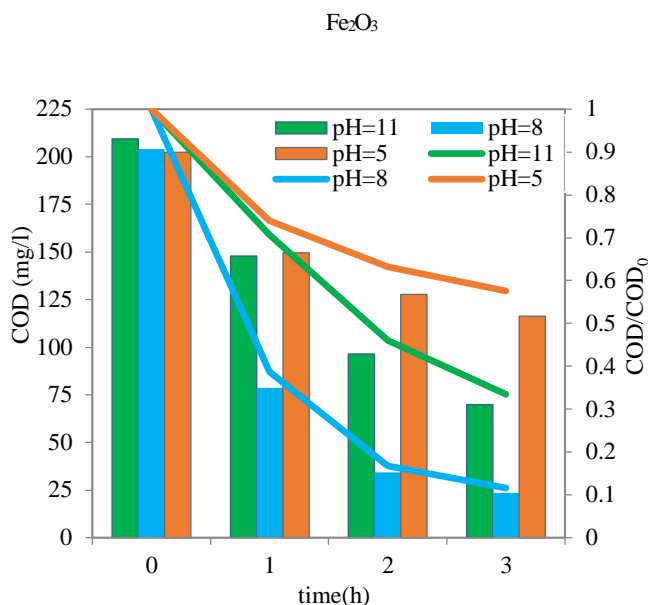


Fig. 9. The trend of COD changes in catalyst concentration of 1g/L ZnO/α-Fe₂O₃ nanocomposite

۳-۲- تعیین سینتیک فرایند

مطابق رابطه (۲) که سینتیک شبه درجه اول است مقادیر C و C₀ به ترتیب برابر با مقدار COD در لحظه و مقدار COD اولیه و t برابر با زمان ماند بوده و شیب نمودار که از مبدا مختصات می‌گذرد بیانگر ثابت سرعت معادله شبه درجه اول برای معدنی سازی آلایندہ آلی است. در شکل (۱۰) بررسی میزان سرعت واکنش در غلظت ۱g/L نانوکامپوزیت ZnO/α-Fe₂O₃ و در pHهای مختلف نشان داده شده است.

شکل ۱۰. بررسی سینتیک در غلظت کاتالیست ۱g/L نانوکامپوزیت ZnO/α-Fe₂O₃

در pHهای مختلف

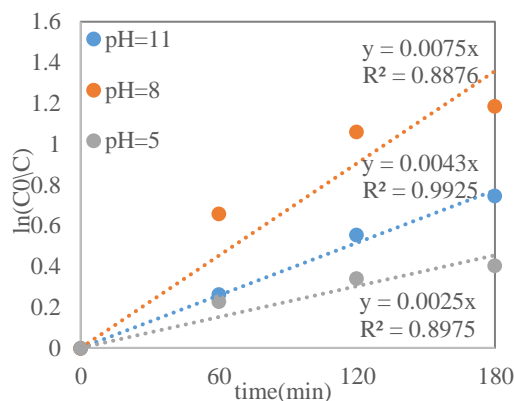


Fig. 10. Kinetics study of 1g/L of ZnO/α-Fe₂O₃ nanocomposite in different pH

vitro. Environmental toxicology and pharmacology, 38(3), 838-844.

[5] Fadic, X., Placencia, F., Domínguez, A. M., & Cereceda-Balic, F. (2017). *Tradescantia as a biomonitor for pesticide genotoxicity evaluation of iprodione, carbaryl, dimethoate and 4, 4'-DDE*. Science of The Total Environment, 575, 146-151.

[6] Khara H, Salar Amoli J, Mazlomi H, Nezami Sh, Zolfinejad K, Khodaparast S H, et al. *Survey on season agricultural pesticides (hinozan, machete, diazinon) in the Ashmak River of Gilan*. Journal of Biological Sciences of Lahijan. 2009;1:29-43 (in Persian).

[7] Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). *Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment*. Environmental Chemistry Letters, 17(1), 145-155.

[8] Brienza, M., & Katsoyiannis, I. A. (2017). *Sulfate radical technologies as tertiary treatment for the removal of emerging contaminants from wastewater*. Sustainability, 9(9), 1604.

[9] Badawy MI, Montaser Y, Chaly T, Goda-Allah A. *Advanced oxidation processes for the removal of organic phosphorous pesticides from wastewater*. Desalination. 2005;194:166-75.

[10] Mezzanotte V, Canziani R, Sardi E, Spada L. *Removal of pesticides by a combined ozonation/attached biomass process Sequence*. Ozone: Science and Engineering. 2005;27(4):327-31.

[11] Walid KL, Al-Qoda Z. *Combined advanced oxidation and biological treatment processes for the removal of pesticides from aqueous solutions*. Journal of Hazardous Materials. 2006;137:489-97.

[12] Rajeswari R, Kanmani S. *A study on synergistic effect of photocatalytic ozonation for carbaryl degradation*. Desalination. 2009 Jun 1;242(1-3):277-85.

[13] Vishnuganth, M. A., Remya, N., Kumar, M., & Selvaraju, N. (2017). *Carbofuran removal in continuous-photocatalytic reactor: Reactor optimization, rate-constant determination and carbofuran degradation pathway analysis*. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 52(5), 353-360.

[14] Chaudhury CR, Roychowdhury A, Das A, Das D. *Magneto-optical properties of α -Fe₂O₃@ ZnO nanocomposites prepared by the high energy ball-milling technique*. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2016;92:38-44.

محلول شود و مانع از رسیدن اشعه لامپ UV برای فعال‌سازی کاتالیست برای تولید رادیکال هیدروکسیل شود. در بهترین شرایط فتوکاتالیست اصلاح شده ۳۷٪ عملکرد بهتری را نشان داد. مقدار راندمان حذف آلاینده با COD در فرایند فتوکاتالیستی با غلظت ۱ g/L نانوکامپوزیت ZnO/ α -Fe₂O₃ و تعداد ۲ عدد لامپ ۸ وات UVC و pH=۸ در مدت ۳ ساعت به میزان ۸۸٪ تعیین شد که در تحقیق Rajeswari راندمان حذف ۹۲٪ و در پژوهش Vishnuganth به میزان ۷۶٪ تعیین شد [12, 13]. ثابت سرعت واکنش در این پژوهش به میزان 0.0043 min^{-1} حاصل شد.

۴- تشکر و قدردانی

بدین‌وسیله از معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه خوارزمی برای پشتیبانی در انجام این پژوهش صمیمانه تشکر می‌نمایم.

۵- اعلام تعارض منافع

نویسندگان اعلام می‌کنند که هیچ نوع تعارض منافی وجود ندارد.

References

۶- منابع

- [1] Martin-Reina, J., Duarte, J. A., Cerrillos, L., Bautista, J. D., & Moreno, I. (2017). *Insecticide reproductive toxicity profile: organophosphate, carbamate and pyrethroids*. J Toxins, 4(1), 7.
- [2] Sulaiman, N. S., Rovina, K., & Joseph, V. M. (2019). *Classification, extraction and current analytical approaches for detection of pesticides in various food products*. Journal of Consumer Protection and Food Safety, 1-13.
- [3] El-Shafai, N. M., El-Khouly, M. E., El-Kemary, M., Ramadan, M. S., Derbalah, A. S., & Masoud, M. S. (2019). *Fabrication and characterization of graphene oxide-titanium dioxide nanocomposite for degradation of some toxic insecticides*. Journal of industrial and engineering chemistry, 69, 315-323.
- [4] Jorsaraei, S. G. A., Maliji, G., Azadmehr, A., Moghadamnia, A. A., & Faraji, A. A. (2014). *Immunotoxicity effects of carbaryl in vivo and in*

nanophotocatalytic degradation and detoxification of CI direct blue 86 from Aquatic Solution Using UVA/TiO₂ and UVA/ZnO. Journal of Mazandaran University of Medical Sciences, 26(143), 145-159.

[22] Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F., & Yerushalmi, L. (2016). *Removal of pharmaceuticals and endocrine disrupting compounds from water by zinc oxide-based photocatalytic degradation: a review.* Sustainable cities and society, 27, 407-418.

[23] Patil, A. B., Patil, K. R., & Pardeshi, S. K. (2010). *Ecofriendly synthesis and solar photocatalytic activity of S-doped ZnO.* Journal of Hazardous Materials, 183(1-3), 315-323.

[24] Gaya UI, Abdullah A, Zainal Z, Zobir Hussein M. *Photocatalytic treatment of 4-chlorophenol in aqueous ZnO suspensions: Intermediates, influence of dosage and inorganic anions.* Hazardous Materials, 2009. 165: 63-75

[25] Khaki, M. R. D., Shafeeyan, M. S., Raman, A. A. A., & Daud, W. M. A. W. (2018). *Evaluating the efficiency of nano-sized Cu doped TiO₂/ZnO photocatalyst under visible light irradiation.* Journal of Molecular Liquids, 258, 354-365.

[15] Güler SH, Güler Ö, Evin E, Islak S. Electrical and optical properties of ZnO-milled Fe₂O₃ nanocomposites produced by powder metallurgy route. Optik. 2016;127(6):3187-91.

[16] Lemine O, Bououdina M, Sajjedine M, Al-Saie A, Shafi M, Khatab A, et al. Synthesis, structural, magnetic and optical properties of nanocrystalline ZnFe₂O₄. Physica B: Condensed Matter. 2011;406(10):1989-94.

[17] Balachandar, V., Brijitta, J., Viswanathan, K., & Sampathkumar, R. (2020). *Investigations on the Structural, Optical and Dielectric Properties of Ball-Milled ZnO-Fe₂O₃ Nanocomposites.* International Journal of Nanoscience, 1950034.

[18] Eaton AD, Franson MAH. *Standard methods for the examination of water & wastewater: Amer Public Health Assn;* 2017.

[19] Wu, Changle. "Facile one-step synthesis of N-doped ZnO micropolyhedrons for efficient photocatalytic degradation of formaldehyde under visible-light irradiation." Applied surface science 319 (2014): 237-243.

[20] Malayeri, M., Haghghat, F., & Lee, C. S. (2019). *Modeling of volatile organic compounds degradation by photocatalytic oxidation reactor in indoor air: A review.* Building and Environment.

[21] Jaafarzadeh Haghghifard, N., Mirali, S., Jorfi, S., Dinarvand, F., & Alavi, N. (2016). *Efficiency study on*

Mineralization of organic pollutants of carbamate using synthetic nano photocatalyst of ZnO/ α -Fe₂O₃

A. Dehghan¹, M. Delnavaz^{2*}

1. MSc Student in Civil-Environmental Engineering, Kharazmi University

2. Associate professor, Faculty of Engineering, Civil Engineering Department, Kharazmi University

*delnavaz@khu.ac.ir

Abstract

Ingredients in agricultural pesticides are a group of chemicals and synthetics that are widely used in the industry. The constant entry of these substances into water resources produces very high levels of pollution, which poses a threat to aquatic environments and their organisms. In recent years, food safety concerns have become an important issue in developing countries. In agriculture, pesticides are used to control pests and increase yields. However, overuse of pesticides, even in low concentrations, can cause health problems and environmental pollution. Among the pesticides used in agriculture are organophosphorus, carbamate and pyrethroid pesticides. Organophosphorus and carbamates have the highest levels of consumption to deal with plant pests. carbaryl, which belongs to the carbamate family, is a highly toxic insecticide. It is widely used in trees, vegetables, grains, herbs and tea. carbamate remains in soil and water due to its frequent and continuous use. The best way to prevent health and environmental hazards caused by pesticides is to prevent them from entering water sources. In the absence of effective control and their entry into water sources, conventional treatment methods will have little effect on their removal. For example, processes such as sedimentation, filtration, disinfection, and surface adsorption will be able to remove small amounts of pesticides. In this study, the photocatalyst was synthesized by ball mills method. In this method, oxide and iron oxide nanoparticles were rotated in half steel compartment (40.5 g of oxide and 80 g of iron oxide) for 12 hours in a high-energy satellite mill at 300 rpm. The weight ratio of the catalyst to 10 mm spheres is 1:20 and for each 15 min rotation, 5 min rest and a total of 16 h cyclical rotation was performed in the device to complete the nanocomposite synthesis process. Heat treatment was carried out for 1 hour by a muffle furnace at 700 ° C. Also, this nanocomposite were characterized with the analysis of XRD, XRF, DRS and FTIR. The XRD analysis showed the hexagonal structure of nanocomposite with using of Debye-Scherrer relationship, the crystals size of ZnO/ α -Fe₂O₃ nanocomposite was calculated about 10.66 nm. SEM images showed the Fe₂O₃ nanoparticle Placement between ZnO nanoparticles. Result of DRS revealed that band gaps of the ZnO and Ballmiled iron oxide and heated was 1.878 eV. By FTIR analysis, peaks of Zn-O and Fe-O were observed in the nanocomposite. According to EDX analysis for the weight values of Zn and Fe and O of ZnO/ α -Fe₂O₃ nanocomposite was 5.30% and 55.8%. According to XRF analysis, the weight values of Zn and Fe in ZnO/ α -Fe₂O₃ nanocomposites were 77.33% and 61.13%, respectively. The photocatalytic activity of the synthesized ZnO/ α -Fe₂O₃ nanocomposite under UV irradiation was analyzed by two 8 watts UVC lamps for mineralization of organic carbamate pollutants from agricultural wastewater. In this design ZnO/ α -Fe₂O₃ nanocomposite concentration, pH and radiation time were considered as effective quantitative variables and the type of catalyst consumed as effective qualitative variables. Reaction rate reached best at 0.0043 min⁻¹ in the best conditions, including modified oxide and catalyst concentration of 1 gr/l and two 8W UV lamps and pH = 8 for 3 hours.

Keywords: Carbamate, Photocatalytic process, UV-vis light, ZnO/ α -Fe₂O₃ nanocomposite