

## مروری بر کاتالیست های تبدیل آلایندگی ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول

نوید احدی جمایران<sup>۱\*</sup>، علی نعمت‌الزاده<sup>۲</sup>، بهروز میرزایی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup> کارشناس ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

<sup>۲</sup> استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

<sup>۳</sup> استاد، گروه مهندسی شیمی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

\* نویسنده مسئول: نوید احدی جمایران

### چکیده

با توجه به آلودگی محیط زیست توسط پساب های صنعتی به خصوص وجود ماده ی سمی ۴-نیتروفنول، تبدیل آن به ماده ای با سمیت کمتر و کاربردی تر ۴-آمینوفنول حائز اهمیت است. این واکنش از نظر ترمودینامیکی انجام پذیر است ولی از نظر سینتیکی به علت کم بودن ثابت سرعت واکنش به دشواری صورت می گیرد. لذا استفاده از کاتالیست جهت افزایش ثابت سرعت واکنش مورد توجه محققان قرار گرفته است. در کار حاضر به مطالعه ی مروری کارهای انجام شده بر روی کاتالیست های مختلف پرداخته شده است. نتایج نشان داد استفاده از ذرات کاتالیستی کامپوزیتی به خصوص ذرات مغناطیسی بسیار مفید است. از سوی دیگر، اکسید گرافن به عنوان ماده ای کاربردی در کنار انتخاب صحیح نوع و مقدار بهینه ی ذرات کاتالیستی می تواند منجر به دستیابی به مقادیر بسیار بالای ثابت سرعت واکنش مذکور شود.

واژگان کلیدی: کاتالیست، ۴-نیتروفنول، ۴-آمینوفنول، آلایندگی، اکسید گرافن، کامپوزیت، نانوذرات.

## مقدمه

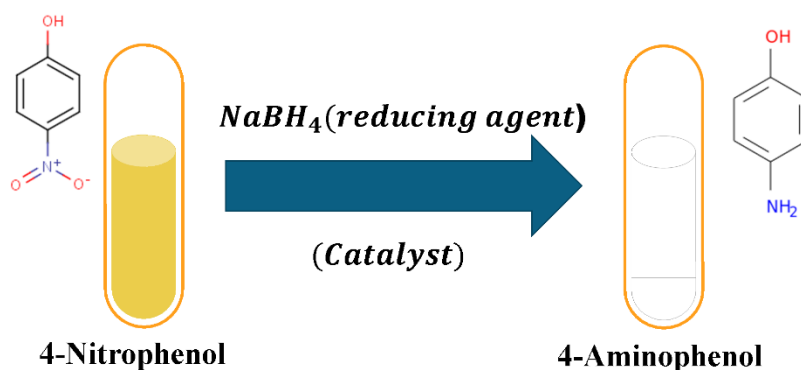
ترکیبات نیتروآروماتیک به طور گسترده در ساخت رنگدانه‌ها، داروها، رنگ‌ها، مواد منفجره، پلاستیک‌ها و آفت کش‌ها و عوامل قارچ-کش استفاده می‌شود [۱]. با این حال، این ترکیبات آلی آلاینده‌های بسیار خطرناکی هستند که در پساب‌های کشاورزی و صنعتی یافت می‌شوند که باعث تشدید و آسیب‌های قابل توجهی به محیط زیست می‌شوند [۲]. در میان ترکیبات نیتروآروماتیک، ۴-نیتروفنول یکی از سمی‌ترین و مقاوم‌ترین آلاینده‌های آلی است که اغلب از صنایع مواد منفجره، نرم کننده‌ها، علف‌کش‌ها و آفت‌کش‌ها آزاد می‌شود [۳]. علاوه بر این، رنگ‌های مصنوعی در صنایع مختلف از جمله چرم‌سازی، رنگرزی پارچه، پلاستیک، کاغذسازی و خمیرسازی و چاپ نیز به طور گسترده مورد استفاده قرار گرفته‌اند و می‌توانند عاملی برای آلودگی محیط زیست باشند [۴]. از سوی دیگر، با توجه به ویژگی‌های سمی و جهش‌زا، ۴-نیتروفنول به طور مستقیم به سلامت انسان آسیب می‌رساند [۵]. بنابراین، یافتن فن‌آوری‌های مؤثر برای حذف ۴-نیتروفنول از پساب‌های صنعتی قبل از تخلیه به محیط ضروری است. ۴-آمینوفنول سمیت کمتری دارد و زیست تخریب پذیرتر است. همچنین یک ماده واسطه حیاتی برای تولید داروهای ضد درد و تب‌بر است. بنابراین، کاهش ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول با استفاده از  $\text{NaBH}_4$  به عنوان عامل کاهنده، یک روش عملی مؤثر برای حذف ۴-نیتروفنول مضر است [۶]. متأسفانه، واکنش کاهش تبدیل ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول از نظر ترمودینامیکی امکان پذیر است اما انرژی فعال‌سازی بزرگ، از نظر سینتیکی مانع می‌شود [۷]. از این رو، استفاده از کاتالیست‌های فعال برای تسریع واکنش کاهش ضروری است. هدف از انجام این مطالعه، بررسی کاتالیست‌های مختلف مورد استفاده در تبدیل این آلاینده‌ی آلی است.

## روش پژوهش

در این مطالعه، به منظور بررسی و مقایسه‌ی کاتالیست‌های مورد استفاده در تبدیل کاتالیستی ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول از نظر رفتار سینتیکی و ثابت سرعت واکنش حین استفاده از این کاتالیست‌ها، مروری بر کارهای قبلی انجام و نتایج به صورت یک مقاله مروری گردآوری شد.

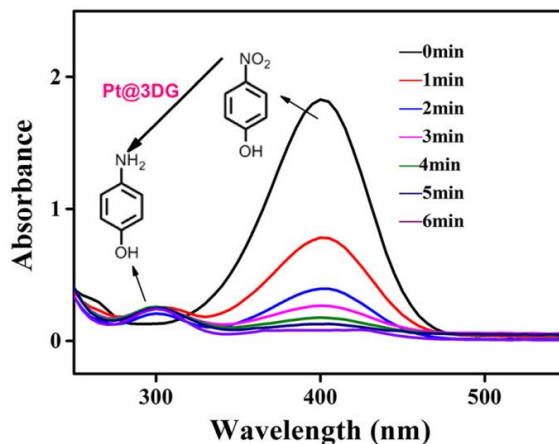
## یافته‌ها

بررسی منابع مختلف نشان داد که برای واکنش کاهش کاتالیستی ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول، با افزودن عامل کاهنده  $\text{NaBH}_4$  به ۴-نیتروفنول، محلول یون ۴-نیتروفنولات، رنگ زرد روشن را نشان می‌دهد و پس از کاهش کاتالیستی به دلیل تبدیل ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول، محصول موجود بی‌رنگ می‌شود [۸-۱۰]. شکل (۱) شماتیک تغییر رنگ این تبدیل کاتالیستی را نشان می‌دهد.



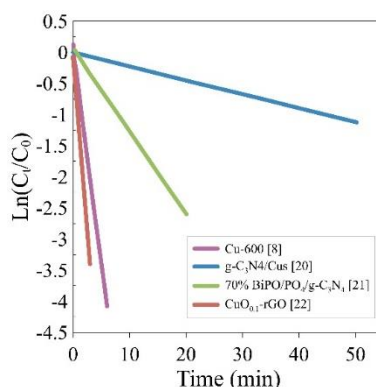
شکل ۱- شماتیک تغییر رنگ تبدیل کاتالیستی ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول در حضور  $\text{NaBH}_4$

واکنش‌های کاتالیستی را می‌توان به راحتی با استفاده از طیف جذبی UV-Vis مانیتور کرد. با بررسی منابع موجود برای تبدیل کاتالیستی ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول می‌توان دریافت که با افزودن  $\text{NaBH}_4$  قبل از واکنش کاتالیستی، رنگ محلول از زرد روشن به زرد تیره تغییر کرده و پیک جذب نور ۴-نیتروفنول به ۴۰۰ نانومتر تغییر می‌یابد [۱۱-۱۵]. پس از افزودن کاتالیست، با افزایش زمان واکنش، جذب نور در طول موج ۴۰۰ نانومتر به تدریج کاهش می‌یابد، در همین حال، یک پیک جذبی جدید در حدود ۳۰۰ نانومتر ایجاد می‌شود که نشان‌دهنده تبدیل ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول است [۱۶-۱۹]. شکل (۲) تغییرات نمودار طیف جذبی UV-Vis این تبدیل کاتالیستی را برای کاتالیست پلاتین بر پایه هیدروژل گرافن سه‌بعدی نشان می‌دهد [۹].



شکل ۲- طیف جذب UV-Vis ۴-نیتروفنول در کاهش کاتالیستی توسط  $\text{NaBH}_4$  در حضور کاتالیست پلاتین بر پایه هیدروژل سه بعدی  $\text{Pt@3DG}$  [۹].

شکل (۳) نمودار  $\ln(C_t/C_0)$  بر حسب زمان  $t(\text{min})$  برای واکنش تبدیل کاتالیستی ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول برای کاتالیست‌های مختلف را نشان می‌دهد که در آن  $C_t$  و  $C_0$  به ترتیب غلظت اولیه و غلظت باقیمانده ۴-نیتروفنول در محلول آبی است [۸، ۲۰-۲۲].



شکل ۳- نمودار  $\ln(C_t/C_0)$  بر حسب زمان  $t(\text{min})$  برای واکنش تبدیل کاتالیستی ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول برای کاتالیست‌های مختلف.

همانطور که مشاهده می‌شود نمودار  $\ln(C_t/C_0)$  بر حسب زمان  $t(\text{min})$  یک خط صاف با شیب ثابت است. بر اساس گزارشات موجود؛ غلظت محلول  $\text{NaBH}_4$  بسیار بیشتر ۴-آمینوفنول انتخاب می‌شود [۲۳، ۲۴]، زیرا غلظت باید در طول واکنش ثابت بماند. لذا شیب این خط برابر با  $k_{app}$  یعنی ثابت سرعت واکنش شبه مرتبه اول است که به مکانیزم لانگویِر-هینشلوود معروف است [۲۵]. رابطه (۱) این وابستگی خطی را نشان می‌دهد.

$$\ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = -k_{app} t \quad (1)$$

هر چه مقدار ثابت سرعت واکنش بالاتر باشد، سرعت واکنش بیشتر شده و نشان دهنده عملکرد بهتر کاتالیست مورد استفاده است. مقدار ثابت سرعت واکنش تبدیل ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول بدون کاتالیست بسیار کم و برابر با  $k_{app} = 1.66 \times 10^{-5} \text{ (s)}$  است [۲۰]. بنابراین استفاده از کاتالیست‌های با کارایی زیاد، جهت افزایش ثابت سرعت واکنش، ضروری است. در ادامه، مقدار  $k_{app}$  در کاتالیست‌های مختلف با مرور کارهای انجام شده‌ی موجود، بررسی شد.

کو و همکاران در سال ۲۰۱۲، از نانوکامپوزیت اکسیدگرافن/نقره-اکسید آهن (GO/Ag-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که اکسید گرافن نه تنها به دلیل ظرفیت بارگذاری بالا بلکه به دلیل توانایی کاتالیستی بسیار زیاد حین استفاده از Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> از مواد متخلخل دیگر برتری دارد و کاتالیست تولیدی قابلیت مصرف بیش از ۱۰ چرخه متوالی را دارد [۲۶].

سرکار و دالویی در سال ۲۰۱۵، از نانوکامپوزیت اکسید مس/اکسید گرافن یافته (CuO/rGO) برای سه مقدار مختلف ۰/۰۱، ۰/۰۵ و ۰/۱ مول اکسید مس در ۱۰۰۰ میلی گرم اکسید گرافن استفاده کردند. نتایج نشان داد که نانوکامپوزیت تهیه شده با موفقیت در کاهش کاتالیستی ۴-نیتروفنول با فعالیت کاتالیستی عالی و هم‌افزایی نانوذرات CuO و rGO مورد استفاده قرار می‌گیرد که اهمیت نانوکامپوزیت‌های ترکیبی CuO-rGO را بیشتر نشان می‌دهد [۲۲].

ساهو و همکاران در سال ۲۰۱۶، از کاتالیست گرافن اکسید کاهش یافته و کبالت (RGO/Co) استفاده کردند. آن‌ها دریافتند نانوکامپوزیت RGO/Co فعالیت کاتالیستی بسیار خوبی نسبت به Co خالی در رنگ‌ها نشان می‌دهد [۲۷].

صادق محمد و همکاران در سال ۲۰۱۶، از کاتالیست نانوکامپوزیت اکسید گرافن کاهش یافته، زینک تنگستات و اکسید آهن (RGO-ZnWO<sub>4</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که نانوکامپوزیت RGO-ZnWO<sub>4</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> حاصل دارای فعالیت کاتالیستی برجسته در کاهش ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول در حضور NaBH<sub>4</sub> است که در عرض ۴۰ ثانیه تکمیل می‌شود. این کاتالیست به دلیل جذب شیمیایی و اثرات انتقال الکترون، پایداری، قابلیت بازیافت و عملکرد کاتالیستی بالا را نشان می‌دهد [۲۸].

کهن‌ترابی و غلامی در سال ۲۰۱۷، از کاتالیست نقره-پلاتین بر روی نانوصفحات اکسید گرافن مغناطیسی (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@GO-AgPt) با درصد‌های مختلف نقره و پلاتین استفاده کردند. نشان آن‌ها نشان داد که نانوکامپوزیت Ag<sub>75</sub>Pt<sub>25</sub>@GO-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> بهترین فعالیت کاتالیستی را در این واکنش دارد که در ۳۰ ثانیه تکمیل می‌شود [۲۹].

کهن‌ترابی و غلامی در سال ۲۰۱۸، از کاتالیست نانوکامپوزیت سه‌تایی اکسید سریم، طلا بر روی گرافیت کربن نیتريد (Au/CeO<sub>2</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که کاتالیست آماده شده، عملکرد قابل توجهی در کاهش ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول توسط محلول NaBH<sub>4</sub> به دلیل اثر هم‌افزایی عالی بین نانوذرات طلا و پایه‌ی CeO<sub>2</sub>@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> دارد و در ۴۰ ثانیه تکمیل می‌شود. لذا نتایج تأیید می‌کند که می‌توان عملکرد کاتالیستی نانوکامپوزیت Au@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> را با معرفی نانوذرات CeO<sub>2</sub> در این واکنش‌ها اصلاح کرد [۱۰].

آیودیا و ویرابه‌ادرام در سال ۲۰۱۹، از کاتالیست گرافیت کربن نیتريد با نانوصفحه مس مونوسولفید (g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>@CuS) استفاده کردند. آن‌ها دریافتند که کامپوزیت g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuS فعالیت کاتالیستی بالاتری نسبت به CuS خالص و g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> برای کاهش کاتالیستی ۴-نیتروفنول به دلیل برهمکنش هم‌افزایی بین CuS و g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>، از خود نشان داد. همچنین کامپوزیت g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/CuS پایداری و قابلیت بازیافت قابل توجهی را برای تکمیل چهار چرخه کاهش ۴-نیتروفنول نشان داد. [۲۰].

مسلمانی و همکاران در سال ۲۰۲۰، از نانوکامپوزیت کربوکسی متیل سلولز، اکسید مس و اکسید نیکل (CMC/CuO-NiO) استفاده کردند. نتایج آن‌ها نشان داد که نانوکامپوزیت CMC/CuO-NiO دارای خاصیت کاتالیستی انتخابی و قوی در مقایسه با CuO-NiO از خود نشان دادند [۳۰].

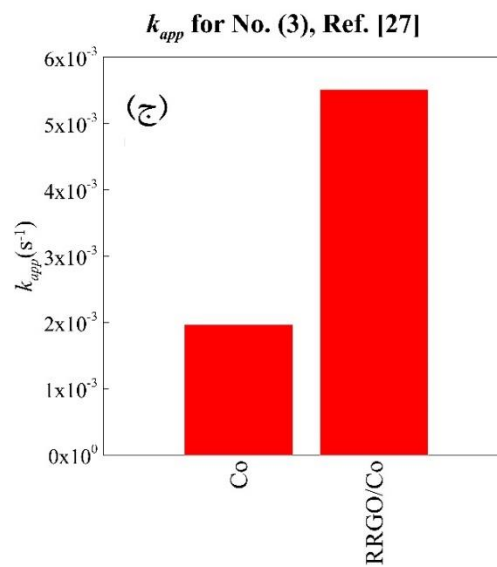
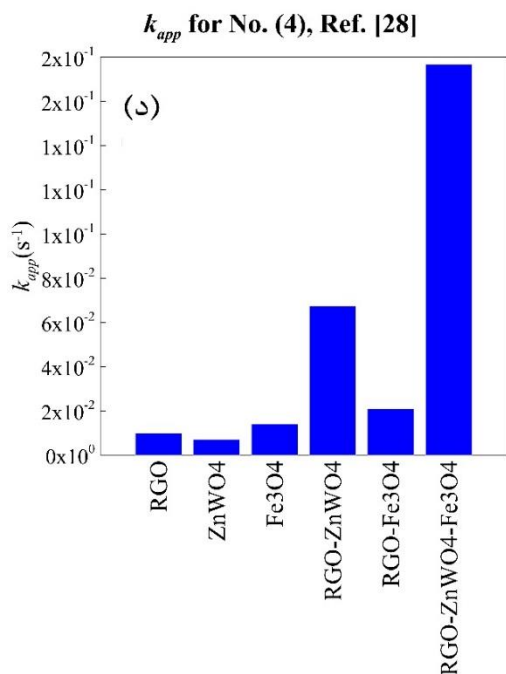
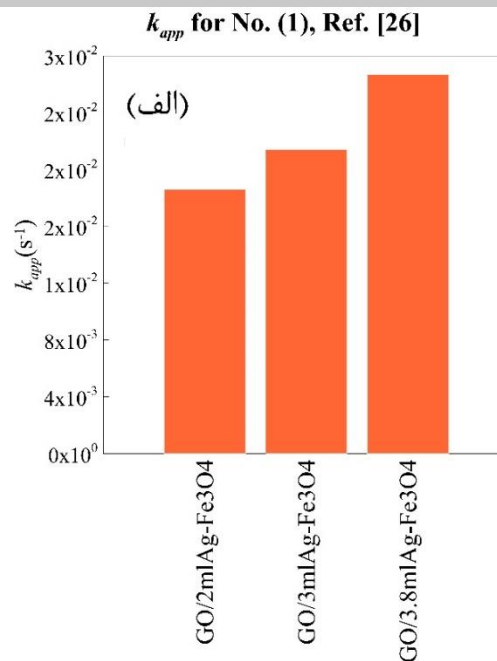
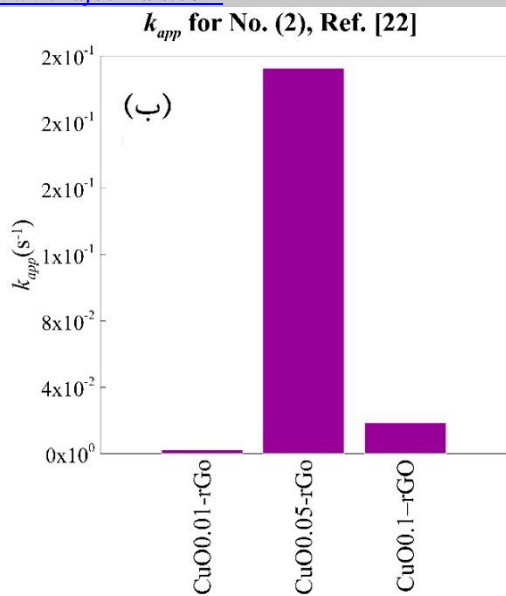
جدول شماره (۱) مقادیر  $k_{app}$  برای کاتالیست‌های استفاده شده در این منابع را نشان می‌دهد.

جدول ۱- مقادیر  $k_{app}$  برای کاتالیست‌های مختلف

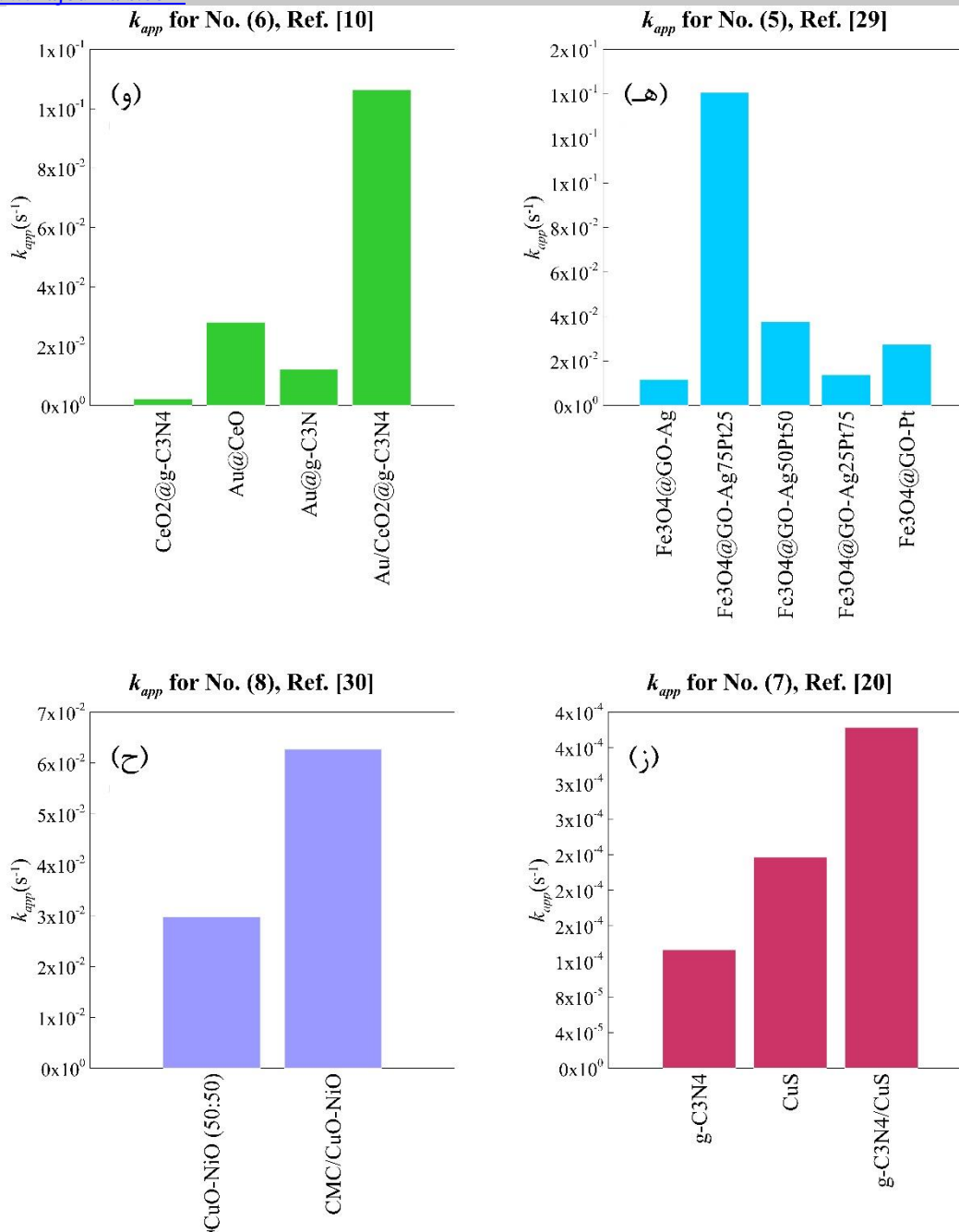
مقدار ثابت سرعت واکنش ( $k_{app} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ )	کاتالیست	نویسنده و سال	ردیف
$1.86 \times 10$	GO/2mlAg-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	کو و همکاران ۲۰۱۲ [۲۶]	۱
$2.14 \times 10$	GO/3mlAg-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		

2.67×10	GO/3.8mlAg-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
2.152 × 10 <sup>-3</sup>	CuO <sub>0.01</sub> -rGo	سرکار و دالویی ۲۰۱۵ [۲۲]	۲
2.326 × 10 <sup>-1</sup>	CuO <sub>0.05</sub> -rGo		
1.870 × 10 <sup>-2</sup>	CuO <sub>0.1</sub> -rGO		
1.97×10	Co	ساهو و همکاران ۲۰۱۶ [۲۷]	۳
5.517×10	RGO/Co		
9.95×10	RGO	صادق محمد و همکاران ۲۰۱۶ [۲۸]	۴
7.06×10	ZnWO <sub>4</sub>		
1.395×10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
6.743×10	RGO-ZnWO <sub>4</sub>		
2.083×10	RGO-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
1.7681 × 10 <sup>-1</sup>	RGO-ZnWO <sub>4</sub> -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		
1.17×10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GO- Ag	کهن ترابی و غلامی ۲۰۱۷ [۲۹]	۵
1.406×10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GO- Ag <sub>75</sub> Pt <sub>25</sub>		
3.77×10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GO- Ag <sub>50</sub> Pt <sub>50</sub>		
1.38×10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GO- Ag <sub>25</sub> Pt <sub>75</sub>		
2.74×10	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @GO- Pt		
2.06 × 10 <sup>-3</sup>	CeO <sub>2</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	کهن ترابی و غلامی ۲۰۱۸ [۱۰]	۶
2.805 × 10 <sup>-2</sup>	Au@CeO <sub>2</sub>		
1.214 × 10 <sup>-2</sup>	Au@g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		
1.0628 × 10 <sup>-1</sup>	Au/CeO <sub>2</sub> @g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>		
1.33×10	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	آیودیا و ویرابهدرام ۲۰۱۹ [۲۰]	۷
2.37×10	CuS		
3.83×10	g-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub> /CuS		
2.97 × 10 <sup>-2</sup>	CuO-NiO (50:50)	مسلمانی و همکاران ۲۰۲۰ [۳۰]	۸
6.27 × 10 <sup>-2</sup>	CMC/CuO-NiO		

شکل (۴) به تکفیک (الف-ح) مقادیر  $k_{app}$  گزارش شده در جدول (۱) را نشان می دهد.



شکل ۴- (الف) تا (ح) مقادیر  $k_{app}$  جدول (۱) برای شماره‌ی (۱) تا (۸).

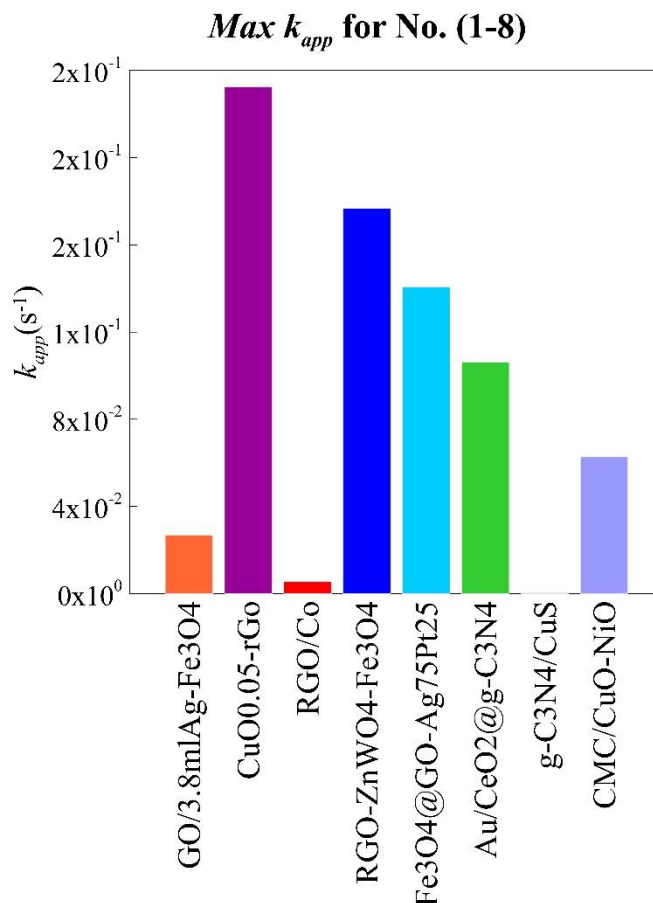


شکل ۴- (ادامه)

همانطور که در شکل (۴) مشاهده می‌شود، در تمامی موارد، استفاده از حالت کامپوزیتی نسبت به استفاده از تنها یک ذره کاتالیستی، عملکرد بهتری داشته و مقدار  $k_{app}$  بیشتری دارد. در برخی از موارد مانند حالت‌های (ب) و (ه)، مقدار بهینه برای ذرات فلزی درون کامپوزیت برای دستیابی به بیشترین مقدار  $k_{app}$  وجود دارد. لذا انتخاب مقدار صحیح نانوذرات فلزی در کاتالیست حائز اهمیت است.

برای مقایسه‌ی عملکرد هر یک از کاتالیست‌های بررسی شده، بیشترین مقدار هر جدول انتخاب و در شکل (۵) نشان داده شده

است.



شکل ۵- مقایسه‌ی بیشترین مقدار  $k_{app}$  برای کاتالیست‌های مختلف

همانطور که در شکل (۵) مشخص است، با توجه به نمودارهای پیشینه‌ی جداول (۱) و (۴) تا (۶) استفاده از نانوذرات مغناطیسی  $Fe_3O_4$  برای رسیدن مقادیر بالاتر  $k_{app}$  می‌تواند مفید باشد. از سوی دیگر، در نمودار پیشینه‌ی جداول (۱) تا (۷) یعنی حدود ۹۰ درصد منابع مورد بررسی، از اکسید گرافن استفاده شده که می‌تواند مفید باشد، با این حال نکته حائز اهمیت در نمودار پیشینه‌ی جداول (۷) و (۸)، انتخاب نادرست ذرات کاتالیستی در کنار اکسید گرافن منجر به عدم دستیابی به مقادیر بالاتر  $k_{app}$  گردیده است. از سوی دیگر، بیشترین مقدار  $k_{app}$  مربوط به شماره (۲) است که از ۰/۰۵ مول، مس اکسید به همراه ۱۰۰۰ میلی گرم اکسید گرافن استفاده شده است.

### بحث و نتیجه گیری

تبدیل کاتالیستی ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول بسیار مهم است. با توجه به کم بودن ثابت سرعت واکنش تبدیل مذکور، انتخاب و استفاده از کاتالیست‌هایی که منجر به دستیابی به بیشترین مقدار  $k_{app}$  ضروری به نظر می‌رسد. لذا با بررسی کارهای انجام شده برای استفاده از کاتالیست‌های مورد استفاده در تبدیل کاتالیستی ۴-نیتروفنول به ۴-آمینوفنول؛ می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از نانوذرات کاتالیستی به



خصوص استفاده از کامپوزیت کاتالیستی به خصوص استفاده از ذرات مغناطیسی، می تواند باعث افزایش ثابت سرعت واکنش کاتالیستی گردد. همچنین اکسید گرافن در بسیاری از مطالعات استفاده شده است که در برخی موارد کارایی خوبی داشته و در برخی دیگر از کارایی مناسبی برخوردار نبوده است. علت این امر، انتخاب ذره ی کاتالیستی همراه با اکسید گرافن است. لذا در صورت انتخاب صحیح نوع و مقدار بهینه ی ذرات کاتالیستی و نیز استفاده ی همزمان از چند ذره توصیه می شود و راه برای بررسی ذرات بیشتر با درصدهای مختلف جهت دستیابی به بیشترین مقدار  $k_{app}$  ادامه دارد.

## مراجع

1. Yang, X., H. Zhong, Y. Zhu, H. Jiang, J. Shen, J. Huang, and C. Li, *Highly efficient reusable catalyst based on silicon nanowire arrays decorated with copper nanoparticles*. Journal of Materials Chemistry A, 2014. 2(24): p. 9040-9047.
2. Hernandez-Gordillo, A., A.G. Romero, F. Tzompantzi, and R. Gómez, *Kinetic study of the 4-nitrophenol photooxidation and photoreduction reactions using CdS*. Applied Catalysis B: Environmental, 2014. 144: p. 507-513.
3. Lai, B., Z. Chen, Y. Zhou, P. Yang, J. Wang, and Z. Chen, *Removal of high concentration p-nitrophenol in aqueous solution by zero valent iron with ultrasonic irradiation (US-ZVI)*. Journal of Hazardous Materials, 2013. 250: p. 220-228.
4. Ghosh, B.K., S. Hazra, B. Naik, and N.N. Ghosh, *Preparation of Cu nanoparticle loaded SBA-15 and their excellent catalytic activity in reduction of variety of dyes*. Powder technology, 2015. 269: p. 371-378.
5. Subashchandrabose, S.R., M. Megharaj, K. Venkateswarlu, and R. Naidu, *p- Nitrophenol toxicity to and its removal by three select soil isolates of microalgae: the role of antioxidants*. Environmental toxicology and chemistry, 2012. 31(9): p. 1980-1988.
6. Herves, P., M. Pérez-Lorenzo, L.M. Liz-Marzán, J. Dzubiella, Y. Lu, and M. Ballauff, *Catalysis by metallic nanoparticles in aqueous solution: model reactions*. Chemical Society Reviews, 2012. 41(17): p. 5577-5587.
7. Menumerov, E., R.A. Hughes, and S. Neretina, *Catalytic reduction of 4-nitrophenol: a quantitative assessment of the role of dissolved oxygen in determining the induction time*. Nano letters, 2016. 16(12): p. 7791-7797.
8. Yang, T., Y. Tang, L. Liu, Y. Gao, and Y. Zhang, *Cu-anchored CNTs for effectively catalytic reduction of 4-nitrophenol*. Chemical Physics, 2020. 533: p. 110738.
9. Zou, P., M. Wang, L. Zhao, L. Dai, and Y. Wang, *One- step synthesis of Pt@ three- dimensional graphene composite hydrogel: an efficient recyclable catalyst for reduction of 4- nitrophenol*. Applied Organometallic Chemistry, 2016. 30(8): p. 722-725.
10. Kohantorabi, M. and M.R. Gholami, *Fabrication of novel ternary Au/CeO<sub>2</sub>@ gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite: kinetics and mechanism investigation of 4-nitrophenol reduction, and benzyl alcohol oxidation*. Applied Physics A, 2018. 124: p. 1-17.
11. Guo, Y., L. Zhang, X. Liu, B. Li, D. Tang, W. Liu, and W. Qin, *Synthesis of magnetic core-shell carbon dot@ MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M= Mn, Zn and Cu) hybrid materials and their catalytic properties*. Journal of Materials Chemistry A, 2016. 4(11): p. 4044-4055.
12. Doan, V.-D., A.T. Thieu, T.-D. Nguyen, V.-C. Nguyen, X.-T. Cao, T.L.-H. Nguyen, and V.T. Le, *Biosynthesis of gold nanoparticles using Litsea cubeba fruit extract for catalytic reduction of 4-nitrophenol*. Journal of Nanomaterials, 2020. 2020: p. 1-10.
13. Chen, J., G. Cheng, Z. Li, F. Miao, X. Cui, and W. Zheng, *Ultrafine Au nanodots on graphene oxide for catalytic reduction of 4-nitrophenol*. Nano, 2013. 8(03): p. 1350034.
14. Mehmood, S., N.K. Janjua, F. Saira, and H. Fenniri, *AuCu@ Pt nanoalloys for catalytic application in reduction of 4-nitrophenol*. Journal of Spectroscopy, 2016. 2016.
15. Chang, S.A., *Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol Using Copper Nanoparticles on Brassica Oleracea L: Environmental Green Method*. 2023.

16. Yavari, K., B. Eftekhari-Sis, and A. Akbari, *Synthesis and application of silver and cobalt nanoparticles immobilized on ionic liquid-functionalized halloysite nanotubes in the reduction of 4-nitrophenol in aqueous solution*. Nano, 2021. 16(08): p. 2150089.
17. Wu, J., Y. Liu, and L. Bao, *A simple way to prepare Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ polypyrrole hollow capsules and their application as catalyst supports in reduction of 4-nitrophenol*. Chemistry Letters, 2015. 44(4): p. 557-559.
18. Kim, M., K.Y. Lee, G.H. Jeong, J. Jang, and S.W. Han, *Fabrication of Au–Ag alloy nanoprisms with enhanced catalytic activity*. Chemistry letters, 2007. 36(11): p. 1350-1351.
19. Yan, H., M. Xue, X. Li, L. Qin, and S.-Z. Kang, *An Efficient Catalyst for Restoration of Large Volume Effluent Containing 4-Nitrophenol at Room Temperature*. Nano, 2018. 13(09): p. 1850101.
20. Ayodhya, D. and G. Veerabhadram, *Influence of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets supported CuS coupled system with effect of pH on the catalytic activity of 4-NP reduction using NaBH<sub>4</sub>*. FlatChem, 2019. 14: p. 100088.
21. Azzam, A.B., R. Djellabi, S.M. Sheta, and S. El-Sheikh, *Ultrafast conversion of carcinogenic 4-nitrophenol into 4-aminophenol in the dark catalyzed by surface interaction on BiPO<sub>4</sub>/gC<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanostructures in the presence of NaBH<sub>4</sub>*. RSC advances, 2021. 11(31): p. 18797-18808.
22. Sarkar, C. and S.K. Dolui, *Synthesis of copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite and its enhanced catalytic activity towards reduction of 4-nitrophenol*. RSC advances, 2015. 5(75): p. 60763-60769.
23. Zhu, X.-Y., Z.-S. Lv, J.-J. Feng, P.-X. Yuan, L. Zhang, J.-R. Chen, and A.-J. Wang, *Controlled fabrication of well-dispersed AgPd nanoclusters supported on reduced graphene oxide with highly enhanced catalytic properties towards 4-nitrophenol reduction*. Journal of colloid and interface science, 2018. 516: p. 355-363.
24. Zhang, B., Y. Yuan, K. Philippot, and N. Yan, *Ag–Pd and CuO–Pd nanoparticles in a hydroxyl-group functionalized ionic liquid: synthesis, characterization and catalytic performance*. Catalysis Science & Technology, 2015. 5(3): p. 1683-1692.
25. Ma, J.-X., H. Yang, S. Li, R. Ren, J. Li, X. Zhang, and J. Ma, *Well-dispersed graphene-polydopamine-Pd hybrid with enhanced catalytic performance*. RSC advances, 2015. 5(118): p. 97520-97527.
26. Qu, J.-c., C.-l. Ren, Y.-l. Dong, Y.-p. Chang, M. Zhou, and X.-g. Chen, *Facile synthesis of multifunctional graphene oxide/AgNPs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: A highly integrated catalysts*. Chemical engineering journal, 2012. 211: p. 412-420.
27. Sahoo, P.K., D. Thakur, D. Bahadur, and B. Panigrahy, *Highly efficient and simultaneous catalytic reduction of multiple dyes using recyclable RGO/Co dendritic nanocomposites as catalyst for wastewater treatment*. RSC advances, 2016. 6(108): p. 106723-106731.
28. Sadiq Mohamed, M.J. and K. Bhat Denthaje, *Novel RGO-ZnWO<sub>4</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite as an efficient catalyst for rapid reduction of 4-nitrophenol to 4-aminophenol*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016. 55(27): p. 7267-7272.
29. Kohantorabi, M. and M.R. Gholami, *AgPt nanoparticles supported on magnetic graphene oxide nanosheets for catalytic reduction of 4-nitrophenol: Studies of kinetics and mechanism*. Applied Organometallic Chemistry, 2017. 31(11): p. e3806.
30. Maslamani, N., S.B. Khan, E.Y. Danish, E.M. Bakhsh, S.M. Zakeeruddin, and A.M. Asiri, *Carboxymethyl cellulose nanocomposite beads as super-efficient catalyst for the reduction of organic and inorganic pollutants*. International journal of biological macromolecules, 2021. 167: p. 101-116.