ORIGINAL ARTICLE

Photocatalytic Removal of Acid Blue 113 Dye from Aqueous Solutions Using Zinc Oxide-Kaolin Nanocomposite under Visible Light Irradiation

Azita Mohagheghian[1,2],
Shabnam Hooshmand Rad[3],
Kobra Ayagh[3],
Mehdi Shirzad-Siboni[1,4]

[1] Research Center of Health and Environment, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran
[2] Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran
[3] MSc in Environmental Health Engineering, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran
[4] Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

(Received January 29, 2021 ; Accepted May 11, 2022)

Abstract

Background and purpose: Textile industries produce huge amounts of colored wastewater. Synthetic dyes cause serious problems to human health and aquatic organisms due to their toxic and carcinogenic properties. In this study, Acid Blue 113 (AB113), which is stable and persistent against conventional treatment methods was selected as the target contaminant.

Materials and methods: The synthesis of the ZnO-Kaolin nanocomposite was performed by simple co-precipitation approach. The crystalline structure, functional groups, morphology, and elemental composition of the prepared samples were characterized using XRD, FT-IR, SEM and EDX analyses, respectively. Next, the photocatalytic response was evaluated via degradation of AB113 dye under visible irradiation. Also, the influences of operating parameters, including pH, catalyst value, initial AB113 concentration, various gases, organic compound types, and catalyst recycling on the photocatalytic performance were studied in a batch reactor.

Results: The SEM analysis confirmed the ZnO-Kaolin spherical structure. Presence of organic compounds in the aqueous medium decreased AB113 removal efficiency. The highest removal efficiency (84.33%) was obtained at catalyst loading=0.4 $g.L^{-1}$, initial dye concentration=20 $mg.L^{-1}$, and pH=7. Compared with ZnO and Kaolin nanoparticles, the resulting catalyst (ZnO-Kaolin) exhibited significantly improved photocatalytic activity in AB113 degradation. The degradation of AB113 was found to follow the first order kinetic (K_{obs}: 0.122 min^{-1} and R^2: 0.9516) and the Langmuir-Hinshelwood model (K_C: 0.278 $mg.L^{-1}.min^{-1}$ and K_{AB113}: 0.128 $L.mg^{-1}$).

Conclusion: The proficient performance of the LED/ZnO-Kaolin system illustrated that it can be used for practical applications in water treatment.

Keywords: AB113, kinetic, photocatalytic removal, ZnO-Kaolin, visible irradiation

J Mazandaran Univ Med Sci 2022; 32 (209): 146-162 (Persian).

Corresponding Author: Mehdi Shirzad-Siboni - Research Center of Health and Environment, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran. (E-mail: mshirzadsiboni@yahoo.com, mshirzadsiboni@gums.ac.ir)

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-20]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره سی و دوم شماره 209 خرداد سال 1401 (162-146)

حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو113 از محیط های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت اکسید روی-کائولین در حضور نور مرئی

آزیتا محققیان[1و2]
شبنم هوشمند راد[3]
کبری اياغ[3]
مهدی شیرزاد سیبنی[1و4]

چکیده

سابقه و هدف: صنایع نساجی مقادیر زیادی پساب رنگی تولید می‌کنند. شایان ذکر است که رنگ‌های سنتتیک به دلیل مشخصات سمیّت و سرطان‌زایی، مشکلات جدّی برای سلامت انسان و موجودات آبزی ایجاد می‌کنند. بنابراین در این مطالعه، اسیدبلو113 به دلیل پایدار بودن و مقاومت بالا در برابر روش‌های معمول تصفیه، به‌عنوان آلاینده هدف انتخاب شده است.

مواد و روش‌ها: سنتز نانوکامپوزیت اکسید روی-کائولین با روش ساده هم‌رسوبی انجام شد. ساختار کریستالی، گروه‌های عاملی، مورفولوژی و ترکیب عنصری نانوذرات سنتز شده به ترتیب توسط آنالیزهای XRD، FT-IR، SEM و EDX مشخص شد. سپس پاسخ فتوکاتالیستی این نانوکامپوزیت از طریق تخریب رنگ اسیدبلو113 در حضور نور مرئی بررسی شد. همچنین تأثیر پارامترهای عملیاتی مانند pH، مقدار کاتالیست، غلظت اولیّه رنگ اسیدبلو113، گازهای مختلف، انواع ترکیبات آلی و بازیافت کاتالیست بر عملکرد فتوکاتالیستی در راکتور ناپیوسته بررسی شد.

یافته‌ها: آنالیز SEM، ساختار کروی نانوکامپوزیت اکسید روی-کائولین را تأیید کرد. حضور ترکیبات آلی در محیط آبی، کاهش کارایی حذف رنگ اسیدبلو113 را در پی داشت. بالاترین کارایی حذف (84/33 درصد) در مقدار کاتالیست $0/4\ g.L^{-1}$، غلظت اولیّه رنگ $20\ mg.L^{-1}$ و pH برابر با 7 به‌دست آمد. کاتالیست حاصله (اکسید روی-کائولین) در مقایسه با نانوذرات اکسید روی و کائولین، فعالیّت فتوکاتالیستی مؤثرتری در تخریب رنگ اسیدبلو113 نشان داد. تخریب رنگ اسید بلو113، از معادله سینتیکی درجه اول (K_{obs} برابر با $0/122\ min^{-1}$ و R^2 برابر با 0/9516) و مدل لانگمویر- هینشلوود (K_C برابر با $0/278\ mg.L^{-1}.min^{-1}$ و K_{AB113} برابر با $0/128\ L.mg^{-1}$) تبعیّت کرد.

استنتاج: عملکرد مطلوب سیستم اکسید روی-کائولین/ نور مرئی، کاربرد عملی این سیستم را در تصفیه آب تأیید نمود.

واژه های کلیدی: اسیدبلو113، سینتیک، حذف فتوکاتالیستی، اکسید روی-کائولین، نور مرئی

مقدمه

در سال‌های اخیر، یکی از نگرانی‌های اصلی زیست محیطی، آلودگی منابع آب با فاضلاب محتوی رنگ‌های سنتتیک به ویژه پساب خروجی از صنایع نساجی است(۲،۱). حدود 70-60 درصد از رنگ‌های سنتتیک

مولف مسئول: مهدی شیرزاد سیبنی- مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران
E-mail:mshirzadsiboni@yahoo.com, mshirzadsiboni@gums.ac.ir

1. مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران
2. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران
3. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران
4. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

تاریخ دریافت : 1400/11/9 تاریخ ارجاع جهت اصلاحات : 1400/12/2 تاریخ تصویب : 1401/4/21

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-20]

را رنگ‌های آزو تشکیل می‌دهند که به طور گسترده در صنایع کاغذ، پلاستیک، داروسازی و نساجی استفاده می‌شوند(۳،۲). صنایع نساجی با اتخاذ فرآیندهای مرطوب، تقریباً 9 تریلیون گالن آب مصرف می‌کنند و میلیون‌ها لیتر فاضلاب محتوی رنگ تولید می‌کنند(4). تقریباً 15-10 درصد رنگ‌های مورد استفاده، در پساب خروجی این صنایع وجود دارد(۵،۲). پساب صنعت نساجی علاوه بر دما و pH بالا، دارای غلظت بالایی از مواد جامد محلول (TDS)، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) و اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (BOD) است(۶،۲). رنگ‌های آزو به دلیل حضور باند آزو (-N=N-)، دارای ساختارهای آروماتیک پیچیده و گروه‌های اسیدسولفونیک هستند که تجزیه آن‌ها را دشوار می‌کند(۸،۷). بیش‌تر رنگ‌های آزو، سمّی و جهش‌زا هستند(4). حضور ترکیبات رنگی در منابع آب، علاوه بر مشکلات زیبایی‌شناسی، از نفوذ نور خورشید به محیط آبی و انجام عمل فتوسنتز جلوگیری می‌کند و با کاهش غلظت اکسیژن محلول، موجب مرگ موجودات آبزی می‌گردد(6). اگرچه استفاده از این رنگ‌ها ممنوع شده است، امّا به دلیل قیمت پایین و مزایای دیگر، هنوز در سراسر جهان تولید می‌شوند(4). اسیدبلو113، یکی از پرکاربردترین رنگ‌های آزو در صنعت رنگرزی پلی‌آمید، پشم و ابریشم است(2). این رنگ از نفتالن تشکیل شده است و با داشتن دو باند آزوی محلول در آب، ترکیبی مقاوم، سمّی و سرطان‌زا به شمار می‌آید. مقدار کشنده آن (LD_{50})، بالای $2000\ mg.kg^{-1}$ و غلظت کشنده (LC_{50}) بین $1\ mg.L^{-1}$ تا 10 است(11-9). بنابراین مهم‌ترین اقدام کنترلی برای کاهش غلظت ترکیبات رنگی در منابع آب، تصفیه کارآمد پساب خروجی از صنایع نساجی است(10). در مطالعات پیشین، فرآیندهای مختلف فیزیکوشیمیایی و بیولوژیکی همچون الکتروشیمیایی(12)، اکسیداسیون بیولوژیکی(13)، تصفیه آنزیمی(14)، جذب(15)، انعقاد-لخته‌سازی(16)، تبادل یون(17) و فیلتراسیون غشایی(18) برای حذف رنگ‌های سمّی پیشنهاد شده است، امّا هزینه اولیّه و عملیاتی بالا، انتقال آلاینده‌ها از یک فاز به فاز دیگر، تولید آلاینده‌های ثانویه و نیاز به بکارگیری تصفیه متعاقب، از معایب تکنولوژیک این روش‌ها هستند(21-18). در سال‌های اخیر، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، به عنوان فرآیندهایی کارآمد برای تجزیه رنگ‌های آزو، به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته‌اند(۲۳،۲۲). فرآیندهای فتوکاتالیستی، به دلیل دارا بودن مزایایی همچون تجزیه کامل آلاینده‌های آلی مقاوم، عدم تشکیل آلاینده‌های سمّی ثانویه، هزینه پایین، قابلیت استفاده مجدد و دوستدار محیط زیست بودن، به عنوان یکی از محبوب‌ترین روش‌های اکسیداسیون پیشرفته به شمار می‌آیند(۲۴،۱۱). همچنین مطالعاتی بر تخریب رنگ اسیدبلو113 با انواع مختلف فتوکاتالیست انجام شده است که مؤثرترین آن‌ها شامل دی‌اکسیدتیتانیوم(25)، فریت روی(26) و اکسید روی-اکسید مس(27) می‌باشد. Yilmaz و همکاران در سال 2022، خاصیّت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت مگنتیت-اکسید روی-اکسید گرافن را در حذف رنگ اسید بلو113 در حضور تشعشع فرابنفش، نور مرئی و نور خورشید بررسی کردند. مقدار شکاف باند انرژی از 3/42 الکترون ولت برای اکسید روی به 1/18 الکترون ولت برای نانوکامپوزیت مگنتیت-اکسید روی-اکسید گرافن کاهش یافت که نشان دهنده فعالیّت فتوکاتالیستی قابل توجّه نانوکامپوزیت در حذف رنگ اسیدبلو 113 در حضور نور مرئی بود(28). اکسید روی، یک نیمه رسانا است که با دارا بودن مزایای قابل توجّهی همچون هزینه پایین، پتانسیل اکسیداسیون بالا، عدم سمیّت و پایداری شیمیایی به‌طور گسترده در فرآیند فتوکاتالیستی استفاده می‌شود(۱۹،۲). یک نقص اصلی که کارایی فرآیند فتوکاتالیستی را محدود می‌کند، جفت‌گیری الکترون‌ها و حفره‌های فوتونی است. از این‌رو ضروری است تا با معرفی پذیرنده الکترون به سیستم، از جفت‌گیری الکترون-حفره جلوگیری شود(۲۹،۱۹،۲). ویژگی دیگر اکسید روی که کاربرد آن

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-20]

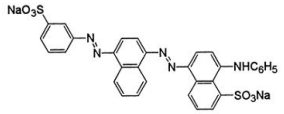
را در سیستم‌های واقعی محدود می‌کند، جداسازی آن از محیط واکنش پس از انجام فرآیند اکسیداسیون است(۲۹،۲). برای غلبه بر این مشکل، لازم است اکسید روی بر سطح ماده نگهدارنده مناسب، پوشش داده شود(۳۰،۲۹،۲). زئولیت، خاک رس و سیلیس موادی هستند که به این منظور استفاده می‌شوند(۳۰،۲۹). کائولین به عنوان یکی از فراوان‌ترین انواع خاک رس معدنی به دلیل پایداری حرارتی و شیمیایی، سطح و حجم بزرگ منافذ، فراوانی و هزینه پایین از طریق حمایت از فرآیند کاتالیزوری، در حذف آلاینده‌ها ایفای نقش می‌کند(۳۲،۳۱). بنابراین اصلاح ساختار اکسید روی، جداسازی کاتالیست را از محیط‌های آبی تسهیل می‌کند، همچنین باند گپ انرژی را، کاهش و جذب آلاینده را در ناحیه مرئی، افزایش می‌دهد(33).

هدف از این پژوهش، سنتز نانوکامپوزیت اکسید روی-کائولین و ارزیابی کارایی آن در حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو113 از محیط‌های آبی در حضور نور مرئی با در نظر گرفتن نقش پارامترهای مختلف شامل pH اولیّه، غلظت اولیّه اسیدبلو113، مقدار اولیّه نانوکامپوزیت، حضور گازهای اکسیژن و نیتروژن، ترکیبات آلی، سهم بخش‌های مختلف فرآیند اکسید روی-کائولین/ نور مرئی و قابلیت استفاده مجدد کاتالیست می‌باشد.

مواد و روش‌ها

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش، ساخت شرکت مرک آلمان بودند و نمونه کائولین از شرکت تاجران پیشگان نمونه و رنگ اسیدبلو113 از شرکت الوان ثابت ایران تهیّه شدند. ساختار و مشخصات رنگ اسیدبلو113، در جدول شماره 1 نشان داده شده است. لامپ LED (شرکت نمانور آسیا، ایران) با توان 15 وات به عنوان منبع تشعشع استفاده شد.

جدول شماره 1: ساختار و مشخصات رنگ اسیدبلو113 (36-34)

کلاس شیمیایی	اسیدی، آزو
فرمول مولکولی	$C_{32}H_{21}N_5\ Na_2O_6S_2$
شماره شاخص رنگ	26360
طول موج ماکزیمم جذب (نانومتر)	566
وزن مولکولی ($g.mol^{-1}$)	681/649
حلالیّت در آب ($mg.mL^{-1}$)	40
ساختار مولکولی	

سنتز نانوکامپوزیت اکسید روی-کائولین

نانوکامپوزیت اکسید روی-کائولین بر اساس روش ساده هم رسوبی سنتز شد(31). با لحاظ کردن نسبت جرمی 1 به 1 برای کائولین به اکسید روی، محلول سدیم هیدروکسید 0/2 مولار به صورت قطره ثانیه به محلول استوک 0/1 مولار کلرید روی اضافه شد تا محیط قلیایی (pH=12) به‌دست آید و کامپوزیت مدنظر تشکیل شود. ساختار کریستالی، گروه‌های عاملی، مورفولوژی و ترکیب شیمیایی نمونه‌ها، به ترتیب توسط آنالیزهای XRD، FTIR، SEM و EDX اندازه‌گیری شد. برای بررسی مشخصات بارسطحی جاذب، pH_{PZC} با روش افزودن نمک نیترات سدیم بر اساس مطالعه پیشین ما، اندازه‌گیری شد(31).

آزمایشات ناپیوسته

بهینه‌سازی متغیرها با استفاده از روش یک عامل در زمان (OFAT:one factor at a time) انجام شد. ابتدا تأثیر مقادیر مختلف pH اولیّه از 3 تا 11 با ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها بررسی شد. سپس بهینه‌سازی متغیرهای دیگر صورت گرفت. پارامترهای مورد بررسی و محدوده‌های هر یک در فرآیند اکسید روی-کائولین/ نور مرئی شامل مقدار اکسید روی-کائولین ($g.L^{-1}$ 1/8-0/0)، غلظت اولیّه اسیدبلو113 ($mg.L^{-1}$ 10-100)، گازهای اکسیژن و نیتروژن ($L.min^{-1}$ 2) و غلظت اولیّه ترکیبات آلی ($mg.L^{-1}$ 20) بوده است. در شرایط بهینه، سهم بخش‌های مختلف فرآیند اکسید روی-کائولین/ نور

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-20]

مرئی در حذف اسیدبلو113 و بازیافت کاتالیست بررسی شد. مدل‌های سینتیکی درجه صفر، یک، دو و لانگمویر- هینشلوود هم در شرایط بهینه، به ارزیابی سینتیک فرآیند مورد مطالعه پرداختند. همه آزمایشات فتوکاتالیستی در یک راکتور به حجم 1000 mL انجام شد. در آغاز آزمایشات، محلول حاوی نانوکاتالیست و رنگ اسیدبلو113 در تاریکی بعد از 30 دقیقه به تعادل جذب- واجذب رسید. سپس لامپ LED، روشن شد و در فواصل زمانی تعیین شده، نمونه‌برداری صورت گرفت و نانوکاتالیست با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ با 4000 rpm به مدت 5 دقیقه، از نمونه‌ها جدا گردید. سنجش غلظت باقیمانده اسیدبلو 113 توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (UV/VIS, Dr5000) در طول موج برابر با 566 نانومتر بر اساس کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب صورت گرفت(37).

مطالعه سینتیکی و انرژی مصرفی

با هدف تعیین بهترین مدل سینتیکی برای داده‌های آزمایشات فتوکاتالیستی، 3 نوع معادله سینتیکی درجه صفر، یک و دو در شرایط بهینه به کار گرفته شد (معادلات شماره 3-1)(38).

معادله شماره 1: $[AB113]_0 - [AB113]_t = k_0 t$

معادله شماره 2: $\ln\left(\frac{[AB\,113]_0}{[AB\,113]_t}\right) = K_{obs}\, t$

معادله شماره 3: $\frac{1}{[AB113]_t} - \frac{1}{[AB113]_0} = K_2 t$

در این معادلات، $[AB113]_0$ غلظت اولیّه آلاینده بر حسب $mg.L^{-1}$، $[AB113]_t$ غلظت آلاینده در زمان t برحسب $mg.L^{-1}$، t زمان واکنش برحسب min، K_0 ثابت سینتیکی واکنش درجه صفر برحسب $mol.L^{-1}.min^{-1}$، K_{obs} ثابت سینتیکی واکنش درجه یک برحسب min^{-1} و K_2 ثابت سینتیکی واکنش درجه دو برحسب $L.mol^{-1}.min^{-1}$ است. آزمایشات سینتیکی فرآیندهای فتوکاتالیستی، در غلظت‌های مختلف رنگ اسیدبلو113 ($100\ mg.L^{-1}$، 80، 40، 20، 10) در شرایط ثابت مقدار اولیّه نانوکامپوزیت برابر با $0/4\ g.L^{-1}$ و pH اولیّه برابر با 7 در زمان‌های مختلف بررسی شد. برای به دست آوردن داده‌های سینتیکی درجه صفر، یک و دو برای حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو113، به‌ترتیب $C_0 - C_t$، $\ln(\frac{C_0}{C_t})$ و $\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0}$ در برابر زمان رسم شد. پارامترهای سینتیکی درجه صفر، یک و دو در غلظت‌های اولیّه متفاوت رنگ در جدول شماره 2، ارائه شده است که بر اساس آن، فرآیند فتوکاتالیستی حذف رنگ اسیدبلو113، با استفاده از نانوکامپوزیت اکسید روی-کائولین با مدل سینتیکی درجه اول، تطابق بیش‌تری دارد. مقادیر K_{obs} برای هر غلظت اولیّه در جدول شماره 2 از شیب بین $\ln([AB_{113}]_0/[AB_{113}]_t)$ در برابر زمان به دست آمد.

با مطالعه مدل لانگمویر- هینشلوود، ارتباط بین نرخ اولیّه تخریب و غلظت اولیّه آلاینده بررسی شد (معادلات شماره 4 و 5)(39).

معادله شماره 4: $-\frac{d[AB113]}{dt} = \frac{K_c K_{AB113}[AB113]}{1+K_{AB113}[C_{AB113}]_0} = K_{obs}[AB113]$

معادله شماره 5: $\frac{1}{K_c K_{AB113}} + \frac{[AB113]_0}{K_c} = \frac{1}{K_{obs}}$

در این معادلات، C_0 غلظت اولیّه آلاینده بر حسب $mg.L^{-1}$، K_C ثابت نرخ سینتیکی واکنش سطحی بر حسب $mg.L^{-1}.min^{-1}$ و K_e ثابت جذب لانگمویر بر حسب $L.mg^{-1}$ است. مقدار انرژی مصرفی (E_{EO}) در هر فرآیند، تعداد کیلووات ساعت‌هایی از انرژی مصرفی مورد نیاز برای کاهش آلاینده در یک مترمکعب آب آلوده است که برای حذف فتوکاتالیستی آلاینده از منظر اقتصادی بررسی شده است(معادلات شماره 6 و 7) (40).

معادله شماره 6: $E_{EO} = \frac{38.4 \times P}{V \times K_{obs}}$

معادله شماره 7: $E_{EO} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log([AB113]/[AB113]_t)}$

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-20]

جدول شماره 2: پارامترهای سینتیکی در حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو113 در غلظت های اولیّه متفاوت رنگ اسیدبلو113 (مقدار اولیّه نانوکامپوزیت برابر با $0/4\ g.L^{-1}$ و pH اولیّه برابر با 7)

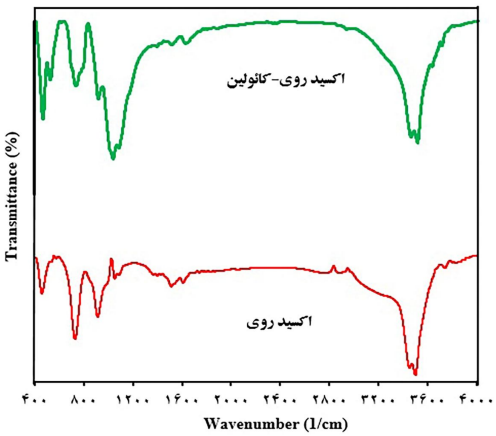
غلظت	درجه صفر			درجه یک			درجه دو	
$mg.\ L^{-1}$	$K_0\ (mol.\ L^{-1}.min^{-1})$	R^2	$K_{obs}\ (min^{-1})$	$K_{obs}^{-1}\ (min)$	R^2	$E_{EO}\ (KWh.\ m^{-3})$	$K_2\ (L.mol^{-1}.min^{-1})$	R^2
10	0/059	0/7607	0/0183	54/6448	0/8863	31/48	0/008	0/8102
20	0/0986	0/6248	0/0122	81/967	0/9516	47/21	0/0019	0/8577
40	0/1332	0/713	0/005	200	0/8097	115/2	0/0002	0/8924
80	0/1807	0/7647	0/0029	344/827	0/838	198/62	0/0001	0/8628
100	0/2223	0/7532	0/0028	357/143	0/8089	205/72	0/0001	0/859

در این معادلات، E_{EO} مقدار انرژی مصرفی در هر فرآیند بر حسب $kWh.m^{-3}$، P توان لامپ مورد استفاده بر حسب kW، V حجم محلول موجود در راکتور بر حسب L و K_{obs} ثابت سینتیکی واکنش درجه یک برحسب min^{-1} است.

یافته ها

مشخصات نانوکامپوزیت اکسید روی-کائولین

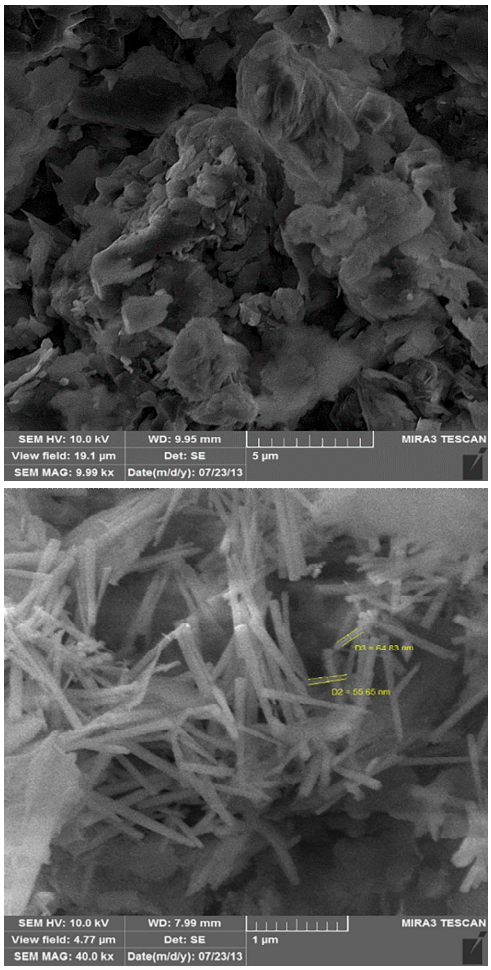
گروه‌های عاملی در سطح نانوکاتالیست، توسط آنالیز FT-IR تعیین گردید (تصویر شماره 1).



تصویر شماره 1: تصویر FT-IR از نمونه ها

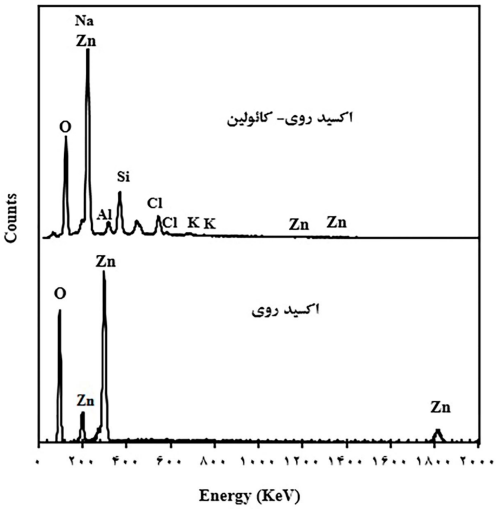
به منظور تعیین مورفولوژی و اندازه نانوذرات کائولین و نانوکامپوزیت اکسیدروی-کائولین، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی به کار گرفته شد که در تصویر شماره (2- الف و ب) مشاهده می گردد.

نوع عناصر نانوکامپوزیت اکسیدروی-کائولین، توسط الگوی EDX مشخص شد(تصویر شماره 3). همچنین با بکارگیری طیف پراش اشعه ایکس، ساختار کریستالی نانوکامپوزیت اکسیدروی-کائولین، تعیین شد.



تصویر شماره 2: تصویر SEM از نمونه‌ها (الف): کائولین (ب): نانوکامپوزیت اکسیدروی-کائولین.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-20]



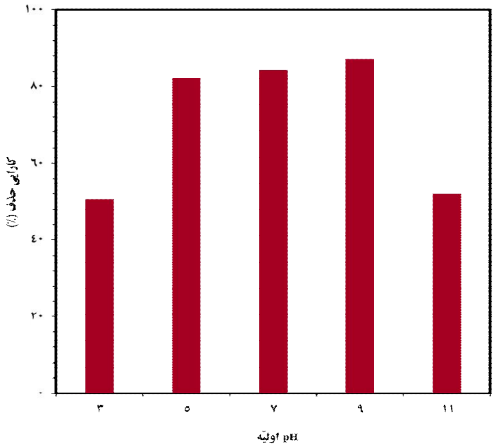
تصویر شماره 3: تصویر EDX از نمونه ها.

تأثیر pH اولیّه بر کارایی حذف رنگ اسیدبلو 113

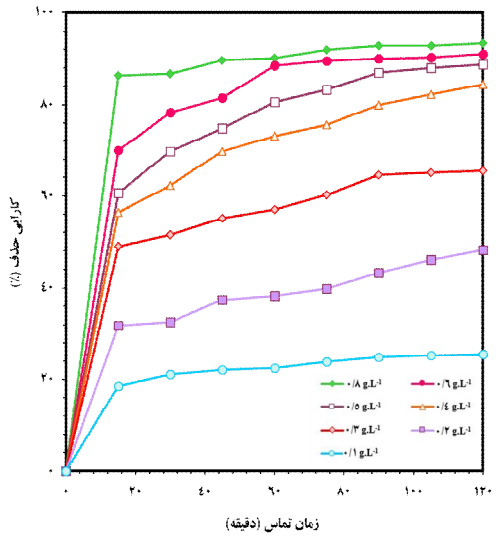
برای بررسی تأثیر تغییر pH اولیّه (11-3) بر کارایی حذف رنگ اسیدبلو113 با سیستم اکسید روی -کائولین/ نور مرئی، غلظت اولیّه رنگ برابر با $20\ mg.L^{-1}$ و مقدار اولیّه نانوکامپوزیت برابر با $0/4\ g.L^{-1}$ لحاظ شد. نتایج حاصل از تأثیر این پارامتر بر حذف رنگ (نمودار شماره 1) نشان می‌دهد که با افزایش pH از 3 به 9، کارایی حذف رنگ از 50/47 به 87/07 درصد، افزایش و سپس در pH برابر با 11 به 51/98 درصد کاهش یافت. در این پژوهش، pH برابر با 7 به عنوان pH بهینه، انتخاب شد و در آزمایش‌های بعدی مورد بررسی قرار گرفت.

تأثیر مقدار اولیّه نانوکامپوزیت بر کارایی حذف رنگ اسیدبلو 113

برای بررسی تأثیر مقدار کاتالیست بر کارایی حذف رنگ اسیدبلو113، مقادیر مختلفی از نانوکامپوزیت در محدوده $0/1\ g.L^{-1}$ تا 0/8 در شرایط pH اولیّه برابر با 7 و غلظت اولیّه رنگ برابر با $20\ mg.L^{-1}$ در مدت 120 دقیقه بررسی شد (نمودار شماره 2). یافته‌های مطالعه ما نشان داد که بین مقدار اولیّه کاتالیست و میزان حذف رنگ اسیدبلو113، ارتباط مستقیمی وجود دارد، به‌طوری‌که با حداقل و حداکثر مقدار کاتالیست($g.L^{-1}$ 0/1 و 0/8)، حداقل و حداکثر مقدار کارایی حذف (25/56 و 93/3 درصد) به دست آمد. از جنبه اقتصادی، غلظت بهینه نانوکامپوزیت برابر با $0/4\ g.L^{-1}$ انتخاب شد، زیرا کارایی حذف با افزایش مقدار کاتالیست از $0/4\ g.L^{-1}$ تا 0/8، افزایش قابل توجّهی نداشت.



نمودار شماره 1: تأثیر pH اولیّه بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو113 (غلظت اولیّه رنگ برابر با $20\ mg.L^{-1}$، مقدار اولیّه نانوکامپوزیت برابر با $0/4\ g.L^{-1}$).

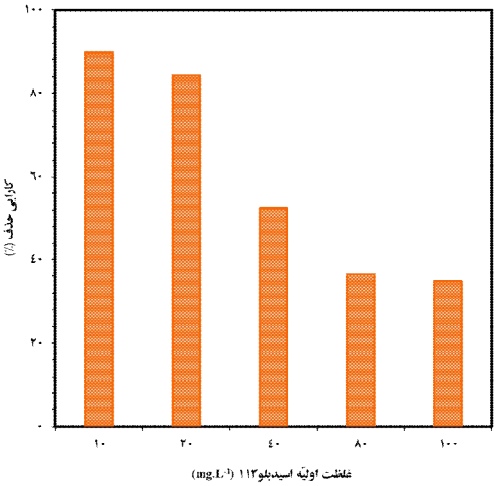


نمودار شماره 2: تأثیر مقدار اولیّه‌ی نانوکامپوزیت بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید بلو113 (غلظت اولیّه رنگ برابر با $mg.L^{-1}$ 20، pH اولیّه برابر با 7).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-20]

تأثیر غلظت اولیّه رنگ اسیدبلو113 بر کارایی حذف آن

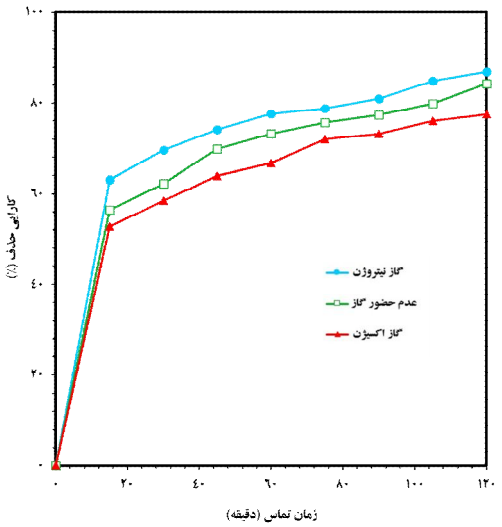
روند تغییرات غلظت‌های مختلف رنگ اسیدبلو113 در محدوده $10\text{-}100\ mg.L^{-1}$ بر حذف فتوکاتالیستی این رنگ در فرآیند اکسید روی-کائولین/ نور مرئی در نمودار شماره 3 نشان داده شده است. بر طبق نمودار، با افزایش غلظت اولیّه رنگ اسیدبلو113 (از $10\ mg.L^{-1}$ به 100)، کارایی حذف رنگ کاهش یافت (از 90 به 34/75 درصد).



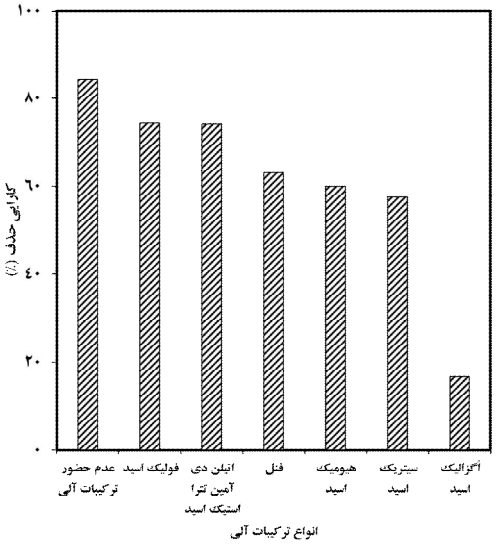
نمودار شماره 3: تأثیر غلظت اولیّه‌ی رنگ اسیدبلو113 بر کارایی حذف فتوکاتالیستی آن، (مقدار اولیّه‌ی نانوکامپوزیت برابر با $0/4\ g.L^{-1}$، pH اولیّه برابر با 7).

بررسی حضور گاز اکسیژن و نیتروژن و ترکیبات آلی

آزمایشات بررسی تأثیر حضور گاز اکسیژن و نیتروژن بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو 113، در شرایط بهینه انجام شد. همان‌طورکه در نمودار شماره 4 مشاهده می‌شود، فعالیّت فتوکاتالیستی در حضور گاز نیتروژن و اکسیژن، نسبت به شرایط محیطی به ترتیب افزایش و کاهش یافت. تأثیر حضور ترکیبات آلی مختلف بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو113، از طریق حضور 6 نوع ترکیب آلی (سیتریک‌اسید، فولیک اسید، اُگزالیک اسید، هیومیک اسید، فنل و اتیلن دی آمین ترا اَستیک اسید) با غلظت برابر با $20\ mg.L^{-1}$ در شرایط بهینه بررسی شد. نمودار شماره 5، نشان دهنده کاهش کارایی حذف رنگ درحضور ترکیبات آلی است.



نمودار شماره 4: تأثیر حضور گاز اکسیژن و نیتروژن بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو113 (غلظت اولیّه رنگ برابر با $20\ mg.L^{-1}$، مقدار اولیّه‌ی نانوکامپوزیت برابر با $0/4\ g.L^{-1}$ و pH اولیّه برابر با 7).



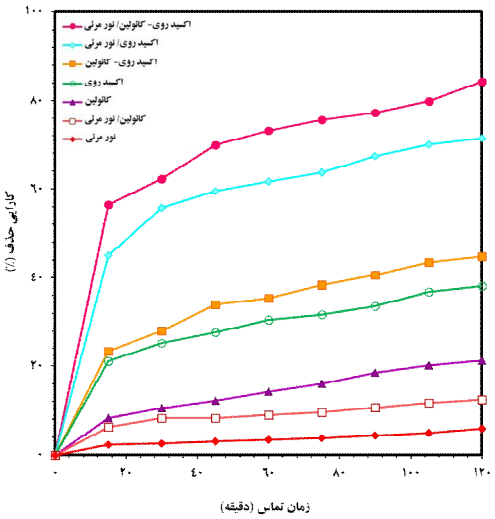
نمودار شماره 5: تأثیر ترکیبات آلی مختلف بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو113 (غلظت اولیّه رنگ برابر با $20\ mg.L^{-1}$، مقدار اولیّه‌ی نانوکامپوزیت برابر با $0/4\ g.L^{-1}$ و pH اولیّه برابر با 7).

مقایسه تأثیر فرآیندهای مختلف بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو113

در مطالعه حاضر، به منظور بررسی سهم بخش‌های مختلف فرآیند اکسیدروی-کائولین/ نور مرئی در حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو113، 7 فرآیند شامل

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-20]

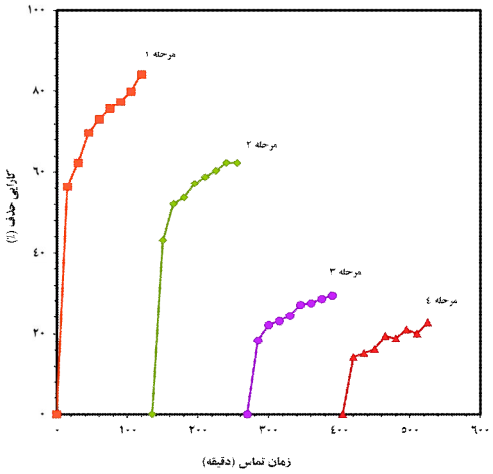
نور مرئی، کائولین/ نور مرئی،کائولین، اکسید روی، اکسید روی-کائولین، اکسید روی/ نور مرئی و اکسید روی-کائولین/ نور مرئی در شرایط بهینه به ترتیب راندمانی برابر با 5/85، 12/64، 14/62، 29/71، 48/30، 71/41 و 84/33 درصد نشان داده‌اند (نمودار شماره 6). این روند، نشان‌دهنده سهم پایین فرآیندهای جذب بوده و بیان‌کننده اولویت فرآیند اکسید روی-کائولین/ نور مرئی در حذف رنگ اسیدبلو113 از بین سایر فرآیندها می‌باشد.



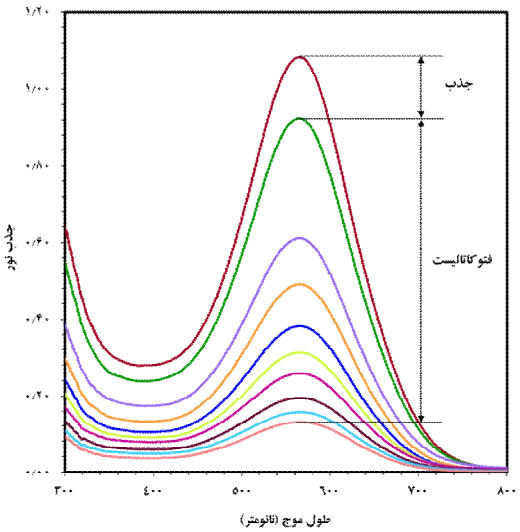
نمودار شماره 6: تأثیر فرآیندهای مختلف بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو113 (غلظت اولیّه رنگ برابر با $20\ mg.L^{-1}$، مقدار اولیّه‌ی نانوکامپوزیت برابر با $0/4\ g.L^{-1}$ و pH اولیّه برابر با 7).

بازیافت اکسید روی-کائولین و تغییرات طیف فرابنفش- مرئی رنگ اسیدبلو113

پس از انجام آزمایشات فتوکاتالیستی، قابلیت استفاده مجدد و پایداری فتوکاتالیست در حذف رنگ اسیدبلو113، حائز اهمیّت است. به این منظور نانوکامپوزیت بارگذاری شده با آلاینده، پس از هر آزمایش از طریق سانتریفیوژ از محلول واکنش جدا شد و با آب مقطر، هیدروکسید سدیم 2 مولار و نیتریک-اسید 0/1 مولار به عنوان عامل واجذب، شستشو داده شد و سپس در دستگاه آون به مدت 3 ساعت خشک شد و با 4 مرتبه تکرار آزمایش‌های فتوکاتالیستی در شرایط بهینه، کاهش فعالیّت کامپوزیت از 84/33 به 22/73 درصد مشاهده شد (نمودار شماره 7). تغییرات طیف فرابنفش- مرئی رنگ اسیدبلو113، پس از تصفیه فتوکاتالیستی با فرآیند اکسیدروی-کائولین/ نور مرئی در شرایط بهینه از 300 تا 800 نانومتر مورد بررسی قرار گرفت (نمودار شماره 8). همچنین تصاویر رنگ اسیدبلو113 قبل و بعد از تخریب فتوکاتالیستی با اکسید روی- کائولین در تصویر شماره 4، مشهود است.



نمودار شماره 7: کارایی نانوکامپوزیت بازیافت شده بر حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو113 (غلظت اولیّه رنگ برابر با $20\ mg.L^{-1}$، مقدار اولیّه‌ی نانوکامپوزیت برابر با $0/4\ g.L^{-1}$ و pH اولیّه برابر با 7).



نمودار شماره 8: تغییرات طیف فرابنفش- مرئی رنگ اسیدبلو113 (غلظت اولیّه رنگ برابر با $20\ mg.L^{-1}$، مقدار اولیّه‌ی نانوکامپوزیت برابر با $0/4\ g.L^{-1}$ و pH اولیّه برابر با 7)

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-20]

تصـــویر شمـــاره 4: تصـاویـر رنـگ اسیـدبلـو113 قبـل و بعـد از تـخریب فتـوکاتالیستی با اکسیـد روی - کائـولیـن

بحث

در طیف FT-IR (تصویر شماره 1)، باند قرارگرفته در $481\ cm^{-1}$، مربوط بـه اکسـیدروی اسـت که طیـف آن درهر دو حالت نـانوذرات اکسـید روی و نانوکامپوزیـت اکسـیدروی - کـائولین، مشـهود اسـت. شـدت پیـک در $1060\ cm^{-1}$ کـــه مربـــوط بـــه حضـــور ارتعـــاش سیلیکات Si-O-Si است، کاهش یافت و به شماره مـوج بالاتر از $1100\ cm^{-1}$ تغییر کـرد کـه نشـان‌دهنـده تثبیـت خوب نانو ذرات اکسید روی بـر سـطح کـائولین اسـت. تصـویر SEM کـائولین و نانوکامپوزیـت اکسـید روی - کائولین در تصویر شماره 2 نشان داده شده است.

تصویر SEM (تصویر شماره (2-الف)) نشان می‌دهد که کائولین با ساختار متخلخل خود، سطح مناسبی بـرای حمایت از اکسید روی دارد. به علاوه از تصـویر شـماره (2-ب) می‌توان نتیجه گرفت که تثبیت نانوذرات اکسید روی بر سطح کائولین به خوبی انجام شده است. بر طبـق نتایج آنالیز EDX (تصویر شماره 3)، درصـد وزنـی Zn، O، Si، Cl، Al، Na و K در نانوکامپوزیت اکسید روی - کائولین به ترتیب برابـر بـا 50/26، 30/03، 8/30، 6/33، 2/55، 1/32 و 1/21 درصد می‌باشد. بنابراین بزرگ‌ترین بخش نانوکامپوزیت اکسیدروی-کائولین، ترکیـب Zn، O و Si است که مشخص‌کننده پیونـد خـوب نـانوذرات اکسید روی و کائولین مـی‌باشـد. الگـوی XRD اکسـید روی-کائولین، نشان‌دهنده ساختار کریسـتالی عـالی هـم برای کائولین و هم برای اکسید روی حتّی بعد از تثبیـت اکسید روی بر سطح کائولین است(31).

تأثیر pH اولیّه بر کارایی حذف رنگ اسیدبلو 113، به ماهیت کاتیونی و آنیونی مولکول‌های رنگ و pH_{PZC} کاتالیسـت وابسـته اسـت. pH_{PZC} اکسـید روی-کـائولین برابر با 6/5 است. بنابراین بار سـطحی فتوکاتالیسـت، در مقادیر pH کم تر از 6/5، مثبت و در مقادیر pH بالاتر از 6/5، منفی است(43-41). در محیط اسـیدی و قلیـایی، بـه دلیـل جـذب ترجیحـی یـون‌هـای H^+ و OH^- بـر سـطح کاتالیسـت و رقابـت بـا مولکـول‌هـای رنـگ، میـزان رنگ‌زدایی کاهش یافت(44). بـه عـلاوه علّـت کـارایی پایین حذف در pH برابر با 3، مـی‌توانـد تمایـل انحـلال اکسید روی در شرایط اسـیدی باشـد(۴۲،۴۱). در مطالعـه حاضر، حداکثر حذف در pH برابر با 9 بـه دسـت آمـد،

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-20]

امّا با توجّه بـه نزدیکـی نتـایج pH 7 و 9، بـرای کـاهش سود مصرفی و همچنـین خنثی‌سـازی آسـان‌تـر محلـول رنگ‌زا پس از تصفیه(45)، pH برابـر بـا 7 بـه عنـوان pH بهینه، انتخاب شد. نتایج مطالعه شـکوهی و همکـاران در سال 2020، نشان دهنده تغییر موقعیت λ_{max} در اثر تغییر pH محلـول بـود. مقـدار pK_a اسـیدبلو113 برابـر بـا 0/5 است. بر این اساس در pH بین 0/5 و 6/5، یـک نیـروی جاذبه الکتروستاتیک بین سطح ماده و رنگ اسیدبلو113 به وجود آمد و کـارایی حـذف رنـگ بـا افـزایش نـرخ انتقـال جـرم بـه مکـان‌هـای فعـال کاتالیسـت، افـزایش یافت(46). یافته‌های مطالعه ما نشان‌دهنده ارتباط مسـتقیم بـین مقـدار اولیّـه کاتالیسـت و میـزان حـذف رنـگ اسیدبلو113 است. این امر به دلیل افـزایش تعـداد مکـان های فعال سطحی در اثـر افـزایش مقـدار نانوکامپوزیـت است(۴۸،۴۷،۳۴) کـه مـی‌توانـد منجـر بـه افـزایش تعـداد رادیکـال‌هـای O2 و $OH^{\bullet}$ شـود کـه در تخریـب رنگ، نقش مهمی دارند(۴۹،۴۷).

با افزایش غلظت اولیّه رنـگ اسـیدبلو113، کـارایی حذف رنگ کاهش یافت، زیـرا در ایـن حالـت، تعـداد بیش‌تری از مولکول‌های رنگ بـر سـطح فتوکاتالیسـت، جذب می‌شود و به دلیل کاهش تماس مستقیم و کاهش نفوذ نور، از واکنش بین مولکول‌های رنگ با حفره‌هـای فوتونی تولید شـده جلـوگیری مـی‌کنـد و متعاقبـاً تولیـد رادیکال‌هـای هیدروکسـیل کـاهش مـی‌یابـد(۵۰،۴۷،۴۱). بنابراین با افزایش غلظت اولیّه رنگ، تعداد مولکول‌های رنگ افزایش خواهد یافت، در حالی که تعداد مکان‌های فتوکاتالیسـتی ثابـت اسـت(۴۹،۴۷). در غلظـت‌هـای پـایین ($10\ mg.L^{-1}$)، اگر چه درصد تخریب رنگ، بالا بود، امّا به علّت میزان جذب پایین، تغییـر در تخریـب رنـگ بـه سختی قابل مشاهده است(47). نتـایج مطالعـه Krishna و همکاران در سال 2020، نشان داد که با افـزایش غلظـت اسیدبلو113، برای رسیدن به حذف کامل رنگ، به زمان بیش‌تری نیاز است، به‌طوری‌که در غلظـت 5×10^{-5} M، حذف کامل رنگ در 15 دقیقه و با افزایش غلظت تا M 1×10^{-4} در 120 دقیقه حاصل شد(51). با افزایش غلظت اولیّه رنگ، از $10\ mg.L^{-1}$ به 100، ضـریب ثابـت سـینتیکی درجه یک از $0/0183\ min^{-1}$ به 0/0028 کاهش و مقـدار انرژی مصـرفی از $31/47\ kWh.m^{-3}$ بـه 205/71 افـزایش یافت. مقدار ثابت سینتیکی سطح واکـنش (K_C) و ثابـت جذب لانگمویر (K_{AB113}) بر اسـاس معادلـه لانگمـویر-هینشلوود، با رسم K_{obs}^{-1} در برابر غلظت اولیّه رنـگ، بـه ترتیب برابر با $0/278\ mg.L^{-1}.min^{-1}$ و $0/128\ L.mg^{-1}$ بـه دست آمد. همچنـین میـزان انـرژی مصـرفی، در فرآینـد اکسید روی-کائولین/ نور مرئی ($37/26\ kWh.m^{-3}$) کـم‌تـر از فرآیندهای اکسـیدروی/ نـور مرئـی ($55/25\ kWh.m^{-3}$)، کـائولین/ نـور مرئـی ($526/31\ kWh.m^{-3}$) و نـور مرئـی ($1153/84\ kWh.m^{-3}$) بود. در مطالعه انجام شـده توسـط غلامی و همکاران در سال 2016، تخریب فتوکاتالیسـتی رنگ راکتیوبلک5 با مدل سینتیکی درجـه اول مطابقـت داشت. با افزایش غلظت اولیّه آلاینده، مقدار K_{obs} و R^2 کـاهش یافـت، امّـا مقـدار انـرژی مصـرفی از $39/34\ kWh.m^{-3}$ بـه 941/18 افـزایش یافـت. مقـدار K_{RB5} برابـر بـا $0/241\ L.mg^{-1}$ و مقدار K_C برابر بـا $0/524\ mg.L^{-1}min^{-1}$ به‌دست آمد(52). Muruganandham و همکاران، مقدار انرژی مصرفی در حذف فتوکاتالیستی رنگ‌های راکتیو اورانژ 4 و راکتیو یلو 14 را برای فرآینـد UV/TiO_2، بـه ترتیب برابر با $500\ kWh.m^{-3}$ و 344/8 گزارش کردنـد. همچنین در حضور نور خورشید، مقدار انـرژی مصـرفی برای حـذف رنـگ‌هـا، صـفر بـود(53). بـا بررسـی تـأثیر حضور گازهای مختلف در حـذف رنـگ اسـیدبلو113، مشخص شد که گاز نیتروژن و اکسیژن نسبت به شـرایط محیطی به ترتیب سبب افزایش و کاهش کارایی حذف شـدند. در حضـور گـاز اکسـیژن، بـا تولیـد حبـاب‌هـای اکسـیژن در راکتـور، مقـدار رادیکـالی کـه بـا آلاینـده واکنش می‌دهد، کاهش مـی‌یابـد، زیـرا تولیـد رادیکـال هیدروکسیل تنها به دلیل تجزیه بخار آب است. بنـابراین با کاهش تولید رادیکال سوپراکسید، محیـط بـا قابلیـت اکسیدکنندگـی کم‌تری در دسترس قرار مـی‌گیـرد(54).

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-20]

یافته‌های مطالعه Reddy و همکاران در سال 2016، نشان داد که در بین گازهای مختلف، آرگون به دلیل تولید رادیکال هیدروکسیل بیش‌تر، کارایی بالاتری در مقایسه با اکسیژن، هوا و نیتروژن داشت. این امر به علّت حلالیّت بالای گاز آرگون در محیط مایع و تولید بیش‌تر رادیکال هیدروکسیل بود(۵۶،۵۵). به علّت اهمیّت ترکیبات آلی بر خاصیت اسکاونجری مواد، نقش 6 نوع ترکیب آلی شامل سیتریک اسید، فولیک اسید، اُگزالیک اسید، هیومیک اسید، فنل و اتیلن دی آمین تترا اَستیک اسید بر کارایی حذف رنگ اسیدبلو113 مورد بررسی قرار گرفت که همه این ترکیبات، سبب کاهش کارایی حذف شدند. این امر می‌تواند به دلیل پر شدن مکان‌های فعال کاتالیست با ماده آلی، کاهش مکان‌های فعال در دسترس برای حذف رنگ و کاهش نفوذ نور به سطح کاتالیست باشد(57).

بر اساس یافته‌های مطالعه Verma و همکاران در سال 2019، با افزایش غلظت $EDTA\text{-}Na_2$، کارایی حذف رنگ، کاهش یافت. این امر نشان دهنده اهمیّت حفره‌های فوتونی تولید شده در باند ظرفیت اکسید روی در تخریب رنگ متیلن بلو بود، زیرا حفره‌ها با توان تولید رادیکال هیدروکسیل از مولکوهای آب، به طور مستقیم با مولکول رنگ واکنش می‌دهند و موجب تخریب رنگ می‌گردند(58). بررسی سهم بخش‌های مختلف فرآیند اکسیدروی- کائولین/ نور مرئی، بیان‌کننده اولویت فرآیند اکسید روی-کائولین/ نور مرئی در حذف رنگ اسیدبلو113 از بین سایر فرآیندها می‌باشد. فعالیّت تخریب بالای این کامپوزیت، فقط مربوط به قابلیت جذب نیست. کائولین با کنترل مؤثر اندازه اکسیدروی و جلوگیری از تجمع این نانوذرات، بستری برای افزایش رفتار فتوکاتالیستی اکسید روی فراهم کرد(59). متعاقباً افزایش قابلیت انتقال الکترون‌های فوتونی تولید شده، جداسازی مؤثر الکترون‌ها و حفره‌های فوتونی و تولید بیش‌تر رادیکال‌های هیدروکسیل، منجر به افزایش فعالیّت فتوکاتالیستی در حضور نور مرئی شد(۶۰،۳۰). یافته‌های Krishna و همکاران در سال 2020، نشان داد که حضور یون‌های Zn^{2+} در موقعیت بینابینی نانوکامپوزیت $CoFe_2O_4/ZnO$، به عنوان یک بدام‌انداز برای بارهای الکترونی ایجاد شده عمل کرد و موجب افزایش تولید گونه‌های اکسیژن واکنش‌پذیر شد(51). بررسی میزان پایداری اکسید روی-کائولین در حضور نور مرئی، نشان دهنده تغییر قابل ملاحظه و کاهش عملکرد کامپوزیت اکسید روی-کائولین در مقایسه با مرحله اول بود. این امر می‌تواند به علّت انباشته شدن مولکول‌های رنگ در سطح کاتالیست و متعاقباً، کاهش سطح فعال کاتالیست باشد(۶۲،۶۱). همچنین پرشدن مکان‌های جذب سطح فتوکاتالیست با عامل جذب اسیدی و قلیایی و تشکیل محصولات جانبی تخریب در سطح فتوکاتالیست، سبب کاهش کارایی حذف شد(۶۳،۳۱). پیش از واکنش، طیف فرابنفش - مرئی دارای 3 باند جذب در 220، 272 و 566 نانومتر بود(۶۴،۳۶)، امّا پیک جذب در 566 نانومتر، به طور قابل توجّهی کاهش یافت و تجزیه سریع رنگ آزو مشاهده شد(۶۴،۳۶). در شرایط بهینه، کارایی حذف اسیدبلو113 در مدت زمان 2 ساعت برابر با 84/34 درصد به‌دست آمد.

یافته‌های مطالعه Josephine و همکاران در سال 2014 نیز نشان داد که با افزایش زمان تشعشع، پیک رنگ اسیدبلو113 در 566 نانومتر تا نزدیک صفر کاهش یافت(3). این پیک، گروه کروموفور رنگ‌های آزو را نشان می‌دهد(64). پیک‌های جذب 220 و 272 نانومتر به ترتیب نشان‌دهنده حلقه‌های نفتالن و بنزن با تغییرات جزئی هستند(64). به علاوه با افزایش زمان تماس، مواد واسطه جدیدی در ناحیه فرابنفش و مرئی تشکیل می‌شود که شامل نفتالن، فتالیک‌اسید، مالونیک اسید و اُگزالیک اسید می باشد. کربن دی اکسید و آب نیز به عنوان محصولات نهایی تخریب اسیدبلو113 در نظر گرفته می‌شوند(2). پژوهش حاضر، با هدف بررسی تأثیر نانوکامپوزیت اکسید روی-کائولین در اکسیداسیون فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو113 در حضور نور مرئی به

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-20]

کـار گرفتـه شـد. نتـایج آنالیزهـای XRD و FT-IR، نشان‌دهنده تثبیت مؤثر اکسید روی بر سطح کائولین است. بیش‌ترین فعالیّت فتوکاتالیستی وقتی که متغیرها در مقدار بهینه (غلظت اولیّه اسیدبلو113 برابر با $mg.L^{-1}$ 20، مقدار نانوکاتالیست برابر با $g.L^{-1}$ 0/4، pH اولیّه برابر با 7، در مدت 120 دقیقه) قرار داشتند، اتفاق افتاد. در پایان می‌توان نتیجه گرفت که سیستم اکسیدروی-کائولین/ نور مرئی، می‌تواند روش مناسبی جهت حذف رنگ اسید بلو113 از محیط‌های آبی باشد.

سپاسگزاری

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی گیلان (کد اخلاق: IR.GUMS.REC.1400.376) می‌باشد. بدین وسیله نویسندگان این مقاله بر خود لازم می‌دانند تا نهایت سپاس را از آن معاونت محترم و همچنین مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست و دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی گیلان از جهت ارائه خدمات آزمایشگاهی داشته باشند.

References

1. haudhary K, Aadil M, Zulfiqar S, Ullah S, Haider S, Agboola PO, et al. Graphene oxide and reduced graphene oxide supported ZnO nanochips for removal of basic dyes from the industrial effluents. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 2021; 29(11): 915-928.
2. Samarghandi MR, Tari K, Shabanloo A, Salari M, Nasab HZ. Synergistic degradation of acid blue 113 dye in a thermally activated persulfate (TAP)/ZnO-GAC oxidation system: Degradation pathway and application for real textile wastewater. Sep Purif Technol 2020; 247: 116931.
3. Josephine GAS, Nisha UM, Meenakshi G, Sivasamy A. Nanocrystalline semiconductor doped rare earth oxide for the photocatalytic degradation studies on Acid Blue 113: A di-azo compound under UV slurry photoreactor. Ecotoxicol Environ Saf 2015; 121: 67-72.
4. Dhaif-Allah MA, Taqui SN, Syed UT, Syed AA. Development of sustainable acid blue 113 dye adsorption system using nutraceutical industrial Tribulus terrestris spent. SN Applied Sciences 2019;1(4):1-18.
5. Sompalli NK, Das A, De SS, Mohan AM, Deivasigamani P. Mesoporous monolith designs of mixed phased titania codoped Sm^{3+}/Er^{3+} composites: A super responsive visible light photocatalysts for organic pollutant clean-up. Appl Surf Sci 2020; 504: 144350.
6. Lee LY, Gan S, Tan MSY, Lim SS, Lee XJ, Lam YF. Effective removal of Acid Blue 113 dye using overripe Cucumis sativus peel as an eco-friendly biosorbent from agricultural residue. Journal of Cleaner Production 2016; 113: 194-203.
7. González-Casamachin DA, De la Rosa JR, Lucio-Ortiz CJ, De Rio DADH, Martínez-Vargas DX, Flores-Escamilla GA, et al. Visible-light photocatalytic degradation of acid violet 7 dye in a continuous annular reactor using ZnO/PPy photocatalyst: synthesis, characterization, mass transfer effect evaluation and kinetic analysis. Chem Eng J 2019; 373: 325-337.
8. Goud BS, Cha HL, Koyyada G, Kim JH. Augmented biodegradation of textile azo dye effluents by plant Endophytes: A sustainable, eco-friendly alternative. Curr Microbiol 2020; 77(11): 3240-3255.
9. Arbabi M, Mayahi B, Mohammadi Moghadam F, Sedehi M, Hemati S. Removal of acid bleu 113 by $UV/H_2O_2/Fe_3O_4$ process: Optimization of treatment conditions using experimental

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-20]

design. J Shahrekord Univ Med Sci (JSKUMS) 2017; 19: 13-25 (Persian).

10. Eskandarian M, Mahdizadeh F, Ghalamchi L, Naghavi S. Bio-Fenton process for Acid Blue 113 textile azo dye decolorization: characteristics and neural network modeling. Desalination Water Treat 2014; 52(25-27): 4990-4998.
11. Samakchi S, Chaibakhsh N, Moradi-Shoeili Z. Synthesis of $MoS_2/MnFe_2O_4$ nanocomposite with highly efficient catalytic performance in visible light photo-Fenton-like process. J Photochem Photobiol A Chem 2018; 367: 420-428.
12. Shetti NP, Malode SJ, Malladi RS, Nargund SL, Shukla SS, Aminabhavi TM. Electrochemical detection and degradation of textile dye Congo red at graphene oxide modified electrode. Microchem J 2019; 146: 387-392.
13. Paz A, Carballo J, Pérez MJ, Domínguez JM. Biological treatment of model dyes and textile wastewaters. Chemosphere 2017; 181: 168-177.
14. Wong JKH, Tan HK, Lau SY, Yap P-S, Danquah MK. Potential and challenges of enzyme incorporated nanotechnology in dye wastewater treatment: A review. J Environ Chem Eng 2019; 7(4): 103261.
15. Agarwal S, Tyagi I, Gupta V, Bagheri A, Ghaedi M, Asfaram A, et al. Rapid adsorption of ternary dye pollutants onto copper (I) oxide nanoparticle loaded on activated carbon: experimental optimization via response surface methodology. J Environ Chem Eng 2016; 4(2): 1769-1779.
16. Lau Y-Y, Wong Y-S, Teng T-T, Morad N, Rafatullah M, Ong S-A. Degradation of cationic and anionic dyes in coagulation–flocculation process using bi-functionalized silica hybrid with aluminum-ferric as auxiliary agent. RSC Adv 2015; 5(43): 34206-34215.
17. Sharma G, Thakur B, Naushad M, Ala'a H, Kumar A, Sillanpaa M, et al. Fabrication and characterization of sodium dodecyl sulphate@ ironsilicophosphate nanocomposite: Ion exchange properties and selectivity for binary metal ions. Mater Chem Phys 2017; 193: 129-139.
18. Yang L, Wang Z, Zhang J. Zeolite imidazolate framework hybrid nanofiltration (NF) membranes with enhanced permselectivity for dye removal. J Memb Sci 2017; 532: 76-86.
19. Asgari G, Shabanloo A, Salari M, Eslami F. Sonophotocatalytic treatment of AB113 dye and real textile wastewater using ZnO/ persulfate: Modeling by response surface methodology and artificial neural network. Environ Res 2020; 184: 109367.
20. Bokare AD, Choi W. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H_2O_2 in advanced oxidation processes. J Hazard Mater 2014; 275: 121-135.
21. Shokoofehpoor F, Chaibakhsh N, Ghanadzadeh Gilani A. Optimization of sono-Fenton degradation of Acid Blue 113 using iron vanadate nanoparticles. Sep Sci Technol 2019; 54(17): 2943-2958.
22. Maroudas A, Pandis PK, Chatzopoulou A, Davellas L-R, Sourkouni G, Argirusis C. Synergetic decolorization of azo dyes using ultrasounds, photocatalysis and photo-fenton reaction. Ultrason Sonochem 2021; 71: 105367.
23. Muniyasamy A, Sivaporul G, Gopinath A, Lakshmanan R, Altaee A, Achary A, et al. Process development for the degradation of textile azo dyes (mono-,di-,poly-) by advanced oxidation process-Ozonation: Experimental & partial derivative modelling approach. J Environ Manag 2020; 265: 110397.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-20]

24. Rafiq A, Ikram M, Ali S, Niaz F, Khan M, Khan Q, et al. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. Journal of Industrial and Engineering Chemistry 2021; 97: 111-128.
25. Mortazavian S, Saber A, James DE. Optimization of photocatalytic degradation of acid blue 113 and acid red 88 textile dyes in a UV-C/TiO_2 suspension system: application of response surface methodology (RSM). Catalysts 2019; 9(4): 360.
26. Mandal S, Natarajan S, Tamilselvi A, Mayadevi S. Photocatalytic and antimicrobial activities of zinc ferrite nanoparticles synthesized through soft chemical route: a magnetically recyclable catalyst for water/ wastewater treatment. J Environ Chem Eng 2016; 4(3): 2706-2712.
27. Sakib AAM, Masum SM, Hoinkis J, Islam R, Islam Molla MA. Synthesis of CuO/ZnO nanocomposites and their application in photodegradation of toxic textile dye. J Compos Sci 2019; 3(3): 91.
28. Yilmaz M, Mengelizadeh N, khodadadi Saloot M, Balarak D. Facile synthesis of Fe_3O_4/ ZnO/GO photocatalysts for decolorization of acid blue 113 under solar, visible and UV lights. Materials Science in Semiconductor Processing 2022; 144: 106593.
29. Kadam AN, Kim TG, Shin DS, Garadkar KM, Park J. Morphological evolution of Cu doped ZnO for enhancement of photocatalytic activity. J Alloys Compd 2017; 710: 102-113.
30. Sun Z, Yao G, Zhang X, Zheng S, Frost RL. Enhanced visible-light photocatalytic activity of kaolinite/g-C_3N_4 composite synthesized via mechanochemical treatment. Appl Clay Sci 2016; 129: 7-14.
31. Shirzad-Siboni M, Farrokhi M, Darvishi Cheshmeh Soltani R, Khataee A, Tajassosi S. Photocatalytic reduction of hexavalent chromium over ZnO nanorods immobilized on kaolin. Ind Eng Chem Res 2014; 53(3): 1079-1087.
32. Zhao B, Liu L, Cheng H. Rational design of kaolinite-based photocatalytic materials for environment decontamination. Appl Clay Sci 2021; 208: 106098.
33. Zyoud AH, Zubi A, Zyoud SH, Hilal MH, Zyoud S, Qamhieh N, et al. Kaolin-supported ZnO nanoparticle catalysts in self-sensitized tetracycline photodegradation: Zero-point charge and pH effects. Appl Clay Sci 2019; 182: 105294.
34. Dargahi A, Samarghandi MR, Vaziri Y, Ahmadidoost G, Ghahramani E, Shekarchi AA. Kinetic study of the photocatalytic degradation of the acid blue 113 dye in aqueous solutions using zinc oxide nanoparticles immobilized on synthetic activated carbon. J Environ Manage 2019; 7(2): 75-85.
35. De Moura DC, Quiroz MA, Da Silva DR, Salazar R, Martínez-Huitle CA. Electrochemical degradation of Acid Blue 113 dye using TiO_2-nanotubes decorated with PbO_2 as anode. Environ Nanotechnol Monit Manag 2016; 5: 13-20.
36. Seid-Mohammadi A, Shabanloo A, Fazlzadeh M, Poureshgh Y. Degradation of acid blue 113 by US/H_2O_2/Fe^{2+} and US/$S_2O_8^{2-}$/Fe^{2+} processes from aqueous solutions. Desalination Water Treat 2017; 78: 273-280.
37. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 2000, 20th ed. American Public Health Association, American Water Works Association and Water Environmental Federation, Washington DC.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-20]

38. Kumar R, Barakat MA, Al-Mur BA, Alseroury FA, Eniola JO. Photocatalytic degradation of cefoxitin sodium antibiotic using novel BN/$CdAl_2O_4$ composite. Journal of Cleaner Production 2020; 246: 119076.
39. Sheydaei M, Karimi M, Vatanpour V. Continuous flow photoelectrocatalysis/reverse osmosis hybrid reactor for degradation of a pesticide using nano N-TiO_2/Ag/Ti electrode under visible light. J Photochem Photobiol A Chem 2019; 384: 112068.
40. Ferreira LC, Fernandes JR, Rodríguez-Chueca J, Peres JA, Lucas MS, Tavares PB. Photocatalytic degradation of an agro-industrial wastewater model compound using a UV LEDs system: kinetic study. J Environ Manage 2020; 269: 110740.
41. Mahdizadeh F, Aber S. Treatment of textile wastewater under visible LED lamps using CuO/ZnO nanoparticles immobilized on scoria rocks. RSC Adv 2015; 5(92): 75474-75482.
42. Mohammadzadeh S, Olya ME, Arabi AM, Shariati A, Nikou MK. Synthesis, characterization and application of ZnO-Ag as a nanophotocatalyst for organic compounds degradation, mechanism and economic study. J Environ Sci (China) 2015; 35: 194-207.
43. Sunitha S, Rao AN, Karthikeyan J, Krithiga T. ZnO/carbon nano composite: Effective catalyst for the photo degradation of Acid Blue 113. American Instit Physics 2013; 151: 1538.
44. Suganya Josephine GA, Sivasamy A. Photodegradation Studies on Orange G and Acid Blue 113: New Doped Rare Earth Nanometal Oxides as Visible Light Active Photo Catalyst. Adv Mat Res 2014; 938: 257-262.
45. Ayati B, Hassanzadeh P, Gavgani RN. Comparison of Electro-Coagulation and Photo-Oxidation UV/O_3 Processes in Removal of Acid Blue 113. Water & Wastewater 2012; 23(84): 88-96.
46. Shokoohi R, Salari M, Shabanloo A, Shabanloo N, Marofi S, Faraji H, et al. Catalytic activation of persulphate with Mn_3O_4 nanoparticles for degradation of acid blue 113: process optimisation and degradation pathway. Int J Environ Anal Chem 2020: 1-20.
47. Nuengmatcha P, Porrawatkul P, Chanthai S, Sricharoen P, Limchoowong N. Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue using Fe_2O_3/graphene/CuO nanocomposites under visible light. J Environ Chem Eng 2019; 7(6): 103438.
48. Zazouli MA, Ghanbari F, Yousefi M, Madihi-Bidgoli S. Photocatalytic degradation of food dye by Fe_3O_4–TiO_2 nanoparticles in presence of peroxymonosulfate: The effect of UV sources. J Environ Chem Eng 2017; 5(3): 2459-2468.
49. Thejaswini TVL, Mohan AM, Sompalli NK, Deivasigamani P. Assessment of tailor-made mesoporous metal doped TiO_2 monolithic framework as fast responsive visible light photocatalysts for environmental remediation applications. Inorg Chem Commun 2019; 110: 107593.
50. Khaledi Maki L, Maleki A, Rezaee R, Daraei H, Yetilmezsoy K. LED-activated immobilized Fe-Ce-N tri-doped TiO_2 nanocatalyst on glass bed for photocatalytic degradation organic dye from aqueous solutions. Environmental Technology & Innovation 2019; 15(70): 100411.
51. Krishna S, Sathishkumar P, Pugazhenthiran N, Guesh K, Mangalaraja R, Kumaran S, et al. Magnetically recyclable $CoFe_2O_4$/ZnO nanocatalysts for the efficient catalytic degradation of Acid Blue 113 under ambient

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-20]

conditions. RSC Advances 2020; 10(28): 16473-16480.

52. Gholami M, Shirzad-Siboni M, Yang J-K. Application of Ni-doped ZnO rods for the degradation of an azo dye from aqueous solutions. Korean J Chem Eng 2016; 33(3): 812-822.
53. Muruganandham M, Selvam K, Swaminathan M. A comparative study of quantum yield and electrical energy per order (EEo) for advanced oxidative decolourisation of reactive azo dyes by UV light. J Hazard Mater 2007; 144(1-2): 316-322.
54. Mohagheghian A, Ayagh K, Godini K, Shirzad-Siboni M. Enhanced photocatalytic activity of Fe_3O_4-WO_3-APTES for azo dye removal from aqueous solutions in the presence of visible irradiation. Part Sci Tech 2019; 37(3): 358-370.
55. Ferkous H, Hamdaoui O, Merouani S. Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Effect of operating parameters. Ultrason Sonochem 2015; 26: 40-47.
56. Reddy DR, Dinesh GK, Anandan S, Sivasankar T. Sonophotocatalytic treatment of Naphthol Blue Black dye and real textile wastewater using synthesized Fe doped TiO_2. Chem Eng Process 2016; 99: 10-18.
57. Chládková B, Evgenidou E, Kvítek L, Panáček A, Zbořil R, Kovář P, et al. Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO_2 particles for reactive red 195 removal: effect of humic acids, anions and scavengers. Environ Sci Pollut Res 2015; 22: 16514-16524.
58. Verma S, Rao BT, Jayabalan J, Rai S, Phase D, Srivastava A, et al. Studies on growth of Au cube-ZnO core-shell nanoparticles for photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange dyes in aqueous media and in presence of different scavengers. J Environ Chem Eng 2019; 7(4): 103209.
59. Li X, Yang H. Pd hybridizing ZnO/kaolinite nanocomposites: Synthesis, microstructure, and enhanced photocatalytic property. Appl Clay Sci 2014; 100: 43-49.
60. Ebrahimzadeh MA, Mortazavi-Derazkola S, Zazouli MA. Eco-friendly green synthesis of novel magnetic $Fe_3O_4/SiO_2/ZnO$-Pr_6O_{11} nanocomposites for photocatalytic degradation of organic pollutant. J Rare Earths 2020; 38(1): 13-20.
61. Shah J, Jan MR, Khitab F. Evaluation of magnetic nanoparticles performance as photocatalyst for the catalytic treatment of direct red 28 dye in synthetic and real water effluents. Part Sci Tech 2018; 36(5): 534-540.
62. Nogueira AE, Lopes OF, Neto AB, Ribeiro C. Enhanced Cr (VI) photoreduction in aqueous solution using Nb_2O_5/CuO heterostructures under UV and visible irradiation. Chem Eng J 2017; 312: 220-227.
63. Alam U, Khan A, Bahnemann D, Muneer M. Synthesis of Co doped $ZnWO_4$ for simultaneous oxidation of RhB and reduction of Cr (VI) under UV-light irradiation. J Environ Chem Eng 2018; 6(4): 4885-4898.
64. Shu H-Y, Chang M-C, Huang S-W. UV irradiation catalyzed persulfate advanced oxidation process for decolorization of Acid Blue 113 wastewater. Desalination Water Treat 2015; 54(4-5): 1013-1021.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-20]