

## Photocatalytic Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solutions Using Halloysite–TiO<sub>2</sub> Nanocomposite

Mohammad Ali Zazouli<sup>1</sup>,  
Fathollah Gholami-Borujeni<sup>2</sup>,  
Esmaeil Babanejad<sup>3</sup>,  
Soheila Amiri-Hosseini<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

<sup>2</sup> Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

<sup>3</sup> Assistant Professor, Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

<sup>4</sup> MSc Student in Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran

(Received March 19, 2020 ; Accepted July 17, 2021)

### Abstract

**Background and purpose:** Malachite green is one of the most widely used dyes in various industries, aquaculture, and fungicides. The residues have adverse effects on environmental and human health and should be removed from the effluent before discharging to the environment. The purpose of this study was to investigate the efficiency of photocatalytic process using halloysite-titanium dioxide nanocomposite in the removal of malachite green from aqueous solutions and the effect of various parameters on the process efficiency.

**Materials and methods:** This experimental study was performed on a laboratory scale in a discontinuous system. In this process, a 15 W (UV-C) lamp of 26 mm diameter and length of 45 cm and a nanocomposite (halloysite-titanium dioxide) were used. The influence of contact time, nanocomposite dose, dye concentration, and pH of the reaction on the removal efficiency was investigated. The properties of the synthesized nanocomposite were determined by sol-gel method using XRD and SEM techniques. The concentration of malachite green was measured using a UV-VIS spectrophotometer at 619 nm.

**Results:** The best photocatalytic dye removal efficiency (91.29%) was seen at 3 mg/l dye concentration, pH= 10, contact time= 90 min, and nanocomposite dose= 0.1 g/l.

**Conclusion:** This study showed that photocatalytic process using nanocomposite (halloysite-titanium dioxide) is efficient in decomposing and removing malachite green.

**Keywords:** malachite green, photocatalytic decomposition, halloysite, titanium dioxide, nanocomposite, wastewater treatment

J Mazandaran Univ Med Sci 2021; 31 (199): 107-120 (Persian).

\* Corresponding Author: Soheila Amiri-Hosseini - Faculty of Health, Mazandaran University of Medical Sciences, Sari, Iran (E-mail: sohyl85959@gmail.com)

## حذف فتوکاتالیستی رنگ مالاشیت گرین از محلولهای آبی با استفاده از نانوکامپوزیت هالوسیت-دی اکسید تیتانیوم

محمد علی ززولی<sup>1</sup>

فتح اله غلامی بروجنی<sup>2</sup>

اسماعیل بابانژاد<sup>3</sup>

سهیلا امیری حسینی<sup>4</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** مالاشیت گرین یکی از رنگ‌های پرکاربرد در صنایع مختلف، آبرزی پروری و قارچ کش هاست. باقیمانده آن اثرات سوئی بر سلامت محیط و انسان دارد. بنابراین حذف آن‌ها از پساب قبل از تخلیه به محیط زیست ضروری است. با توجه به مطالعات انجام شده در حذف باقیمانده از محیط آبی، هدف این مطالعه بررسی کارایی فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوکامپوزیت هالوسیت-دی اکسید تیتانیوم در حذف مالاشیت گرین از محلول‌های آبی و تاثیر پارامترهای مختلف بر کارایی فرایند می‌باشد.

**مواد و روش‌ها:** این مطالعه تجربی در مقیاس آزمایشگاهی در یک سیستم ناپیوسته انجام شد. در این فرایند از یک عدد لامپ 15 وات (UV-C) با قطر 26 میلی متر، طول 45 سانتی متر و نانوکامپوزیت (هالوسیت-دی اکسید تیتانیوم) استفاده شد. تاثیر متغیرهای زمان، تماس، دوز نانوکامپوزیت، غلظت رنگ و pH واکنش بر کارایی حذف بررسی شد. مشخصات نانوکامپوزیت سنتز شده با استفاده از روش سل-ژل توسط تکنیک‌های XRD و SEM تعیین شد. غلظت مالاشیت گرین با استفاده از دستگاه اسپکتروفتومتر UV-VIS در طول موج 619 نانومتر ارزیابی شد.

**یافته‌ها:** نتایج نشان داد، بهترین راندمان حذف فتوکاتالیستی رنگ با نانوکامپوزیت هالوسیت-دی اکسید تیتانیوم در غلظت 3 میلی گرم در لیتر، pH=10، زمان تماس 90 دقیقه، دوز نانوکامپوزیت 0/1 گرم در لیتر با راندمان 91/29 درصد بود. **استنتاج:** این مطالعه نشان داد که فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوکامپوزیت (هالوسیت-دی اکسید تیتانیوم) در تجزیه و حذف رنگ مالاشیت گرین کارآمد می‌باشد.

**واژه های کلیدی:** مالاشیت گرین، تجزیه فتوکاتالیستی، هالوسیت، دی اکسید تیتانیوم، نانوکامپوزیت، تصفیه فاضلاب

### مقدمه

نامطلوب، بلکه به دلیل خصوصیات سمی بر اکوسیستم آبی، آبریان و در نهایت انسان، دارای اهمیت ویژه‌ای می‌باشند (3،2). در میان صنایع مختلف، صنعت نساجی به عنوان یکی از بزرگترین صنایع تولید فاضلاب رنگی با

رنگ‌ها کاربرد وسیع و فراوانی در بسیاری از صنایع نظیر فرآوری مواد غذایی، داروسازی، نساجی، پلاستیک، لاستیک، چرم و کاغذ دارد (1). پساب رنگ‌های شیمیایی نه تنها به دلیل رنگشان و اثر زیباشناختی در منابع آبی

E-mail: sohyl85959@gmail.com

**مؤلف مسئول:** سهیلا امیری حسینی دانشگاه علوم پزشکی مازندران

1. استاد، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، مازندران، ایران
2. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، مازندران، ایران
3. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، مازندران، ایران
4. دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، مازندران، ایران

تاریخ دریافت: 1399/12/9 تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: 1399/12/11 تاریخ تصویب: 1400/4/26

غلظت حدود 10 تا 200 میلی گرم بر لیتر گزارش شده است (4). پساب‌های رنگی علاوه بر رنگ حاوی مقادیر زیادی مواد جامد معلق (SS)، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD)، اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (BOD)، فلزات، دما و نمک‌ها هستند (5-8). براساس مطالعات مقدار 10 تا 15 درصد رنگ مصرفی در جهان وارد محیط زیست می‌شود (9). مالاشیت گرین بعنوان یک رنگ آلی با فرمول شیمیایی  $C_{52}H_{54}N_{4}O_{12}$  با جرم مولکولی 927 گرم از جمله رنگ‌های کاتیونی است که دارای حلالیت بالایی در آب می‌باشد (10). این رنگ مشتقی از تری‌فنیل‌متان صنعتی است و به نام‌های دیگر مثل آلنین سبز، سبز پایه 4، و الماس سبز B شناخته شده است (11-13). مالاشیت گرین علاوه بر صنایع رنگرزی، چرم، پلاستیک و کاغذ در صنایع آبرزی پروری برای کنترل بیماری‌های انگلی ماهی‌ها بعنوان ضد قارچ و ضد عفونی کننده کاربرد دارد (12). وقتی مالاشیت گرین وارد زنجیره غذایی میشود باعث ایجاد نقص و ناهنجاری در جنین (Teratogenic)، و جهش‌زایی (Mutagenesis)، کاهش باروری در انسان و ناهنجاریهای کروموزومی (Chromosomal abnormalities) می‌گردد (13، 14). در تماس با پوست انسان باعث قرمزی و تحریک شده و در تماس با چشم منجر به آسیب دائمی می‌گردد (15، 16). به این علت حذف مالاشیت گرین از خروجی سیستم‌های پرورش ماهی و یا فاضلاب صنایع نساجی، کاغذسازی و صنایع آکریلیک، به‌خاطر پیشگیری از تأثیر نامطلوب آن بر ارگانسیم‌های آبرزی ضروری است (17). در حال حاضر با استفاده از روش‌های فیزیکوشیمیایی نظیر فیلتراسیون (18)، انعقاد (19)، تبادل یون (20)، اکسیداسیون پیشرفته (9)، از ناسیون (21)، اسمز معکوس (22)، پالایش زیستی (23)، روش آنزیمی (24)، می‌توان مواد آلی به ویژه رنگ‌ها را از پساب صنایع مختلف حذف کرد. اما نتایج جدید نشان داده که روش جدید فتوکاتالیستی یکی از موثرترین روش‌های تصفیه پساب‌های حاوی مواد رنگی است. در این روش فتوکاتالیست به‌وسیله

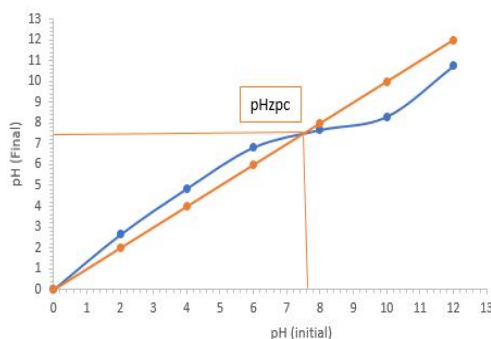
شکاف بانند، تحریک فوتون، و جدایی جفت چاله الکترونی با تولید رادیکال‌های آزاد منجر به تجزیه آلانینده غلظت‌های آلی می‌شود (25). رس هالوسیت به‌عنوان یک نانولوله به‌دلیل ساختار خاص و خصوصیات ویژه مثل منافذ بالا، پایداری شیمیایی، خواص مکانیکی خوب جذب بالاتری برای رنگ‌ها به‌ویژه رنگ‌های کاتیونی نسبت به رنگ‌های آنیونی دارد که همراه فرایند فتوکاتالیستی برای حذف آلانینده آلی مورد استفاده قرار گرفته است (26، 27). هالوسیت‌ها (Halloysites) به‌عنوان پشتیبان برای بارگذاری نانو ذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) برای دستیابی به فعالیت فتوکاتالیستی مناسب مورد مطالعه قرار گرفته است. دی‌اکسید تیتانیوم به‌دلیل خصوصیات ویژه آن مانند ثبات شیمیایی، غیر سمی بودن، هزینه کم یکی از پرمصرف‌ترین اکسید فلزی با فعالیت کاتالیستی بالا بدون تشکیل آلانینده‌های ثانویه و سازگار با محیط زیست می‌باشد که تحت تابش نور ماوراءبنفش به‌طور گسترده‌ای در فرایندهای فتوکاتالیستی برای تخریب آلانینده‌های آلی مورد استفاده قرار می‌گیرد (28، 29). بنابراین هدف این مطالعه بررسی کارایی فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانو کامپوزیت هالوسیت-دی اکسید تیتانیوم در حذف مالاشیت گرین از محلول‌های آبی و تأثیر پارامترهای مختلف بر کارایی فرایند در یک سیستم ناپیوسته می‌باشد.

## مواد و روش‌ها

### مواد و دستگاه‌ها

مالاشیت گرین از شرکت سیگما آلدریج، نانوذرات تیتانیوم دی اکساید و ایزو پروپوکساید تیتانیوم از شرکت مرک و هالوسیت از شرکت سیگما آلدریج و لامپ 15 وات (UV-C) با قطر 26 میلی‌متر، طول 45 سانتی‌متر از شرکت فلیپس خریداری شد. در تمام مراحل آزمایش تنظیم pH با استفاده از محلول اسید کلریدریک یک دهم نرمال و یا هیدروکسید سدیم یک دهم نرمال انجام شد.

اسید کلریدریک یک‌دهم نرمال در مقادیر 2، 4، 6، 8، 10، 12 تنظیم شد. سپس به مدت 24 ساعت بر روی شیکر به هم زده شد تا به نقطه تعادل برسد. بعد 24 ساعت pH محتویات هر بشر اندازه گیری و یادداشت شد. در پایان نمودار pH اولیه و pH ثانویه ترسیم شد (نمودار شماره 1) و نقطه‌ای که همدیگر را قطع نمودند به عنوان  $pH_{zpc}$  شناخته می‌شود.



نمودار شماره 1: نقطه بار صفر (Point of zero charge) نانو کامپوزیت

محلول رنگ با غلظت 1000 میلی گرم بر لیتر تهیه و در دمای 4 درجه سلسیوس تا زمان استفاده نگهداری شد. از این محلول سایر غلظت ها تهیه شد. برای انجام مطالعه محلول های رنگ مالاشیت با غلظت اولیه (1، 3، 5 میلی گرم در لیتر) تهیه شد. به منظور تعیین متغیرهای مستقل، نانو کامپوزیت با دوزهای (0/1، 0/5، 1 گرم در لیتر)، دی اکسید تیتانیوم در مقادیر (0/1، 0/5 و 1 گرم در لیتر)، زمان تماس (30، 60، 90 دقیقه) و pH (3، 7، 10) بررسی شد. به منظور حصول اطمینان از صحت نتایج، کلیه آزمایش ها به صورت سه بار تکرار، انجام و از میانگین مقادیر اندازه گیری شده استفاده شد.

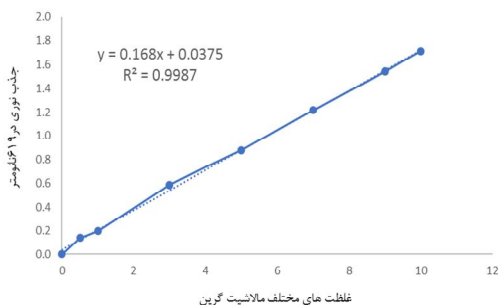
برای تعیین غلظت باقیمانده رنگ، غلظت های اولیه رنگ مالاشیت، بار اول در معرض تابش فرابنفش و بار دوم در حضور نانو کامپوزیت و تابش فرابنفش، در سه سطح زمان مورد نظر، زیر یک لامپ 15 وات (UV-C) با فاصله 7 سانتی متر از منبع نوری در دمای 27 درجه سانتی گراد بر روی شیکر با 350 دور در دقیقه قرار داده

سنتز نانو کامپوزیت هالوسیت - دی اکسید تیتانیوم تهیه نانو کامپوزیت در 2 مرحله صورت گرفت (29). مرحله اول) تهیه محلول سل ژل تیتانیوم دی اکسید و مرحله دوم) نشان دادن نانو اکسید تیتانیوم بر روی هالوسیت که بدین صورت انجام گرفت: ابتدا 60 سی سی محلول تیتانیوم ایزو پروپوکساید داخل بشر ریخته و 20 سی سی پروپانول به همراه 100 سی سی آب مقطر دیونیزه افزوده و حدود دو ساعت روی شیکر قرار داده و کاملاً هم زده شد. بعد 5 سی سی اسید نیتریک 65 درصد یک‌دهم مولار اضافه شد و بمدت 3 ساعت با همزن مغناطیسی هم زده و محلول شفاف حاصل شد. در مرحله دوم برای نشان دادن نانو اکسید تیتانیوم بر روی هالوسیت، 100 گرم هالوسیت را در بشر ریخته و محلول سل - ژل تهیه شده فوق قطره قطره به آن اضافه و بمدت 8 ساعت روی شیکر گذاشته شد و کاملاً مخلوط شد و محلول سفید رنگی به دست آمد. نمونه محلول در آون به مدت 3 ساعت در دمای 100 درجه سانتی گراد قرار داده و خشک شد. بعد در دمای 500 درجه سانتی گراد به مدت 3 ساعت گذاشته تا کلسینه شده و پودر سفید تیتانیوم دی اکسید نشانده شده بر هالوسیت حاصل شد. برای بررسی مورفولوژی و اندازه نانوذرات تصویر (SEM) مدل MIRA3 شرکت سازنده Tescan کشور چک، و جهت شناسایی و تعیین ترکیب شیمیایی نانوذرات از دستگاه XRD (مدل Xpert pro MPD شرکت سازنده Netherlands کشور هلند) از آزمایشگاه مرکز پژوهش متالوژی رازی گرفته شد.

نقطه بار صفر (Point of zero charge) نانو کامپوزیت نقطه بار صفر (Point of zero charge) با انجام آزمایش به صورت زیر تعیین شد (30):

ابتدا در شش بشر 100 میلی لیتر، 50 میلی لیتر کلرید سدیم به هر بشر اضافه شد. در مرحله بعد به هر بشر یک گرم نانو کامپوزیت هالوسیت - دی اکسید تیتانیوم سنتز شده افزوده شد. آنگاه pH بشرها با استفاده از سود و

از غلظت‌های مالا شیت گرین در گستره (0/5، 1، 3، 5، 7، 9، 10 میلی گرم در لیتر) ترسیم شد. این منحنی در نمودار شماره 3 نشان داده شده است.



نمودار شماره 2: منحنی استاندارد جذب نوری غلظت‌های مختلف مالا شیت گرین در طول موج 619 نانومتر

تعیین میزان COD ایجاد شده توسط مالا شیت گرین برای بررسی میزان COD ایجاد شده توسط رنگ مالا شیت گرین غلظت‌های (5، 10، 20، 30، 40، 50 میلی گرم در لیتر) تهیه شد. برای هر کدام از غلظت‌ها مقدار 2/5 میلی لیتر از غلظت‌های تهیه شده بعنوان غلظت نمونه به همراه 1/5 میلی لیتر دی کرومات پتاسیم و 3/5 میلی لیتر از اسید هاضم به ویال COD اضافه شد. آن گاه به مدت 2 ساعت در راکتور COD با دمای 150 درجه سانتی گراد قرار داده شد. بعد از مدت زمان سپری شده و سرد شدن نمونه‌ها با کمک فرو آمونیوم سولفات (FAS) 0/025 نرمال عمل تیتراسیون انجام گرفت. بعد از ظهور تغییر رنگ نمونه (رنگ آجری) عمل تیتراژ کردن قطع و مقدار فرو آمونیوم سولفات مصرفی یادداشت شد. همین مراحل برای نمونه شاهد هم انجام گرفت. با استفاده از فرمول زیر مقدار COD به دست آمده محاسبه شد.

$$COD = \frac{(A-B) \times N \times 8000}{V}$$

FAS = A مصرفی برای شاهد

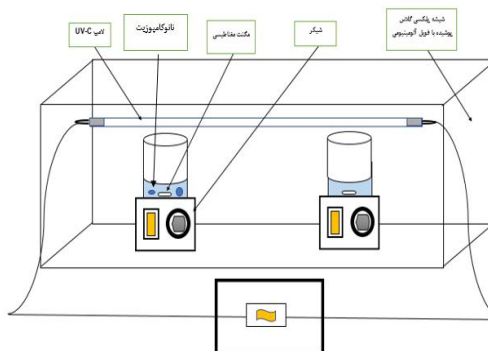
FAS = B مصرفی برای نمونه

N = نرمالیه FAS

V = حجم نمونه بر حسب میلی لیتر

شد. لازم به یادآوری است که تمام فرایند داخل یک راکتور از جنس پلکسی گلاس که به صورت محیط بسته که تمام اطراف آن با فویل آلومینیومی پوشانده شده بود، صورت گرفت. در تمام مراحل آزمایش قبل از سنجش غلظت باقیمانده رنگ با استفاده از اسپکتروفتومتر (JASCO Model UV-Vis spectroscopy)، نمونه داخل دستگاه سانتریفیوژ در دور 4000 دور در دقیقه به مدت 1/5 دقیقه قرار گرفت.

شماتیک پایلوت مقیاس آزمایشگاهی در تصویر شماره 1 نشان داده شد.



تصویر شماره 1: شماتیک راکتور پلکسی گلاس مورد استفاده

به منظور تعیین میزان تاثیر پارامترهای مختلف بر بازدهی حذف رنگ مالا شیت گرین توسط نانوکامپوزیت، کارایی فرآیند در هر مرحله از آزمایش با استفاده از رابطه زیر به دست آمد.

$$Efficiency(\%) = \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \times 100$$

که در این معادله  $C_{in}$  غلظت رنگ اولیه و  $C_{out}$  غلظت رنگ ثانویه بوده است.

اندازه گیری غلظت مالا شیت گرین

برای سنجش غلظت باقیمانده مالا شیت گرین منحنی کالیبراسیون دستگاه اسپکتروفتومتری (JASCO Model UV-Vis spectroscopy) با استفاده

جهت اندازه گیری میزان کارایی فرآیند در معدنی سازی بار آلی نمونه، مقدار کاهش COD در شرایط بهینه بر اساس دستورالعمل کتاب استاندارد متد با روش 5220 اندازه گیری شد (31).

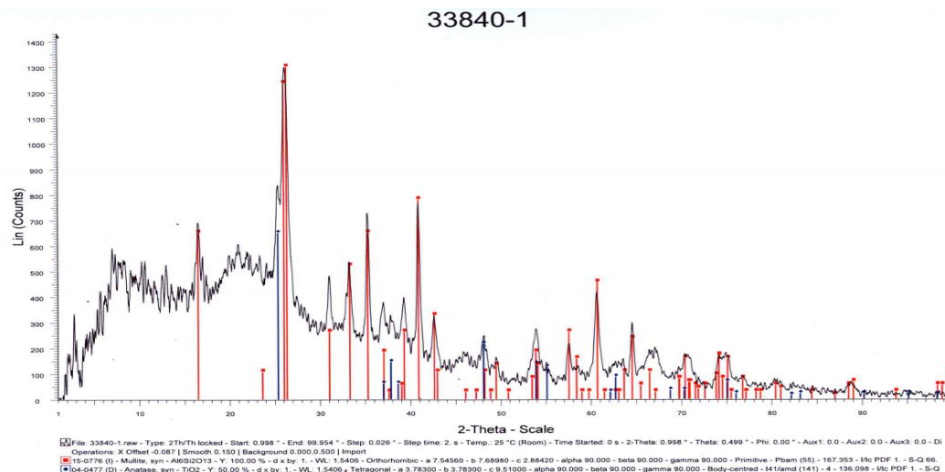
## یافته ها

ویژگی های نانو کامپوزیت سنتز شده

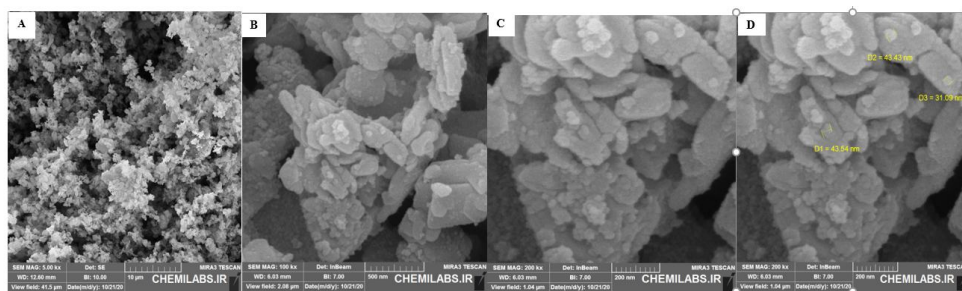
نتایج XRD نشان داد که در کامپوزیت حاصله ساختار آلومینیوم سیلیکاتی به صورت مولیت (هالوسیت در دمای 800 درجه سانتی گراد به مولیت تبدیل می شود) با فرمول  $Al_6Si_2O_{13}$  می باشد. دی اکسید تیتانیوم در سه فاز کریستالی روتایل، آناتیس و بروکیت وجود دارد. برای برخی از کاربردها نیازی به فاز کریستالی نیست ولی زمانی که فعالیت فتوکاتالیستی مدنظر باشد، ضروری است. فاز روتایل از دو فاز دیگر پایدارتر است

و فازهای آناتیس و بروکیت در اثر حرارت به روتایل تبدیل می شوند (29). همچنین ساختار کریستالی دی اکسید تیتانیوم به صورت آناتاز بوده و در فرایند کلسینه شدن به فرم روتایل تبدیل نشده است. لازم به ذکر است که ساختار آناتاز فرایند فتوکاتالیستی بیش تری از فرم روتایل دارد. نتایج در نمودار شماره 3 نشان داده شده است.

تصاویر SEM با بزرگنمایی متفاوت (A-C) نشان می دهند که نانو کامپوزیت هالوسیت-دی اکسید تیتانیوم ساختار متخلخل با شبکه سه بعدی گسترده دارد. همچنین ذرات دی اکسید تیتانیوم در سطح شبکه هالوسیت به صورت پخش شده، اندازه حدود 31-43 نانومتر دارند، در حالی که دی اکسید تیتانیوم قبل از تشکیل نانو کامپوزیت به صورت توده ای انباشته و متراکم بودند. تصاویر در تصویر شماره 2 نشان داده شده است.



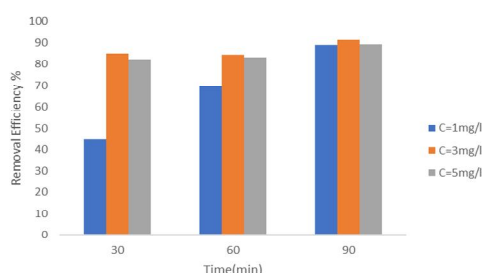
نمودار شماره 3: الگوی XRD نانو کامپوزیت (هالوسیت-دی اکسید تیتانیوم)



تصویر شماره 2: تصاویر SEM از نانو کامپوزیت سنتز شده

## تاثیر زمان تماس بر کارایی فرآیند

برای بررسی تاثیر زمان تماس بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی زمان تماس در 3 سطح (30، 60، 90) دقیقه و غلظت اولیه رنگ 1، 3، 5 میلی گرم در لیتر با pH بهینه 10 و دوز کاتالیست 0/1 گرم در لیتر تحت نور فرابنفش انجام شد. راکتور حاوی بشر محلول بر روی همزن مغناطیسی با دور ثابت 300 rpm قرار داده شد تا از رسوب نانو کامپوزیت جلوگیری گردد. بعد از پایان زمان مورد نظر، محلول سانتریفیوژ شد تا باقیمانده ذرات حذف شود. آنگاه غلظت باقی مانده رنگ مالاشیت گرین اندازه گیری شد. نتایج تاثیر زمان تماس بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی در نمودار شماره 6 آمده است همان طور که در این نمودار مشاهده میشود با افزایش زمان تماس، راندمان افزایش می یابد.

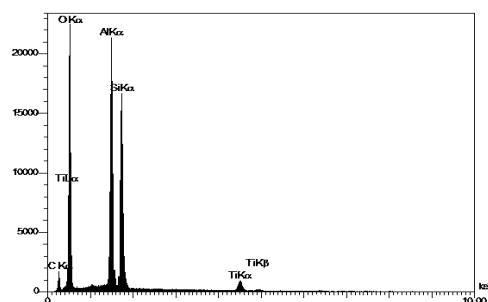


**نمودار شماره 6:** تاثیر زمان تماس در حذف رنگ مالاشیت با فرایند فتوکاتالیستی با نانو کامپوزیت هالوسیت - دی اکسید تیتانیوم (pH=10) غلظت نانو کامپوزیت 0/1 گرم در لیتر

## تاثیر دوز نانو کامپوزیت بر کارایی فرآیند

جهت بررسی اثر دوز نانو کامپوزیت هالوسیت - دی اکسید تیتانیوم بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی در 3 سطح نانو کامپوزیت (0/1، 0/5، 1 گرم در لیتر) در غلظت های مختلف رنگ (1، 3، 5 میلی گرم در لیتر) با pH=10 و زمان تماس برابر 90 دقیقه تحت نور فرابنفش انجام شد. راکتور حاوی بشر محلول بر روی همزن مغناطیسی با دور ثابت 300 rpm قرار گرفت تا از رسوب نانو کامپوزیت جلوگیری شود. بعد از پایان زمان مورد نظر، محلول سانتریفیوژ شد تا باقیمانده ذرات حذف

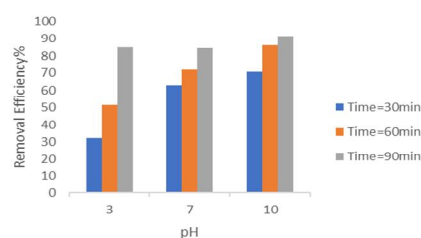
باتوجه به طیف EDS (نمودار شماره 4)، کامپوزیت حاصله دارای عناصر کربن، اکسیژن، آلومینیوم، تیتانیوم، سیلیس و... هست. میزان درصد اکسیژن، سیلیس، آلومینیوم و تیتانیوم به ترتیب 41/17، 23/51، 24/68، 1/6 درصد می باشد. بنابراین درصد دی اکسید تیتانیوم، نانو کامپوزیت حاصله 2/66 درصد است.



نمودار شماره 4: طیف EDS نانو کامپوزیت سنتز شده

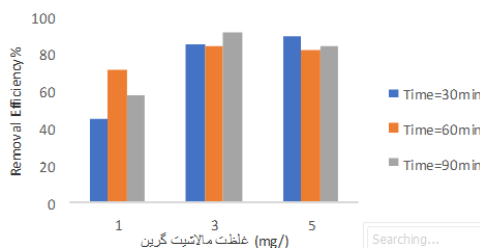
## تاثیر pH بر کارایی فرایند

به منظور بررسی تاثیر تغییرات pH بر روی کارایی فرآیند رنگ بری، آزمایشات در 3 سطح pH (3، 7، 10) و زمان تماس (30، 60، 90 دقیقه)، غلظت اولیه رنگ 3 میلی گرم در لیتر تحت نور فرابنفش انجام شد. راکتور حاوی بشر محلول بر روی همزن مغناطیسی با دور ثابت 300 rpm قرار داده شد تا از رسوب نانو کامپوزیت جلوگیری شود. بعد از پایان زمان محلول سانتریفیوژ شد تا باقیمانده ذرات حذف شوند، آنگاه غلظت باقی مانده رنگ مالاشیت گرین اندازه گیری شد. نتایج تاثیر pH بر کارایی فرایند در نمودار شماره 5 آمده است همان طور که در این نمودار دیده می شود، با افزایش pH راندمان افزایش می یابد.

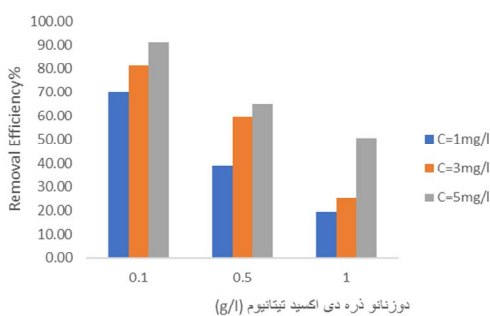


**نمودار شماره 5:** تاثیر pH در حذف رنگ مالاشیت گرین با فرایند فتوکاتالیستی با نانو کامپوزیت هالوسیت - دی اکسید تیتانیوم (غلظت 3 میلی گرم در لیتر، غلظت نانو کامپوزیت 0/1 گرم در لیتر)

زمان تماس برابر 90 دقیقه، تحت تابش نور فرابنفش مورد بررسی قرار گرفت. راکتور حاوی بشر محلول بر روی همزن مغناطیسی با دور ثابت 300 rpm قرار گرفت تا از رسوب نانو کامپوزیت جلوگیری شود. بعد از پایان زمان مورد نظر، محلول سانتریفیوژ شد تا باقیمانده ذرات حذف شوند. آنگاه غلظت باقی مانده رنگ مالا شیت گرین اندازه گیری شد. نتایج تاثیر دوز نانو ذره دی اکسید تیتانیوم بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی در نمودار شماره 9 آورده شده است. همان طور که در این نمودار مشاهده می شود، با افزایش دوز نانو ذره راندمان کاهش می یابد.



**نمودار شماره 8:** تاثیر غلظت اولیه رنگ در حذف رنگ مالا شیت گرین با فرایند فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت هالوسیت - دی اکسید تیتانیوم (pH=10 و دوز نانو کامپوزیت 0/1 گرم در لیتر)

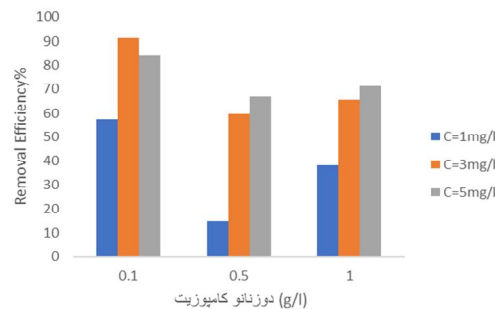


**نمودار شماره 9:** تاثیر دوز نانو ذره دی اکسید تیتانیوم در حذف رنگ مالا شیت با فرایند فتوکاتالیستی (pH=10 و زمان تماس 90 دقیقه)

مقایسه سه فرایند انجام شده بر کارایی حذف رنگ مالا شیت گرین

در این مرحله حذف و تجزیه رنگ با سه فرایند، (1) نورفرابنفش بدون کاتالیست، (2) فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانو کامپوزیت هالوسیت - دی اکسید تیتانیوم،

شوند. آن گاه غلظت باقی مانده رنگ مالا شیت گرین اندازه گیری شد. نتایج تاثیر دوز نانو کامپوزیت بر کارایی فرایند فتوکاتالیستی در نمودار شماره 7 آورده شده است. همان طور که در این نمودار دیده می شود، با افزایش دوز نانو کامپوزیت، راندمان کاهش می یابد.



**نمودار شماره 7:** تاثیر دوز نانو کامپوزیت در حذف رنگ مالا شیت با فرایند فتوکاتالیستی با pH=10 و زمان تماس 90 دقیقه

تاثیر غلظت اولیه رنگ بر کارایی فرآیند

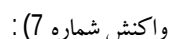
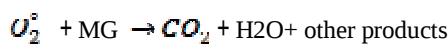
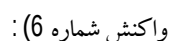
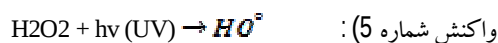
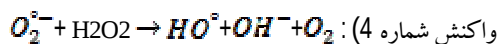
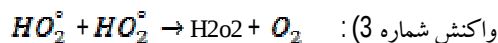
به منظور بررسی تاثیر تغییرات غلظت اولیه رنگ بر روی کارایی فرآیند رنگ بری، آزمایشات در 3 سطح غلظت رنگ (1، 3، 5 میلی گرم در لیتر)، در زمان تماس های (30، 60، 90 دقیقه)، با دوز نانو کامپوزیت 0/1 گرم در لیتر، pH=10 تحت نور فرابنفش انجام شد. راکتور حاوی بشر محلول بر روی همزن مغناطیسی با دور ثابت 300 rpm قرار داده شد تا از رسوب نانو کامپوزیت جلوگیری شود. بعد از پایان زمان محلول سانتریفیوژ شد تا باقیمانده ذرات حذف شوند آنگاه غلظت باقی مانده رنگ مالا شیت گرین اندازه گیری شد نتایج تاثیر غلظت اولیه رنگ بر کارایی فرایند در تصویر شماره 10 آمده است. همان طور که در این نمودار دیده می شود، با افزایش غلظت رنگ، راندمان افزایش می یابد.

تاثیر دوز نانو ذره دی اکسید تیتانیوم بر کارایی فرایند

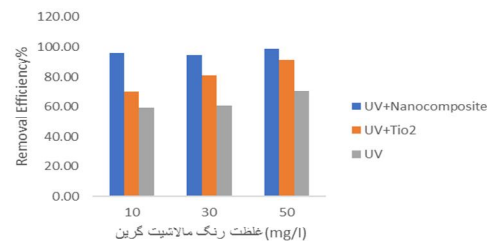
به منظور بررسی تاثیر دوز نانو ذره دی اکسید تیتانیوم آزمایشات با 3 سطح (0/1، 0/5، 1 گرم در لیتر) با غلظت های رنگ (1، 3، 5 میلی گرم در لیتر)، pH=10 و

## بحث

تأثیر pH: با بررسی pH بر کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی نانو کامپوزیت هالوسیت - دی اکسید تیتانیوم در 3 سطح (3، 7، 10)، نتایج آزمایشات نشان داد که با افزایش pH از 3 به 7 بازده حذف در شرایط بهینه از (54/70 درصد به 88 درصد) و از pH (7 به 10) میزان بازدهی به 91/27 درصد افزایش یافت. از دلایل افزایش راندمان حذف در pH بازی می توان به این اشاره کرد که نانو کامپوزیت مورد بررسی به دلیل دارا بودن نقطه بار صفر (zero point of charge) برابر 7/6 در محیط اسیدی بار مثبت پیدا کرده و رنگ مالاشیت به عنوان یک رنگ کاتیونی با دارا بودن بار مثبت، بین رنگ و نانو کامپوزیت نیروی دافعه ایجاد شده و کارایی حذف رنگ را کاهش می دهد. اما در pH بازه قلیایی بدلیل دارا بودن بار منفی نانو کامپوزیت و ماهیت کاتیونی رنگ یک نیروی جاذبه الکترواستاتیکی برقرار گردیده که باعث افزایش کارایی حذف رنگ می شود. از دلایل دیگر تولید رادیکال های هیدروکسیل در بازه قلیایی می باشد. الکترون ها با اکسید کردن ملکول های اکسیژن باعث تولید رادیکال پراکسید می شوند. این رادیکال با هیدروژن محیط ترکیب شده، تولید رادیکال هیدروکسیل که نقش مهمی در فعالیت فتوکاتالیستی دارند، می نمایند. در واکنش های زیر به انجام روند تولید اشاره شده است (32).



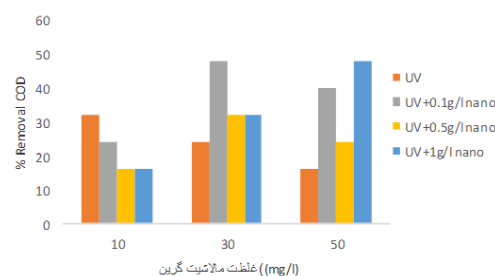
3) فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم انجام شد. نتایج این بررسی در نمودار شماره 10 نشان داده شده است. به وضوح در نمودار دیده می شود که فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانو کامپوزیت هالوسیت - دی اکسید تیتانیوم و فرایند نورفرانفش بدون کاتالیست به ترتیب دارای بالاترین و کم ترین راندمان رنگبری است.



نمودار شماره 10: مقایسه سه فرایند انجام شده بر کارایی حذف رنگ مالاشیت گرین (pH=10 و زمان تماس 90 دقیقه)

مقایسه فرایند انجام شده در حذف COD ایجاد شده توسط رنگ مالاشیت گرین

در این مرحله حذف COD ایجاد شده توسط رنگ مالاشیت گرین با فرایند 1) نورفرانفش بدون کاتالیست، 2) فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانو کامپوزیت هالوسیت - دی اکسید تیتانیوم، انجام شد. نتایج این بررسی در نمودار شماره 11 نشان داده شده است. با توجه به نمودار بالاترین درصد حذف COD در غلظت 30 و 50 میلی گرم در لیتر با نانو کامپوزیت 0/1 و 1 گرم در لیتر و پایین ترین درصد حذف در غلظت 10 میلی گرم در لیتر با نانو کامپوزیت 1 گرم در لیتر به دست آمد.



نمودار شماره 11: مقایسه فرایند نور فرانفش و نانو کامپوزیت در حذف COD ایجاد شده با مالاشیت گرین (pH=10 و زمان تماس 90 دقیقه)

نتایج به دست آمده با مطالعات جعفری و همکاران، فایون و همکاران مطابقت داشت (33,32).

تأثیر زمان تماس: راندمان حذف در زمان 30، 60، 90 دقیقه به ترتیب 84/42، 84/92، 91/27 درصد به دست آمد. از دلایل افزایش راندمان نانو کامپوزیت هالوسیت - دی اکسید تیتانیوم در فرایند حذف رنگ این است که هرچه زمان بیش تر باشد، ملکول های رنگ در تماس بیش تری با نانو کامپوزیت بوده و تعامل بیش تری بین رنگ و نانو کامپوزیت فراهم می شود و فرصت تولید بیش تری برای رادیکال های آزاد فراهم می شود. مطالعات انجام شده زیدی و همکاران، سایلکان و همکاران نتایج فوق را تایید می نمایند (35,34).

تأثیر دوز کاتالیست: در این مطالعه با بررسی دوز کاتالیست هالوسیت - دی اکسید تیتانیوم در 3 سطح 0/1، 0/5، 1 گرم در لیتر در شرایط بهینه بازده حذف به ترتیب 91/27، 59/72، 56/77 درصد به دست آمد. با افزایش دوز کاتالیست در فرایند حذف روند نزولی مشاهده شد. علت این روند این است که با افزایش سطح فعال کاتالیست تا یک مقدار معین رنگبری افزایش می یابد، چون در مقادیر بالاتر ذرات معلق کاتالیست مانع عبور نور فرابنفش شده و باعث پراکنده شدن بیش تر نور می شوند. بنابراین افزایش بیش تر مقدار کاتالیست هیچ اثری بر راندمان تجزیه فتوکاتالیستی ندارد. روند مشابهی در خصوص این موضوع توسط ولکان و همکاران، دربندی و همکاران، یانگ و همکاران گزارش شد (36-38).

تأثیر غلظت اولیه رنگ: با افزایش غلظت رنگ مالاشیت در غلظت های مختلف 1، 3، 5 میلی گرم در لیتر با شرایط بهینه، راندمان حذف به ترتیب 57/44، 91/27، 84/29 درصد به دست آمد. با افزایش غلظت رنگ، راندمان حذف رنگ تا یک حد مشخصی افزایش یافت و افزایش بیش تر غلظت رنگ منجر به کاهش راندمان حذف شد. سرعت حذف به تشکیل رادیکال آزاد در سطح کاتالیست و احتمال واکنش با ملکول های رنگ وابسته می باشد. علت کاهش رنگبری در اثر افزایش غلظت رنگ این

است که مکان های فعال در سطح کاتالیست توسط ملکول های رنگ پوشیده می شود و تولید رادیکال های هیدروکسیل کاهش می یابد. دلیل دیگر که می توان به آن اشاره کرد این است که در غلظت های بالای رنگ مقدار عمده ای از نور فرابنفش به جای این که توسط ذرات نانو کامپوزیت جذب شود، توسط ملکول رنگ جذب شده و کارایی کاتالیست به دلیل کاهش رادیکال هیدروکسیل و پراکسید، کاهش می یابد. مطالعات نوری و همکاران، داتا و همکاران با نتایج فوق همخوانی دارد (40,39).

تأثیر دوز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>): راندمان حذف برای 3 سطح دوز نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (0/1، 0/5، 1 گرم بر لیتر) به ترتیب 81/02، 59/89، به دست آمد. با توجه به نتایج آزمایشات مشخص شد که با افزایش نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم راندمان و بازده رنگبری افزایش می یابد اما با افزایش بیش تر نانوذره تأثیری بر راندمان تجزیه ندارد. از دلایل آن می توان گفت که افزایش دوز نانو ذره، باعث بالارفتن کدورت محیط شده در نتیجه باعث کاهش نور فرابنفش و کاهش عملکرد نانوذره دی اکسید تیتانیوم می شود و دلیل دیگر تجمع نانو ذره و کاهش تعداد سایت های فعال موجود در سطح نانوذره می باشد که هر کدام می تواند باعث کاهش رادیکال هیدروکسیل شود. نتایج ززولی و همکاران، ویسی و همکاران مطالعه انجام شده را تایید می کند (42,41). بر اساس نتایج به دست آمده و با توجه به بازدهی حاصل شده برای نانو کامپوزیت هالوسیت - دی اکسید تیتانیوم مورد بررسی و سنتز آسان آن می توانیم از آن جهت تصفیه فاضلاب های رنگ استفاده نمود. همچنین می توان کاربرد آن را در حذف سایر مواد آلی موجود در محیط های آبی پیشنهاد نمود. برای تایید توانایی نانو کامپوزیت سنتز شده در حذف رنگ مالاشیت گرین، عملکرد آن با دیگر کاتالیست های گزارش شده مقایسه شد. همان طوری که در جدول شماره 1 مشاهده می شود، نانو کامپوزیت سنتز شده (هالوسیت - دی اکسید تیتانیوم)، نتیجه مناسبی نسبت به سایر مطالعات داشته است.

## سپاسگزاری

(کد اخلاق IR.MAZUMS.REC.1398.1191)

می‌باشد. نویسندگان مقاله بدین وسیله از آن معاونت محترم تشکر و قدردانی می‌نمایند.

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی مازندران

جدول شماره 1: مقایسه انواع مطالعات انجام شده

| ردیف | نام کاتالیت                                                                                                                                                                              | دوز کاتالیت<br>گرم بر لیتر | ماکزیمم زمان<br>تابش UV (دقیقه) | غلظت مالاتیت گرین<br>میلی گرم در لیتر | درصد حذف<br>مالاتیت گرین         | رفرنس                         |
|------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| 1    | UTiO2<br>UV+0.3FeTiO2<br>UV+7FeTiO2<br>UV TiO2<br>UV+0.3FeTiO2<br>UV+7FeTiO2                                                                                                             | -                          | UV-A-70                         | 2/5                                   | 68<br>79<br>76<br>70<br>77<br>72 | (Asiltürk et al, 2009)        |
| 2    | TiO2/SiO2/PCC<br>TiO2/PCC<br>PCC                                                                                                                                                         | -                          | UV-A-60                         | 8                                     | 96/25<br>87/5<br>62/5            | (Jafari et al, 2016)          |
| 3    | Nano-TiO2-SiO2/WPC<br>Nano-TiO2-SiO2                                                                                                                                                     | -                          | UV-A-120                        | 10                                    | 95<br>85                         | (Jafari et al, 2016)          |
| 4    | P-25<br>TiO2-TPA-0%<br>TiO2-TPA-20%<br>TiO2-TPA-30%                                                                                                                                      | -                          | 60                              | 1                                     | 80<br>81<br>97<br>99             | (Rengifo-Herrera et al, 2011) |
| 5    | SiO2-TiO2 CNS                                                                                                                                                                            | 0/5                        | 120                             | 20                                    | 98                               | (Jiangyan et al, 2019)        |
| 6    | anatase nanocrystalline+ TiO2<br>rutile nanocrystalline+ TiO2                                                                                                                            | 1                          | UV-A-50                         | 75                                    | 100<br>86                        | (Rajesh J et al, 2007)        |
| 7    | E-spun RGO/TiO2/PANMA NFs                                                                                                                                                                | 0/2                        | UV-A-120                        | 0/1                                   | 100                              | (Fuyou et al, 2019)           |
| 8    | TN(Nio-TiO2)                                                                                                                                                                             | 0/01                       | 60                              | 5                                     | 60                               | (Purkayastha, et al, 2020)    |
| 9    | CdO<br>PANI<br>PANI/CdO                                                                                                                                                                  | 0/4                        | UV-A-240                        | 5/5                                   | 52/72<br>40<br>95                | (Eskizybek et al, 2012)       |
| 10   | Sn-doped TiO2 First use<br>Sn-doped TiO2 Second use<br>Sn-doped TiO2 third use<br>undoped TiO2 First use<br>undoped TiO2 Second use<br>undoped TiO2 third use<br>Sn-doped TiO2 First use | -                          | 130                             | 5                                     | 96<br>94<br>93<br>89<br>87<br>84 | (Sayilkan et al, 2008)        |
| 11   | Ni,La-STO-0<br>Ni,La-STO-1.0<br>Ni,La-SrTO-5.0                                                                                                                                           | 0/8                        | UV-A-90                         | 20                                    | 98<br>80<br>75                   | (Jia, A. Z. et al, 2010)      |
| 12   | controlled TiO2<br>CdTe-0.06-TiO2<br>P25                                                                                                                                                 | 1                          | 210                             | 20                                    | 37<br>77<br>60                   | (Li, Yue-Sheng et al, 2010)   |

## References

1. Zarrabi M, Haghighi M, Alizadeh R, Mahboob S. Solar-light-driven photodegradation of organic dyes on sono-dispersed ZnO nanoparticles over graphene oxide: Sono vs. conventional catalyst design. Separation and Purification Technology 2019; 211: 738-752.
2. Tan KA, Morad N, Teng TT, Norli I, Panneerselvam P. Removal of cationic dye by magnetic nanoparticle (Fe3O4) impregnated onto activated maize cob powder and kinetic study of dye waste adsorption. APCBEE Procedia 2012; 1: 83-89.
3. Jafari H, Afshar S. Improved photodegradation of organic contaminants using nano-TiO2

- and TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> deposited on Portland cement concrete blocks. *Photochemistry and Photobiology* 2016; 92(1): 87-101 (Persian).
4. Moussavi G, Mahmoudi M. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *J Hazard Mater* 2009; 168(2-3): 806-812.
  5. Yaseen DA, Scholz M. Shallow pond systems planted with *Lemna minor* treating azo dyes. *Ecological Engineering* 2016; 94: 295-305.
  6. Sekomo CB, Rousseau DP, Saleh SA, Lens PN. Heavy metal removal in duckweed and algae ponds as a polishing step for textile wastewater treatment. *Ecological Engineering* 2012; 44: 102-110.
  7. Michailidou K, Hall P, Gonzalez-Neira A, Ghoussaini M, Dennis J, Milne RL, et al. Large-scale genotyping identifies 41 new loci associated with breast cancer risk. *Nat Genet* 2013; 45(4): 353-361.
  8. Yaseen D, Scholz M. Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: a critical review. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2019; 16(2): 1193-1226.
  9. Khatri J, Nidheesh P, Singh TA, Kumar MS. Advanced oxidation processes based on zero-valent aluminium for treating textile wastewater. *Chemical Engineering Journal* 2018; 348: 67-73.
  10. Ghaedi M, Azad FN, Dashtian K, Hajati S, Goudarzi A, Soylak M. Central composite design and genetic algorithm applied for the optimization of ultrasonic-assisted removal of malachite green by ZnO Nanorod-loaded activated carbon. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2016; 167: 157-164.
  11. Ghorbani F, Molavi H, Fathi S, Piri F. Application of response surface methodology to optimize malachite green removal by Cl-nZVI nanocomposites. *Journal of Water and Wastewater* 2017; 28(4): 79-92 (Persian).
  12. Tewari K, Singhal G, Arya RK. Adsorption removal of malachite green dye from aqueous solution. *Reviews in Chemical Engineering* 2018; 34(3): 427-453.
  13. Baek M-H, Ijagbemi CO, Se-Jin O, Kim D-S. Removal of Malachite Green from aqueous solution using degreased coffee bean. *J Hazard Mater* 2010; 176(1-3): 820-828.
  14. Sacara AM, Cristea C, Muresan LM. Electrochemical detection of Malachite Green using glassy carbon electrodes modified with CeO<sub>2</sub> nanoparticles and Nafion. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2017; 792: 23-30.
  15. Kiani G, Dostali M, Rostami A, Khataee AR. Adsorption studies on the removal of Malachite Green from aqueous solutions onto halloysite nanotubes. *Applied Clay Science* 2011; 54(1): 34-39.
  16. Rajabi HR, Khani O, Shamsipur M, Vatanpour V. High-performance pure and Fe<sup>3+</sup>-ion doped ZnS quantum dots as green nanophotocatalysts for the removal of malachite green under UV-light irradiation. *J Hazard Mater* 2013; 250-251: 370-378.
  17. Yong L, Zhanqi G, Yuefei J, Xiaobin H, Cheng S, Shaogui Y, et al. Photodegradation of malachite green under simulated and natural irradiation: kinetics, products, and pathways. *Journal of Hazardous Materials* 2015; 285: 127-136.
  18. Verma S, Daverey A, Sharma A. Slow sand filtration for water and wastewater treatment—a review. *Environmental Technology Reviews* 2017; 6(1): 47-58.
  19. Teh CY, Budiman PM, Shak KPY, Wu TY. Recent advancement of coagulation–flocculation and its application in wastewater

- treatment. *Ind Eng Chem Res* 2016; 55(16): 4363-4389.
20. Levchuk I, Márquez JJR, Sillanpää M. Removal of natural organic matter (NOM) from water by ion exchange—A review. *Chemosphere* 2018; 192: 90-104.
  21. Lee B-H, Song W-C, Manna B, Yang H-J, Kim J-H, Kim Y-S. Removal of color from wastewater using various ozonation techniques. 2007 International Forum on Strategic Technology; 2007.
  22. Malaeb L, Ayoub GM. Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review. *Desalination* 2011; 267(1): 1-8.
  23. Sevda S, Sreekishnan T, Pous N, Puig S, Pant D. Bioelectroremediation of perchlorate and nitrate contaminated water: a review. *Bioresource technology* 2018; 255: 331-339.
  24. Gholami-Borujeni F, Nejatizadeh-Barandozi F, Mahvi AH. Application of low purity horseradish peroxidase enzyme to removal of oil from oily wastewater. *Desalination and Water Treatment* 2016; 57(42): 19760-19767.
  25. Bansal J, Hafiz A, Sharma SN. Photoreduction of Dye with Noble Metal Gold Permeated with Metal Oxide Titania. *J Nanosci Nanotechnol* 2020; 20(6): 3896-3901.
  26. Kurczewska J, Ceglowski M, Schroeder G. Alginate/PAMAM dendrimer-Halloysite beads for removal of cationic and anionic dyes. *Int J Biol Macromol* 2019; 123: 398-408.
  27. Anastopoulos I, Mittal A, Usman M, Mittal J, Yu G, Núñez-Delgado A, et al. A review on halloysite-based adsorbents to remove pollutants in water and wastewater. *Journal of Molecular Liquids* 2018; 269: 855-868.
  28. Zheng P, Du Y, Chang PR, Ma X. Amylose-halloysite-TiO<sub>2</sub> composites: preparation, characterization and photodegradation. *Applied Surface Science* 2015; 329: 256-261.
  29. Gilja V, Katančić Z, Krehula LK, Mandić V, Hrnjak-Murgić Z. Efficiency of TiO<sub>2</sub> catalyst supported by modified waste fly ash during photodegradation of RR45 dye. *Science and Engineering of Composite Materials* 2019; 26(1): 292-300.
  30. Souza RP, Freitas TK, Domingues FS, Pezoti O, Ambrosio E, Ferrari-Lima AM, et al. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>, ZnO and Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> applied to degradation of textile wastewater. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 2016; 329: 9-17.
  31. Eaton A, Clesceri L, Association APH, Greenberg AE, Federation WPC, Association AWW, et al. Standard methods for the examination of water and wastewater. Washington: American Public Health Association. 1995.
  32. Du F, Sun L, Huang Z, Chen Z, Xu Z, Ruan G, et al. Electrospun reduced graphene oxide/TiO<sub>2</sub>/poly(acrylonitrile-co-maleic acid) composite nanofibers for efficient adsorption and photocatalytic removal of malachite green and leucomalachite green. *Chemosphere* 2019; 239: 124764.
  33. Jafari H, Afshar S, Zabihi O, Naebe M. Enhanced photocatalytic activities of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> nanohybrids immobilized on cement-based materials for dye degradation. *Research on Chemical Intermediates* 2016; 42(4): 2963-2978.
  34. Sayılkan F, Asiltürk M, Tatar P, Kiraz N, Arpaç E, Sayılkan H. Photocatalytic performance of Sn-doped TiO<sub>2</sub> nanostructured mono and double layer thin films for Malachite Green dye degradation under UV and vis-lights. *J Hazard Mater* 2007; 144(1): 140-146.
  35. Zeidi A, Mehrjo F. Investigation on the Removal of Malachite Green from Aqueous Solutions Using Photocatalysis of Titanium

- Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles. J Health 2020; 11(2): 156-169.
36. Yang J, Xu X, Liu Y, Gao Y, Chen H, Li H. Preparation of SiO<sub>2</sub>@ TiO<sub>2</sub> composite nanosheets and their application in photocatalytic degradation of malachite green at emulsion interface. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2019; 582: 123858.
  37. Eskizeybek V, Sari F, Gülce H, Gülce A, Avcı A. Preparation of the new polyaniline/ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity for degradation of methylene blue and malachite green dyes under UV and natural sun lights irradiations. Applied Catalysis B: Environmental 2012; 119-120: 197-206.
  38. Zahra D, Mohammad Ali Z, Mohammad S, Nouredin Mousavi N, Ehsan R. Photocatalytic degradation of diazinon using ZnO/TiO<sub>2</sub> nano-photocatalysts. Koomesh 2016; 18(3): 343-349 (Persian).
  39. Purkayastha MD, Datta J, Ray PP, Singh N, Darbha GK, Denrah S, et al. Modelling the photocatalytic behaviour of pn nickel-titanium oxide nanocomposite. Chemical Engineering Research and Design 2020; 161: 82-94.
  40. Noori Motlagh z, Darvishi R, Shams khoram abadi G, Godini H, Foroughi M. of Methylene Blue Using UV Radiation in Study of the Effective Parameters on Decolorization of Methylene Blue Using UV Radiation in the Presence of Immobilized Catalyst. Journal of Ilam University of Medical Sciences 2013; 21(1): 36-46 (Persian).
  41. Veisi F, Zazouli MA, Ebrahimzadeh MA, Charati JY, Dezfoli AS. Photocatalytic degradation of furfural in aqueous solution by N-doped titanium dioxide nanoparticles. Environ Sci Pollut Res 2016; 23(21): 21846-21860.
  42. Zazouli MA, Yousefi M, Ghanbari F, Babanezhad E. Performance of photocatalytic ozonation process for pentachlorophenol (PCP) removal in aqueous solution using graphene-TiO<sub>2</sub> nanocomposite (UV/G-TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>). Journal of Environmental Health Science and Engineering 2020; 18(2): 1083-1097.