

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 Rad³,
Kobra Ayagh³,
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)

حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو 113 از محیط های آبی با استفاده از نانوکامپوزیت اکسید روی-کائولین در حضور نور مرئی

آریتا محقیان^{1و2}شبیم هوشمند راد³کبری ایاغ³مهدی شیرزاد سیبونی^{1و4}

چکیده

سابقه و هدف: صنایع نساجی مقادیر زیادی پساب رنگی تولید می کنند. شایان ذکر است که رنگ های سنتتیک به دلیل مشخصات سمیت و سرطان زایی، مشکلات جدی برای سلامت انسان و موجودات آبی ایجاد می کنند. بنابراین در این مطالعه، اسیدبلو 113 به دلیل پایدار بودن و مقاومت بالا در برابر روش های معمول تصفیه، به عنوان آلاینده هدف انتخاب شده است.

مواد و روش ها: سنتز نانوکامپوزیت اکسید روی-کائولین با روش ساده هم رسوبی انجام شد. ساختار کریستالی، گروه های 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 اسیدبلو 113 در حضور نور مرئی بررسی شد. همچنین تأثیر پارامترهای عملیاتی مانند pH، مقدار کاتالیست، غلظت اولیه رنگ اسیدبلو 113، گازهای مختلف، انواع ترکیبات آلی و بازیافت کاتالیست بر عملکرد فتوکاتالیستی در راکتور ناپیوسته بررسی شد.

یافته ها: آنالیز SEM، ساختار کروی نانوکامپوزیت اکسید روی-کائولین را تأیید کرد. حضور ترکیبات آلی در محیط آبی، کاهش کارایی حذف رنگ اسیدبلو 113 را در پی داشت. بالاترین کارایی حذف (84/33 درصد) در مقدار کاتالیست 0/4 g.L⁻¹، غلظت اولیه رنگ 20 mg.L⁻¹ و pH برابر با 7 به دست آمد. کاتالیست حاصله (اکسید روی-کائولین) در مقایسه با نانوذرات اکسید روی و کائولین، فعالیت فتوکاتالیستی مؤثرتری در تخریب رنگ اسیدبلو 113 نشان داد. تخریب رنگ اسید بلو 113، 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) تبعیت کرد.

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

واژه های کلیدی: اسیدبلو 113، سنتتیک، حذف فتوکاتالیستی، اکسید روی-کائولین، نور مرئی

مقدمه

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

مؤلف مسئول: مهدی شیرزاد سیبونی - 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

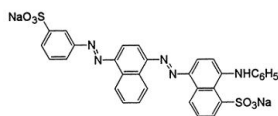
1. مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران
 2. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران
 3. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران
 4. استادیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران
- تاریخ دریافت: 1400/11/9 تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: 1400/12/2 تاریخ تصویب: 1401/4/21

را رنگ های آزو تشکیل می دهند که به طور گسترده در صنایع کاغذ، پلاستیک، داروسازی و نساجی استفاده می شوند (۳،۲). صنایع نساجی با اتخاذ فرآیندهای مرطوب، تقریباً 9 ترلیون گالن آب مصرف می کنند و میلیون ها لیتر فاضلاب محتوی رنگ تولید می کنند (4). تقریباً 10-15 درصد رنگ های مورد استفاده، در پساب خروجی این صنایع وجود دارد (۵،۲). پساب صنعت نساجی علاوه بر دما و pH دارای غلظت بالایی از مواد جامد محلول (TDS)، اکسیژن مورد نیاز شیمیایی (COD) و اکسیژن مورد نیاز بیوشیمیایی (BOD) است (۶،۲). رنگ های آزو به دلیل حضور باند آزو ($-N=N-$)، دارای ساختارهای آروماتیک پیچیده و گروه های اسیدسولفونیک هستند که تجزیه آن ها را دشوار می کند (۸،۷). بیش تر رنگ های آزو، سمی و جهش زا هستند (4). حضور ترکیبات رنگی در منابع آب، علاوه بر مشکلات زیبایی شناسی، از نفوذ نور خورشید به محیط آبی و انجام عمل فتوسنتز جلوگیری می کند و با کاهش غلظت اکسیژن محلول، موجب مرگ موجودات آبی می گردد (6). اگر چه استفاده از این رنگ ها ممنوع شده است، اما به دلیل قیمت پایین و مزایای دیگر، هنوز در سراسر جهان تولید می شوند (4). اسیدبلو 113، یکی از پرکاربردترین رنگ های آزو در صنعت رنگرزی پلی آمید، پشم و ابریشم است (2). این رنگ از نفتالن تشکیل شده است و با داشتن دو باند آزوی محلول در آب، ترکیبی مقاوم، سمی و سرطانزا به شمار می آید. مقدار کشنده آن (LD_{50})، بالای 2000 mg.kg^{-1} و غلظت کشنده (LC_{50}) بین 1 mg.L^{-1} تا 10 است (9-11). بنابراین مهم ترین 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-لخته سازی (16)، تبادل یون (17) و فیلتراسیون غشایی (18) برای حذف رنگ های سمی پیشنهاد شده است، اما

هزینه اولیه و عملیاتی بالا، انتقال آلاینده ها از یک فاز به فاز دیگر، تولید آلاینده های ثانویه و نیاز به بکارگیری تصفیه متعاقب، از معایب تکنولوژیک این روش ها هستند (18-21). در سال های اخیر، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، به عنوان فرآیندهایی کارآمد برای تجزیه رنگ های آزو، به طور گسترده مورد بررسی قرار گرفته اند (۲۳،۲۲). فرآیندهای فتوکاتالیستی، به دلیل دارا بودن مزایایی همچون تجزیه کامل آلاینده های آلی مقاوم، عدم تشکیل آلاینده های سمی ثانویه، هزینه پایین، قابلیت استفاده مجدد و دوستانه محیط زیست بودن، به عنوان یکی از محبوب ترین روش های اکسیداسیون پیشرفته به شمار می آیند (۲۴،۱۱). همچنین مطالعاتی بر تخریب رنگ اسیدبلو 113 با انواع مختلف فتوکاتالیست انجام شده است که مؤثرترین آن ها شامل دی اکسید تیتانیوم (25)، فریت روی (26) و اکسید روی - اکسید مس (27) می باشد. Yilmaz و همکاران در سال 2022، خاصیت فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت مگنتیت - اکسید روی - اکسید گرافن را در حذف رنگ اسید بلو 113 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 فعالیت فتوکاتالیستی قابل توجه نانوکامپوزیت در حذف رنگ اسیدبلو 113 در حضور نور مرئی بود (28). اکسید روی، یک نیمه رسانا است که با دارا بودن مزایای قابل توجهی همچون هزینه پایین، پتانسیل اکسیداسیون بالا، عدم سمیت و پایداری شیمیایی به طور گسترده در فرآیند فتوکاتالیستی استفاده می شود (۱۹،۲). یک نقص اصلی که کارایی فرآیند فتوکاتالیستی را محدود می کند، جفت گیری الکترون ها و حفره های فوتونی است. از این رو ضروری است تا با معرفی پذیرنده الکترون به سیستم، از جفت گیری الکترون - حفره جلوگیری شود (۲۹،۱۹،۲). ویژگی دیگر اکسید روی که کاربرد آن

جدول شماره 1: ساختار و مشخصات رنگ اسیدبلو 113 (34-36)

اسیدی، آرو	کلاس شیمیایی
$C_{32}H_{21}N_5Na_2O_6S_2$	فرمول مولکولی
26360	شماره شاخص رنگ
566	طول موج ماکزیم جذب (نانومتر)
681/649	وزن مولکولی ($g.mol^{-1}$)
40	حلالیت در آب ($mg.mL^{-1}$)
	ساختار مولکولی



سنتز نانوکامپوزیت اکسید روی - کاتولین

نانوکامپوزیت اکسید روی - کاتولین بر اساس روش ساده هم رسوبی سنتز شد (31). با لحاظ کردن نسبت جرمی 1 به 1 برای کاتولین 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 ($pH=12$) به دست 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 اولیه 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 - کاتولین / نور مرئی شامل مقدار اکسید روی - کاتولین ($0/0-1/8 g.L^{-1}$)، غلظت اولیه اسیدبلو 113 ($10-100 mg.L^{-1}$)، گازهای اکسیژن و نیتروژن ($2 L.min^{-1}$) و غلظت اولیه ترکیبات آلی ($20 mg.L^{-1}$) بوده است. در شرایط بهینه، سهم بخش‌های مختلف فرآیند اکسید روی - کاتولین / نور

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 (۲۹،۲،۳۰). زئولیت، خاک رس و سیلیس موادی هستند که به این منظور استفاده می‌شوند (۲۹،۳۰). کاتولین 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 (۳۱،۳۲). بنابراین اصلاح ساختار اکسید روی، جداسازی کاتالیزور 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 - کاتولین و ارزیابی کارایی آن در حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو 113 از محیط‌های آبی در حضور نور مرئی با در نظر گرفتن نقش پارامترهای مختلف شامل pH اولیه، غلظت اولیه اسیدبلو 113، مقدار اولیه نانوکامپوزیت، حضور گازهای اکسیژن و نیتروژن، ترکیبات آلی، سهم بخش‌های مختلف فرآیند اکسید روی - کاتولین / نور مرئی و قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور می‌باشد.

مواد و روش‌ها

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش، ساخت شرکت مرک آلمان بودند و نمونه کاتولین از شرکت تاجران پیشگان نمونه و رنگ اسیدبلو 113 از شرکت الوان ثابت ایران تهیه شدند. ساختار و مشخصات رنگ اسیدبلو 113، در جدول شماره 1 نشان داده شده است. لامپ LED (شرکت نمانور آسیا، ایران) با توان 15 وات به عنوان منبع تشعشع استفاده شد.

مرئی در حذف اسیدبلو 113 و بازیافت کاتالیست بررسی شد. مدل های 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 اسیدبلو 113 در تاریکی بعد از 30 دقیقه به تعادل جذب-واجذب رسید. سپس لامپ LED، روشن شد و در فواصل زمانی تعیین شده، نمونه برداری صورت گرفت و نانوکاتالیست با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ با 4000 rpm به مدت 5 دقیقه، از نمونه ها جدا گردید. سنجش غلظت باقیمانده اسیدبلو 113 توسط دستگاه اسپکتروفتومتر (UV/VIS, Dr5000) در طول موج برابر با 566 نانومتر بر اساس کتاب روش های استاندارد برای آزمایشات آب و فاضلاب صورت گرفت (37).

مطالعه سینتیکی و انرژی مصرفی

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

$$[AB113]_0 - [AB113]_t = k_0 t \quad \text{معادله شماره 1:}$$

$$\ln \left(\frac{[AB113]_0}{[AB113]_t} \right) = K_{obs} t \quad \text{معادله شماره 2:}$$

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

در این معادلات، $[AB113]_0$ غلظت اولیه آلاینده بر حسب $mg.L^{-1}$ ، $[AB113]_t$ غلظت آلاینده در زمان t بر حسب $mg.L^{-1}$ ، t زمان واکنش بر حسب $amin$ ، K_0 ثابت سینتیکی واکنش درجه صفر بر حسب $mol.L^{-1}.min^{-1}$ ، K_{obs} ثابت سینتیکی واکنش درجه یک بر حسب min^{-1} و K_2 ثابت سینتیکی واکنش درجه دو بر حسب $L.mol^{-1}.min^{-1}$ است. آزمایشات سینتیکی فرآیندهای فتوکاتالیستی، در

غلظت های مختلف رنگ اسیدبلو 113 ($100 mg.L^{-1}$ ، 80، 40، 20، 10) در شرایط ثابت مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با $0.4 g.L^{-1}$ و pH اولیه برابر با 7 در زمان های مختلف بررسی شد. برای به دست آوردن داده های سینتیکی درجه صفر، یک و دو برای حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو 113، به ترتیب $C_0 - C_t$ ، $\ln \left(\frac{C_0}{C_t} \right)$ و $\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0}$ در برابر زمان رسم شد. پارامترهای سینتیکی درجه صفر، یک و دو در غلظت های اولیه متفاوت رنگ در جدول شماره 2، ارائه شده است که بر اساس آن، فرآیند فتوکاتالیستی حذف رنگ اسیدبلو 113، با استفاده از نانوکامپوزیت اکسید روی-کاولین با مدل سینتیکی درجه اول، تطابق بیش تری دارد. مقادیر K_{obs} برای هر غلظت اولیه در جدول شماره 2 از شیب بین $\ln ([AB113]_0/[AB113]_t)$ در برابر زمان به دست آمد.

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

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

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

در این معادلات، C_0 غلظت اولیه 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 ساعت هایی 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).

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

$$E_{EO} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log \left(\frac{[AB113]_0}{[AB113]_t} \right)} \quad \text{معادله شماره 7:}$$

جدول شماره 2: پارامترهای سینتیکی در حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو 113 در غلظت های اولیه متفاوت رنگ اسیدبلو 113 (مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با $0/4 \text{ g.L}^{-1}$ و pH اولیه برابر با 7)

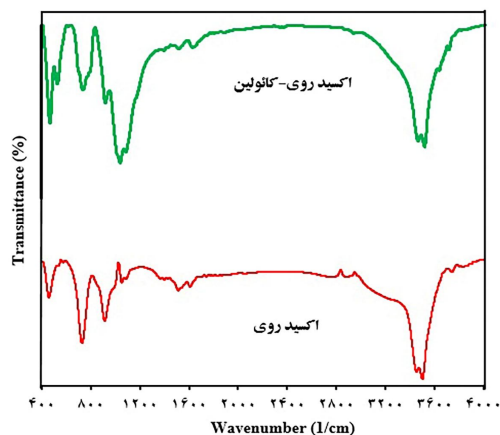
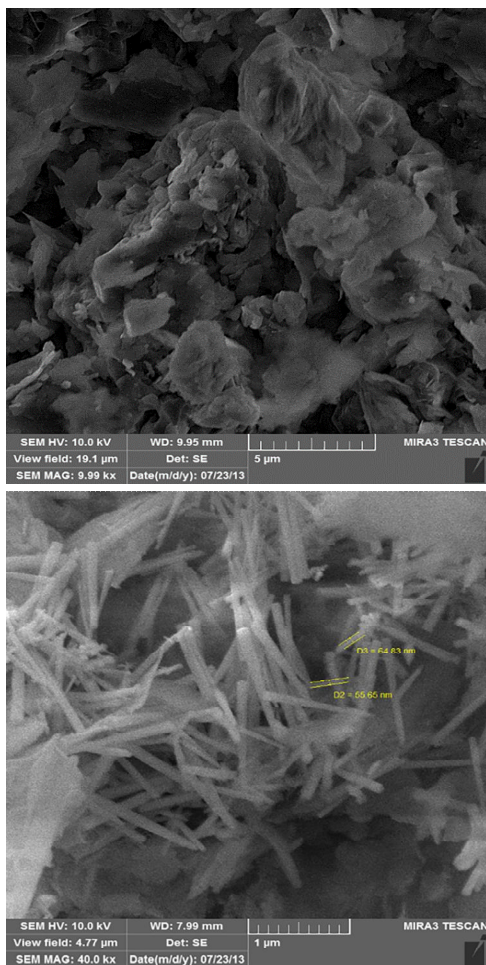
درجه دو			درجه یک			درجه صفر		
R^2	$K_2 (\text{L.mol}^{-1}.\text{min}^{-1})$	$E_{EO} (\text{KWh.m}^{-3})$	R^2	$K_{obs}^{-1} (\text{min})$	$K_{obs} (\text{min}^{-1})$	R^2	$K_0 (\text{mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1})$	غلظت mg.L^{-1}
0/6102	0/008	31/48	0/8863	54/6448	0/0183	0/7607	0/059	10
0/8577	0/0019	47/21	0/9516	81/967	0/0122	0/6248	0/0986	20
0/8924	0/0002	115/2	0/8097	200	0/005	0/713	0/1332	40
0/8628	0/0001	198/62	0/838	344/827	0/0029	0/7647	0/1807	80
0/859	0/0001	205/72	0/8089	357/143	0/0028	0/7532	0/2223	100

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.

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 بر حسب min^{-1} است.

یافته ها

مشخصات نانوکامپوزیت اکسید روی-کائولین گروه های عاملی در سطح نانوکاتالیست، توسط آنالیز FT-IR تعیین گردید (تصویر شماره 1).

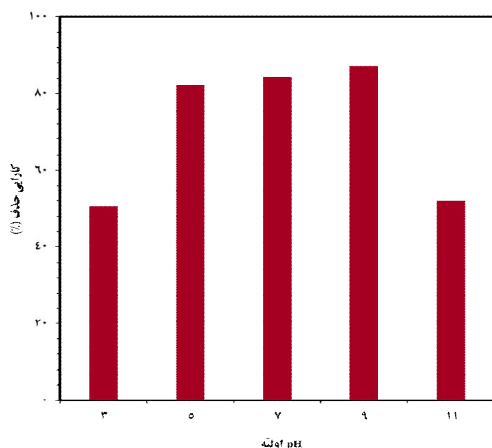


تصویر شماره 1: تصویر FT-IR از نمونه ها

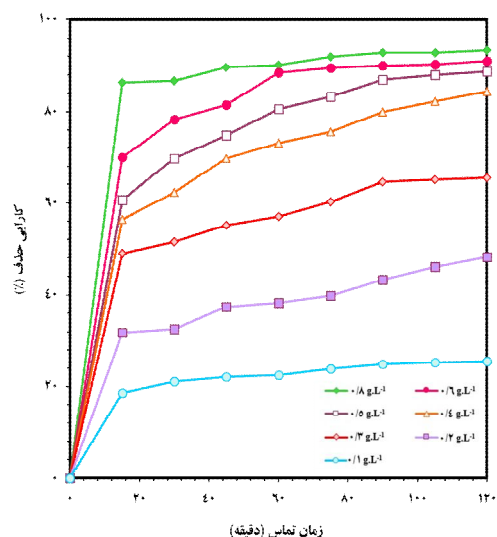
تصویر شماره 2: تصویر SEM از نمونه ها (الف): کائولین (ب): نانوکامپوزیت اکسیدروی-کائولین.

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.

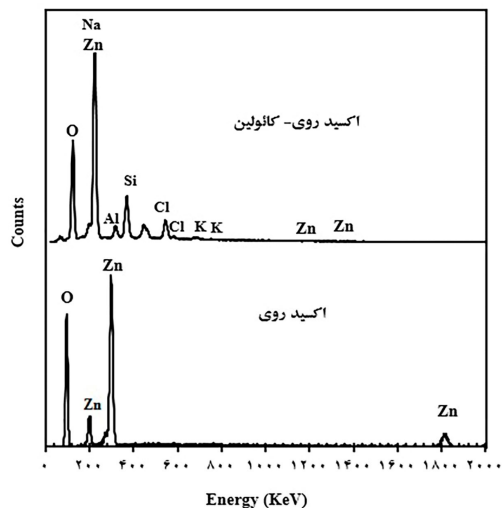
به طوری که با حداقل و حداکثر مقدار کاتالیست (g.L^{-1}) 0/1 و 0/8، حداقل و حداکثر مقدار کارایی حذف (25/56 و 93/3 درصد) به دست آمد. از جنبه اقتصادی، غلظت بهینه نانوکامپوزیت برابر با $0/4 \text{ g.L}^{-1}$ انتخاب شد، زیرا کارایی حذف با افزایش مقدار کاتالیست از $0/4 \text{ g.L}^{-1}$ تا 0/8، افزایش قابل توجهی نداشت.



نمودار شماره 1: تأثیر pH اولیه بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو 113 (غلظت اولیه رنگ برابر با 20 mg.L^{-1} ، مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با $0/4 \text{ g.L}^{-1}$).



نمودار شماره 2: تأثیر مقدار اولیه نانوکامپوزیت بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو 113 (غلظت اولیه رنگ برابر با 20 mg.L^{-1} ، pH اولیه برابر با 7).



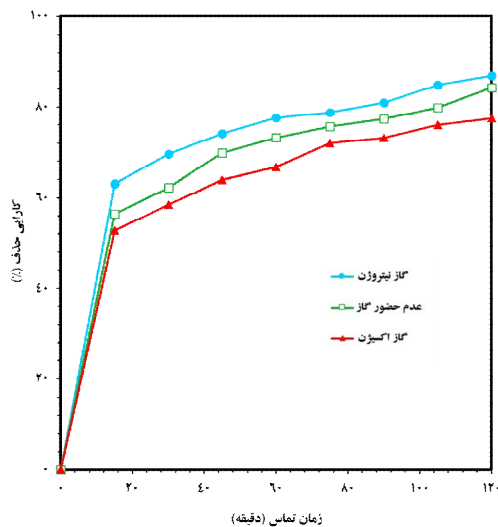
تصویر شماره 3: تصویر EDX از نمونه ها.

تأثیر pH اولیه بر کارایی حذف رنگ اسیدبلو 113

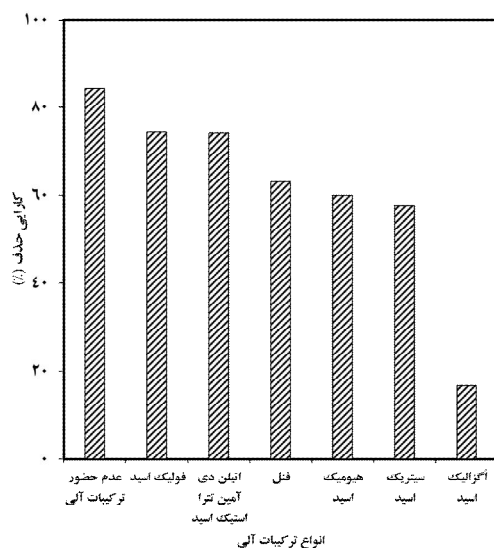
برای بررسی تأثیر تغییر pH اولیه (3-11) بر کارایی حذف رنگ اسیدبلو 113 با سیستم اکسید روی-کائولین/نور مرئی، غلظت اولیه رنگ برابر با 20 mg.L^{-1} و مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با $0/4 \text{ g.L}^{-1}$ لحاظ شد. نتایج حاصل از تأثیر این پارامتر بر حذف رنگ (نمودار شماره 1) نشان می دهد که با افزایش pH از 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 آزمایش های بعدی مورد بررسی قرار گرفت.

تأثیر مقدار اولیه نانوکامپوزیت بر کارایی حذف رنگ اسیدبلو 113

برای بررسی تأثیر مقدار کاتالیست بر کارایی حذف رنگ اسیدبلو 113، مقادیر مختلفی از نانوکامپوزیت در محدوده $0/1 \text{ g.L}^{-1}$ تا $0/8 \text{ g.L}^{-1}$ در شرایط pH اولیه برابر با 7 و غلظت اولیه رنگ برابر با 20 mg.L^{-1} در مدت 120 دقیقه بررسی شد (نمودار شماره 2). یافته های مطالعه ما نشان داد که بین مقدار اولیه کاتالیست و میزان حذف رنگ اسیدبلو 113، ارتباط مستقیمی وجود دارد،



نمودار شماره 4: تأثیر حضور گاز اکسیژن و نیتروژن بر کارایی حذف فتوکاتالستی رنگ اسیدبلو 113 (غلظت اولیه رنگ برابر با 20 mg.L^{-1} ، مقدار اولیه‌ی نانو کامپوزیت برابر با $0/4 \text{ g.L}^{-1}$ و pH اولیه برابر با 7).

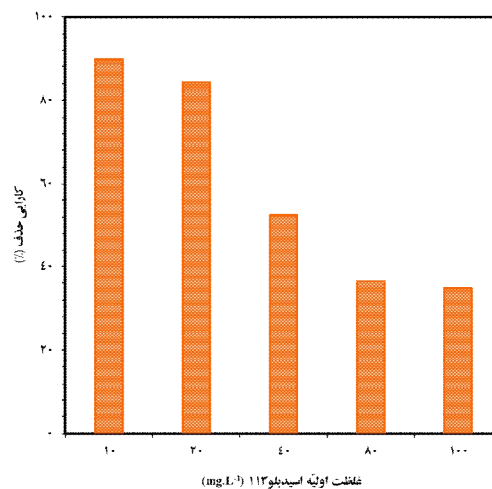


نمودار شماره 5: تأثیر ترکیبات آلی مختلف بر کارایی حذف فتوکاتالستی رنگ اسیدبلو 113 (غلظت اولیه رنگ برابر با 20 mg.L^{-1} ، مقدار اولیه‌ی نانو کامپوزیت برابر با $0/4 \text{ g.L}^{-1}$ و pH اولیه برابر با 7).

مقایسه تأثیر فرآیندهای مختلف بر کارایی حذف فتوکاتالستی رنگ اسیدبلو 113

در مطالعه حاضر، به منظور بررسی سهم بخش‌های مختلف فرآیند اکسیدرو-کاتولین/نور مرئی در حذف فتوکاتالستی رنگ اسیدبلو 113، 7 فرآیند شامل

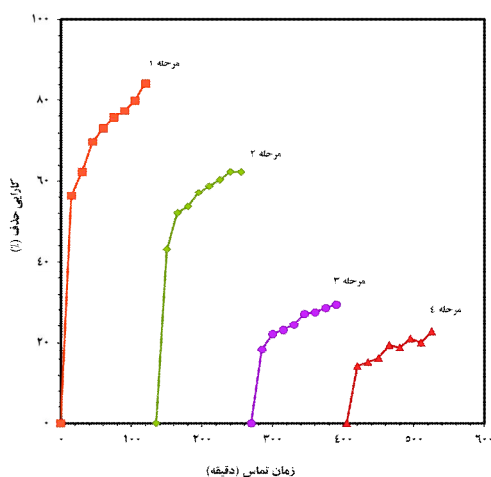
تأثیر غلظت اولیه رنگ اسیدبلو 113 بر کارایی حذف آن روند تغییرات غلظت‌های مختلف رنگ اسیدبلو 113 در محدوده $10-100 \text{ mg.L}^{-1}$ بر حذف فتوکاتالستی این رنگ در فرآیند اکسید روی-کاتولین/نور مرئی در نمودار شماره 3 نشان داده شده است. بر طبق نمودار، با افزایش غلظت اولیه رنگ اسیدبلو 113 (از 10 mg.L^{-1} به 100)، کارایی حذف رنگ کاهش یافت (از 90 به 34/75 درصد).



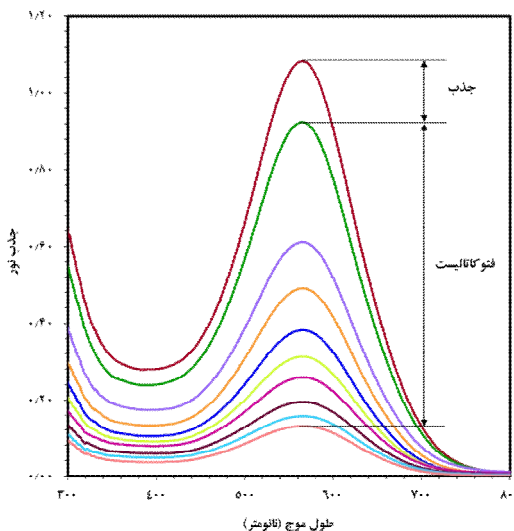
نمودار شماره 3: تأثیر غلظت اولیه رنگ اسیدبلو 113 بر کارایی حذف فتوکاتالستی آن، (مقدار اولیه‌ی نانو کامپوزیت برابر با $0/4 \text{ g.L}^{-1}$ ، pH اولیه برابر با 7).

بررسی حضور گاز اکسیژن و نیتروژن و ترکیبات آلی آزمایشات بررسی تأثیر حضور گاز اکسیژن و نیتروژن بر کارایی حذف فتوکاتالستی رنگ اسیدبلو 113، در شرایط بهینه انجام شد. همان‌طور که در نمودار شماره 4 مشاهده می‌شود، فعالیت فتوکاتالستی در حضور گاز نیتروژن و اکسیژن، نسبت به شرایط محیطی به ترتیب افزایش و کاهش یافت. تأثیر حضور ترکیبات آلی مختلف بر کارایی حذف فتوکاتالستی رنگ اسیدبلو 113، از طریق حضور 6 نوع ترکیب آلی (سیتریک اسید، فولیک اسید، آگزالیک اسید، هیومیک اسید، فنل و اتیلن دی آمین ترا استیک اسید) با غلظت برابر با 20 mg.L^{-1} در شرایط بهینه بررسی شد. نمودار شماره 5، نشان دهنده کاهش کارایی حذف رنگ در حضور ترکیبات آلی است.

بهینه، کاهش فعالیت کامپوزیت از 84/33 به 22/73 درصد مشاهده شد (نمودار شماره 7). تغییرات طیف فرابنفش - مرئی رنگ اسید بلو 113، پس از تصفیه فتوکاتالیستی با فرآیند اکسید روی - کاتولین / نور مرئی در شرایط بهینه از 300 تا 800 نانومتر مورد بررسی قرار گرفت (نمودار شماره 8). همچنین تصاویر رنگ اسید بلو 113 قبل و بعد از تخریب فتوکاتالیستی با اکسید روی - کاتولین در تصویر شماره 4، مشهود است.

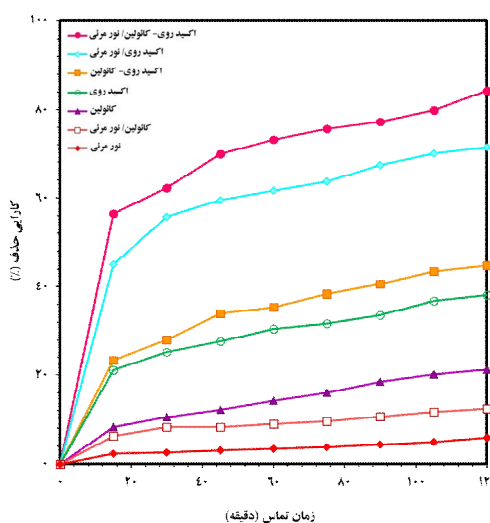


نمودار شماره 7: کارایی نانو کامپوزیت بازیافت شده بر حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید بلو 113 (غلظت اولیه رنگ برابر با 20 mg.L^{-1} ، مقدار اولیه ی نانو کامپوزیت برابر با $0/4 \text{ g.L}^{-1}$ و pH اولیه برابر با 7).



نمودار شماره 8: تغییرات طیف فرابنفش - مرئی رنگ اسید بلو 113 (غلظت اولیه رنگ برابر با 20 mg.L^{-1} ، مقدار اولیه ی نانو کامپوزیت برابر با $0/4 \text{ g.L}^{-1}$ و pH اولیه برابر با 7)

نور مرئی، کاتولین / نور مرئی، کاتولین، اکسید روی، اکسید روی - کاتولین، اکسید روی / نور مرئی و اکسید روی - کاتولین / 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 داده اند (نمودار شماره 6). این روند، نشان دهنده سهم پایین فرآیندهای جذب بوده و بیان کننده اولویت فرآیند اکسید روی - کاتولین / نور مرئی در حذف رنگ اسید بلو 113 از بین سایر فرآیندها می باشد.



نمودار شماره 6: تأثیر فرآیندهای مختلف بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید بلو 113 (غلظت اولیه رنگ برابر با 20 mg.L^{-1} ، مقدار اولیه ی نانو کامپوزیت برابر با $0/4 \text{ g.L}^{-1}$ و pH اولیه برابر با 7).

بازیافت اکسید روی - کاتولین و تغییرات طیف فرابنفش - مرئی رنگ اسید بلو 113

پس از انجام آزمایشات فتوکاتالیستی، قابلیت استفاده مجدد و پایداری فتوکاتالیست در حذف رنگ اسید بلو 113، حائز اهمیت است. به این منظور نانو کامپوزیت 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 آزمایش های فتوکاتالیستی در شرایط



تصویر شماره 4: تصاویر رنگ اسیدبلو 113 قبل و بعد از تخریب فتوکاتالیستی با اکسید روی - کاتولین

بحث

در طیف FT-IR (تصویر شماره 1)، باند قرار گرفته در 481 cm^{-1} ، مربوط به اکسیدروی است که طیف آن در هر دو حالت نانوذرات اکسید روی و نانوکامپوزیت اکسیدروی - کاتولین، مشهود است. شدت پیک در 1060 cm^{-1} که مربوط به حضور ارتعاش سیلیکات Si-O-Si است، کاهش یافت و به شماره موج بالاتر از 1100 cm^{-1} تغییر کرد که نشان‌دهنده تثبیت خوب نانو ذرات اکسید روی بر سطح کاتولین است. تصویر SEM کاتولین و نانوکامپوزیت اکسید روی - کاتولین در تصویر شماره 2 نشان داده شده است.

تصویر SEM (تصویر شماره (2-الف)) نشان می‌دهد که کاتولین با ساختار متخلخل خود، سطح مناسبی برای حمایت از اکسید روی دارد. به علاوه از تصویر شماره (2-ب) می‌توان نتیجه گرفت که تثبیت نانوذرات اکسید روی بر سطح کاتولین به خوبی انجام شده است. بر طبق نتایج آنالیز EDX (تصویر شماره 3)، درصد وزنی Zn، O، Si، Cl، Al، Na و K در نانوکامپوزیت اکسید روی - کاتولین به ترتیب برابر با 6/33، 8/30، 30/03، 50/26، 6/33،

2/55، 1/32 و 1/21 درصد می‌باشد. بنابراین بزرگ‌ترین بخش نانوکامپوزیت اکسیدروی - کاتولین، ترکیب Zn، O و Si است که مشخص‌کننده پیوند خوب نانوذرات اکسید روی و کاتولین می‌باشد. الگوی XRD اکسید روی - کاتولین، نشان‌دهنده ساختار کریستالی عالی هم برای کاتولین و هم برای اکسید روی حتی بعد از تثبیت اکسید روی بر سطح کاتولین است (31).

تأثیر pH اولیه بر کارایی حذف رنگ اسیدبلو 113، به ماهیت کاتیونی و آنیونی مولکول‌های رنگ و pH_{PZC} کاتالیست وابسته است. pH_{PZC} اکسید روی - کاتولین برابر با 6/5 است. بنابراین بار سطحی فتوکاتالیست، در مقادیر pH کم تر از 6/5، مثبت و در مقادیر pH بالاتر از 6/5، منفی است (41-43). در محیط اسیدی و قلیایی، به دلیل جذب ترجیحی یون‌های H^+ و OH^- بر سطح کاتالیست و رقابت با مولکول‌های رنگ، میزان رنگ‌زدایی کاهش یافت (44). به علاوه علت کارایی پایین حذف در pH برابر با 3، می‌تواند تمایل انحلال اکسید روی در شرایط اسیدی باشد (41، 42). در مطالعه حاضر، حداکثر حذف در pH برابر با 9 به دست آمد،

اما با توجه به نزدیکی نتایج pH 7 و 9، برای کاهش سود مصرفی و همچنین خنثی سازی آسان تر محلول رنگ را پس از تصفیه (45)، pH برابر با 7 به عنوان pH بهینه، انتخاب شد. نتایج مطالعه شکوهی و همکاران در سال 2020، نشان دهنده تغییر موقعیت λ_{max} در اثر تغییر pH محلول بود. مقدار pK_a اسید بلو 113 برابر با 0/5 است. بر این اساس در pH بین 0/5 و 6/5، یک نیروی جاذبه الکتروستاتیک بین سطح ماده و رنگ اسید بلو 113 به وجود آمد و کارایی حذف رنگ با افزایش نرخ انتقال جرم به مکان های فعال کاتالیست، افزایش یافت (46). یافته های مطالعه ما نشان دهنده ارتباط مستقیم بین مقدار اولیه کاتالیست و میزان حذف رنگ اسید بلو 113 است. این امر به دلیل افزایش تعداد مکان های فعال سطحی در اثر افزایش مقدار نانو کامپوزیت است (۴۸،۴۷،۳۴) که می تواند منجر به افزایش تعداد رادیکال های $O_2^{\cdot-}$ و $OH^{\cdot}$ شود که در تخریب رنگ، نقش مهمی دارند (۴۹،۴۷).

با افزایش غلظت اولیه رنگ اسید بلو 113، کارایی حذف رنگ کاهش یافت، زیرا در این حالت، تعداد بیش تری از مولکول های رنگ بر سطح فتوکاتالیست، جذب می شود و به دلیل کاهش تماس مستقیم و کاهش نفوذ نور، از واکنش بین مولکول های رنگ با حفره های فوتونی تولید شده جلوگیری می کند و متعاقباً تولید رادیکال های هیدروکسیل کاهش می یابد (۵۰،۴۷،۴۱). بنابراین با افزایش غلظت اولیه رنگ، تعداد مولکول های رنگ افزایش خواهد یافت، در حالی که تعداد مکان های فتوکاتالیستی ثابت است (۴۹،۴۷). در غلظت های پایین (10 mg.L^{-1})، اگر چه درصد تخریب رنگ، بالا بود، اما به علت میزان جذب پایین، تغییر در تخریب رنگ به سختی قابل مشاهده است (47). نتایج مطالعه Krishna و همکاران در سال 2020، نشان داد که با افزایش غلظت اسید بلو 113، برای رسیدن به حذف کامل رنگ، به زمان بیش تری نیاز است، به طوری که در غلظت $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ ، حذف کامل رنگ در 15 دقیقه و با افزایش غلظت تا M

1×10^{-4} در 120 دقیقه حاصل شد (51). با افزایش غلظت اولیه رنگ، از 10 mg.L^{-1} به 100، ضریب ثابت سینتیکی درجه یک از $0/0183 \text{ min}^{-1}$ به $0/0028$ کاهش و مقدار انرژی مصرفی از $31/47 \text{ kWh.m}^{-3}$ به $205/71$ افزایش یافت. مقدار ثابت سینتیکی سطح واکنش (K_c) و ثابت جذب لانگمویر (K_{AB113}) بر اساس معادله لانگمویر-هینشلوود، با رسم K_{obs}^{-1} در برابر غلظت اولیه رنگ، به ترتیب برابر با $0/278 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ و $0/128 \text{ L.mg}^{-1}$ به دست آمد. همچنین میزان انرژی مصرفی، در فرآیند اکسید روی - کاتولین / نور مرئی ($37/26 \text{ kWh.m}^{-3}$) کم تر از فرآیندهای اکسید روی / نور مرئی ($55/25 \text{ kWh.m}^{-3}$)، کاتولین / نور مرئی ($526/31 \text{ kWh.m}^{-3}$) و نور مرئی ($1153/84 \text{ kWh.m}^{-3}$) بود. در مطالعه انجام شده توسط غلامی و همکاران در سال 2016، تخریب فتوکاتالیستی رنگ راکتیو بلک 5 با مدل سینتیکی درجه اول مطابقت داشت. با افزایش غلظت اولیه آلاینده، مقدار K_{obs} و R^2 کاهش یافت، اما مقدار انرژی مصرفی از $39/34$ به $941/18$ افزایش یافت. مقدار K_{RBS} برابر با $0/241 \text{ L.mg}^{-1}$ و مقدار K_c برابر با $0/524 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$ به دست آمد (52). Muruganandham و همکاران، مقدار انرژی مصرفی در حذف فتوکاتالیستی رنگ های راکتیو اورانژ 4 و راکتیو یلو 14 را برای فرآیند UV/TiO_2 ، به ترتیب برابر با 500 kWh.m^{-3} و $344/8$ گزارش کردند. همچنین در حضور نور خورشید، مقدار انرژی مصرفی برای حذف رنگ ها، صفر بود (53). با بررسی تأثیر حضور گازهای مختلف در حذف رنگ اسید بلو 113، مشخص شد که گاز نیتروژن و اکسیژن نسبت به شرایط محیطی به ترتیب سبب افزایش و کاهش کارایی حذف شدند. در حضور گاز اکسیژن، با تولید حباب های اکسیژن در راکتور، مقدار رادیکالی که با آلاینده واکنش می دهد، کاهش می یابد، زیرا تولید رادیکال هیدروکسیل تنها به دلیل تجزیه بخار آب است. بنابراین با کاهش تولید رادیکال سوپراکسید، محیط با قابلیت اکسید کنندگی کم تری در دسترس قرار می گیرد (54).

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 علت حلالیت بالای گاز آرگون در محیط مایع و تولید بیش‌تر رادیکال هیدروکسیل بود (۵۶،۵۵). به علت اهمیت 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 آستیک اسید بر کارایی حذف رنگ اسیدبلو 113 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-Na₂، کارایی حذف رنگ، کاهش یافت. این امر نشان دهنده اهمیت حفره‌های فوتونی تولید شده در باند ظرفیت اکسید روی در تخریب رنگ متیلن بلو بود، زیرا حفره‌ها با توان تولید رادیکال هیدروکسیل از مولکول‌های آب، به طور مستقیم با مولکول رنگ واکنش می‌دهند و موجب تخریب رنگ می‌گردند (58). بررسی سهم بخش‌های مختلف فرآیند اکسیدروی - کاتولین / نور مرئی، بیان‌کننده اولویت فرآیند اکسید روی - کاتولین / نور مرئی در حذف رنگ اسیدبلو 113 از بین سایر فرآیندها می‌باشد. فعالیت تخریب بالای این کامپوزیت، فقط مربوط به قابلیت جذب نیست. کاتولین 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 فعالیت فتوکاتالیستی در حضور نور مرئی

شد (۶۰،۳۰). یافته‌های Krishna و همکاران در سال 2020، نشان داد که حضور یون‌های Zn²⁺ در موقعیت بینابینی نانو کامپوزیت CoFe₂O₄/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 - کاتولین در حضور نور مرئی، نشان دهنده تغییر قابل ملاحظه و کاهش عملکرد کامپوزیت اکسید روی - کاتولین در مقایسه با مرحله اول بود. این امر می‌تواند به علت انباشته شدن مولکول‌های رنگ در سطح کاتالیست و متعاقباً، کاهش سطح فعال کاتالیست باشد (۶۲،۶۱). همچنین پر شدن 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 272، 220 و 566 نانومتر بود (۶۴،۳۶)، اما پیک جذب در 566 نانومتر، به طور قابل توجهی کاهش یافت و تجزیه سریع رنگ آزو مشاهده شد (۶۴،۳۶). در شرایط بهینه، کارایی حذف اسیدبلو 113 در مدت زمان 2 ساعت برابر با 84/34 درصد به دست آمد.

یافته‌های مطالعه Josephine و همکاران در سال 2014 نیز نشان داد که با افزایش زمان تشعشع، پیک رنگ اسیدبلو 113 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، فتالیک اسید، مالونیک اسید و اُگزالیک اسید می‌باشد. کربن دی اکسید و آب نیز به عنوان محصولات نهایی تخریب اسیدبلو 113 نظر گرفته می‌شوند (2). پژوهش حاضر، با هدف بررسی تأثیر نانو کامپوزیت اکسید روی - کاتولین در اکسیداسیون فتوکاتالیستی رنگ اسیدبلو 113 در حضور نور مرئی به

سپاسگزاری

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی مصوب معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی گیلان (کد اخلاق: IR.GUMS.REC.1400.376) می باشد. بدین وسیله نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند 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.

کار گرفته شد. نتایج آنالیزهای XRD و FT-IR، نشان دهنده تثبیت مؤثر اکسید روی بر سطح کاتولین است. بیش ترین فعالیت فتوکاتالیستی وقتی که متغیرها در مقدار بهینه (غلظت اولیه اسید بلو 113 برابر با mg.L^{-1} 20، مقدار نانو کاتالیست برابر با 0.4 g.L^{-1} pH اولیه برابر با 7، در مدت 120 دقیقه) قرار داشتند، اتفاق افتاد. در پایان می توان نتیجه گرفت که سیستم اکسیدروی - کاتولین / نور مرئی، می تواند روش مناسبی جهت حذف رنگ اسید بلو 113 از محیط های آبی باشد.

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 $\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ 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 $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ process: Optimization of treatment conditions using experimental

- 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 $\text{MoS}_2/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ 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, Sillanpää 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 $\text{ZnO}/\text{persulfate}$: 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, Argiris 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.

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/TiO₂ 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 Fe₃O₄/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-C₃N₄ 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, Ahmadi-doost 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 TiO₂-nanotubes decorated with PbO₂ 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/H₂O₂/Fe²⁺ and US/S₂O₈²⁻/Fe²⁺ 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.

38. Kumar R, Barakat MA, Al-Mur BA, Alseroury FA, Eniola JO. Photocatalytic degradation of cefoxitin sodium antibiotic using novel BN/CdAl₂O₄ 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-TiO₂/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, Gavvani RN. Comparison of Electro-Coagulation and Photo-Oxidation UV/O₃ 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 Mn₃O₄ 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 Fe₂O₃/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 Fe₃O₄-TiO₂ nanoparticles in presence of peroxy monosulfate: 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 TiO₂ 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 TiO₂ 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 CoFe₂O₄/ZnO nanocatalysts for the efficient catalytic degradation of Acid Blue 113 under ambient

- 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 Fe₃O₄-WO₃-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 TiO₂. 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 TiO₂ 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 Fe₃O₄/SiO₂/ZnO-Pr₆O₁₁ 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 Nb₂O₅/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 ZnWO₄ 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.