

Original article

Synthesis of Copper Oxide-eggshell Powder Nanocomposite and Determination of its Efficiency in Removal of Acid Red 14 Dye from Aqueous Solution in the Presence of Visible Light

Nader Amani¹Azita Mohagheghian²Mehdi Shirzad-Siboni^{2*}

- 1- MSc of Environmental Health Engineering, Department of Environmental Health Engineering, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran
- 2- Associate Professor, Department of Environmental Health Engineering, Research Center of Health and Environment, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

*Corresponding author: Mehdi Shirzad-Siboni, Department of Environmental Health Engineering, Research Center of Health and Environment, School of Health, Guilan University of Medical Sciences, Rasht, Iran

Email: mshirzadsiboni@gums.ac.ir

Received: 04 September 2024

Accepted: 21 October 2024

ABSTRACT

Introduction and purpose: One of the major environmental pollutants found in the effluents of various industries, including textiles, is dye, which is highly toxic to both humans and the environment. This research aimed to investigate the photocatalytic removal of Acid Red 14 (AR14) dye from an aqueous solution using a copper oxide-eggshell powder nanocomposite under visible light.

Methods: Initially, the copper oxide-eggshell powder nanocomposite was synthesized using the co-precipitation method. X-ray diffraction, field emission scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy, and pH of the point of zero charge analyses were conducted to determine its structural characteristics. Next, the effects of various parameters, such as solution pH, catalyst dosage, initial AR14 concentration, hydrogen peroxide concentration, different gases, ionic types, process comparison, and recovery experiments, were investigated. Finally, the residual concentration of AR14 was analyzed using a spectrophotometer at a wavelength of 515 nm.

Results: The highest photocatalytic removal efficiency (99.99%) of AR14 was achieved at a pH of 3, with an initial dye concentration of 20 mg L⁻¹, a nanocomposite dosage of 0.4 g L⁻¹, and a contact time of 60 minutes. The efficiency of photocatalytic removal of AR14 decreased as the initial dye concentration increased. When the initial AR14 concentration increased from 20 to 100 mg L⁻¹, the first-order rate constant declined from 0.146 to 0.0048 min⁻¹, and the electrical energy per order (E_{EO}) increased from 3.94 to 120 kWh m⁻³. The efficiency of photocatalytic removal of AR14 increased with higher initial nanocomposite dosages and in the presence of different gases. Complete removal of AR14 dye was achieved at a hydrogen peroxide concentration of 25 mM and specific anion types. Additionally, the photocatalytic activity was maintained after eight consecutive cycles.

Conclusion: The copper oxide-eggshell powder nanocomposite, being both effective and environmentally friendly, can be used to remove AR14 dye from aqueous solutions under visible light.

Keywords: Acid Red 14 Dye, Aqueous Solution, Copper Oxide-Eggshell Powder, Kinetic, Nanocomposite, Visible Light

► **Citation:** Amani N, Mohagheghian A, Shirzad-Siboni M. Synthesis of Copper Oxide-eggshell Powder Nanocomposite and Determination of its Efficiency in Removal of Acid Red 14 Dye from Aqueous Solution in the Presence of Visible Light. Journal of Health Research in Community. Autumn 2024;10(3): 1-18.

مقاله پژوهشی

سنتر نانو کامپوزیت اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ و تعیین کارایی آن در حذف رنگ اسید رد ۱۴ از محیط های آبی در حضور نور مرئی

چکیده

نادر امانی^۱
آزینا محققیان^۱
مهدی شیرزاد سبینی^{۲*}

۱. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران
۲. دانشیار، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

* نویسنده مسئول: مهدی شیرزاد سبینی، گروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران

Email: mshirzadsiboni@gums.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۱۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۷/۳۰

مقدمه و هدف: یکی از رایج ترین آلاینده های محیط زیست که در پساب صنایع مختلف، از جمله نساجی وجود دارد، رنگ ها هستند که برای انسان و محیط زیست، بسیار سمی است. هدف از این پژوهش، بررسی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴ (AR14) از محیط های آبی با استفاده از نانو کامپوزیت اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ در حضور نور مرئی بوده است.

روش کار: در ابتدا نانو کامپوزیت اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ به روش هم رسوبی سنتز شد. آنالیزهای XRD، FE-SEM، EDX و pH_{pzc} برای تعیین مشخصات ساختاری آن بررسی شد. سپس، تاثیر پارامترهایی همچون pH محلول، مقدار نانو کاتالیست، غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴، غلظت هیدروژن پراکسید، گازهای مختلف، انواع آنیون ها، مقایسه فرایندها و آزمایش باز یافتی بررسی شد. در نهایت، غلظت باقی مانده رنگ نیز با دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ۵۱۵ نانومتر تعیین شد.

یافته ها: بیشترین کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ AR14 (۹۹/۹۹٪) در pH برابر با ۳، غلظت اولیه برابر با ۲۰ mg L⁻¹، مقدار اولیه نانو کامپوزیت برابر با ۰/۴ g L⁻¹ و زمان تماس برابر با ۶۰ دقیقه به دست آمد. کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ AR14 با افزایش غلظت اولیه رنگ، کاهش یافت. با افزایش غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴، از ۲۰ mg L⁻¹ به ۱۰۰، ضریب ثابت سینتیکی درجه یک، از ۱ min⁻¹ به ۰/۱۴۶، به ۰/۰۴۸، کاهش و مقدار انرژی مصرفی از ۳/۹۴ kWh m⁻³ به ۱۲۰، افزایش یافت. کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ با افزایش مقدار اولیه کاتالیست و در حضور گازهای مختلف افزایش یافت. در حضور غلظت هیدروژن پراکسید تا ۲۵ میلی مولار و انواع آنیون ها، حذف کامل رنگ AR14 انجام شد. افزون بر آن، فعالیت فتوکاتالیستی پس از ۸ سیکل متوالی، بدون تغییر حفظ شد.

نتیجه گیری: نانو کامپوزیت اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ در حضور نور مرئی، به عنوان ماده ای موثر و دوست دار محیط زیست، می تواند در حذف رنگ اسید رد ۱۴ از محیط های آبی به کار رود.

کلمات کلیدی: اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ، نانو کامپوزیت، رنگ اسید رد ۱۴، نور مرئی، محیط های آبی، سینتیک

◀ **استناد:** امانی، نادر؛ محققیان، آزینا؛ شیرزاد سبینی، مهدی. سنتر نانو کامپوزیت اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ و تعیین کارایی آن در حذف رنگ اسید رد ۱۴ از محیط های آبی در حضور نور مرئی. مجله تحقیقات سلامت در جامعه، پاییز ۱۴۰۳، ۱۰(۳): ۱-۱۸

مقدمه

رنگ های سنتزی به طور وسیعی در صنایع نساجی، داروسازی، رنگ کردن کاغذ، تولید مواد آرایشی، صنایع غذایی و چرم به

مشتقات هیدروژن زدایی شده یا هیدروکسیل دار شده تا معدنی شدن کامل آن‌ها به کربن دی اکسید، آب و یون‌های معدنی هستند. از بین تکنولوژی‌های مرسوم تصفیه، توجه به فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه فتوکاتالیست هتروژن به دلیل دارا بودن مزایایی همچون تجزیه کامل آلاینده‌ها، هزینه پایین، قابلیت استفاده دوباره و دوست‌دار محیط زیست بودن، روشی موثر و امیدبخش است. اکسید مس، یک اکسید فلز انتقالی از نوع p با شکاف باند گپ برابر با $1/2-1/5$ الکترون‌ولت است و به عنوان فتوکاتالیست هتروژن، توانایی تبدیل کامل هیدروکربن‌ها به آب و کربن دی اکسید را دارد [۱۴]. از نانوذرات اکسید مس، در حذف رنگ‌های متیلن بلو و متیل رد، آلورا رد، متیل گرین و متیل اورنج، متیل بنفش، رودامین ب استفاده شده است [۱۹-۱۵]. مهم‌ترین معایب استفاده از نانوذرات اکسید مس، جفت‌گیری سریع الکترون-حفره و بازیابی سخت بعد از پایان واکنش است [۲۰، ۱۶]. به منظور دستیابی به کاتالیست پایدار، کارآمد و اقتصادی، لازم است نیمه رسانا بر روی یک بستر حمایتی مانند پوسته تخم مرغ قرار گیرد. پوسته تخم مرغ از جمله مواد ارزان است که متشکل از کلسیم هیدروکسی آپاتیت بوده و به دلیل ساختار حفره‌ای می‌تواند به عنوان یک جاذب مناسب برای حذف آلاینده‌های زیست‌محیطی استفاده شود. ساختار این ماده دارای ۴ درصد ترکیبات آلی، ۹۴ درصد کربنات کلسیم و ۲ درصد باقی‌مانده شامل فسفات کلسیم و کربنات منیزیم است؛ بنابراین، اصلاح ساختار اکسید مس، بازیافت کاتالیست را تسهیل کرده، همچنین باند گپ انرژی را، کاهش و جذب آلاینده را در ناحیه مرئی، افزایش می‌دهد [۲۳-۲۱].

در این پژوهش، پس از سنتز نانو کامپوزیت اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ به منظور ارزیابی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسیدرد ۱۴، نقش پارامترهای مختلف شامل pH اولیه، مقدار کاتالیست، غلظت اولیه رنگ، هیدروژن پراکسید، حضور گازهای اکسیژن و نیتروژن، ترکیبات آنیونی، سهم بخش‌های مختلف فرایندها، تاثیر اسکاوانجرهای رادیکالی و قابلیت استفاده دوباره کاتالیست مطالعه

کار می‌روند. صنایع نساجی و رنگرزی، یکی از بزرگ‌ترین صنایع مصرف‌کننده آب هستند [۵-۱]. حدود ۲۸۰ هزار تن از رنگ‌های نساجی، سالانه در جهان وارد پساب صنایع نساجی می‌شود [۴-۱]. میزان مصرف آب در این صنایع با توجه به نوع فرایند تولید بین ۲۵۰ - ۲۵ مترمکعب به ازای هر تن محصول است. رنگ‌ها موادی با ساختار پیچیده هستند که طی مراحل مختلف مانند رنگرزی و تکمیل در صنعت نساجی به محیط زیست وارد می‌شوند [۴-۱]. رنگ‌ها بر اساس کاربردشان به انواع راکتیو، دایرکت، اسیدی، دیسپرس و کاتیونی تقسیم می‌شوند [۷، ۶، ۴-۱]. رنگ‌های آزو یکی از بزرگ‌ترین گروه رنگ‌های سنتتیک بوده که دارای یک یا تعداد بیشتری باند آزو هستند [۸]. رنگ‌های آزو به دلیل حلالیت بالا، هزینه کم، پایداری و تنوع رنگی بسیار زیاد در انواع مختلفی از صنایع استفاده می‌شوند؛ بنابراین، با توجه به مخاطرات مربوط به رهاسازی فاضلاب‌های رنگی بدون اعمال فرایندهای مناسب تصفیه به محیط زیست، ضروری است که این نوع فاضلاب‌ها به طور مناسبی تصفیه شوند. با روش‌های متداول از جمله انعقاد و لخته‌سازی، فرایندهای بیولوژیکی و ترسیب شیمیایی نمی‌توان به طور مناسبی این نوع از فاضلاب‌ها را تصفیه کرد [۱۱-۹، ۳-۱]. فرایندهای بیولوژیکی جهت حذف این آلاینده‌ها تاثیری نداشته و فرایندهای تصفیه کلاسیک و متداول از جمله انعقاد و لخته‌سازی و جذب سطحی نیز روش موثری نیستند؛ زیرا روش‌های کلاسیک، پسماندهای جامدی را به وجود می‌آورند و آلودگی را از یک فاز به فاز دیگر انتقال می‌دهند که خود باعث ایجاد آلودگی محیط زیست می‌شود؛ بنابراین، استفاده از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) ضروری خواهد بود [۱۲-۹، ۳-۱]. در این فرایندها، رادیکال‌های آزاد فعال مثل هیدروکسیل (OH) تولید می‌شود که برای تجزیه آلاینده‌های آلی دارای قدرت اکسید کنندگی بسیار بالایی هستند و دلیل این امر پتانسیل بالای اکسیداسیون آن‌ها (eV) است [۱۳، ۱۱-۹، ۳-۱]. این رادیکال‌ها دارای توانایی کافی برای واکنش غیر انتخابی با مواد آلی برای حاصل کردن

شد. همچنین سینتیک‌های مختلف فرایند و انرژی مصرفی به منظور بررسی جنبه اقتصادی کار، محاسبه شد.

طراحی مطالعه

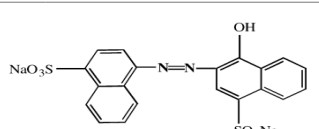
این تحقیق یک مطالعه بنیادی - کاربردی بود که از روش یک عامل در زمان (OFAT) جهت بهینه‌سازی پارامترها برای حذف رنگ در فرایند مورد مطالعه، استفاده شد. به طور کلی مراحل تحقیق شامل مواد و روش‌ها، سنتز نانوکامپوزیت اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ و استفاده از آنالیز دستگامی جهت تعیین مشخصات آن‌ها و آزمایش‌های حذف فتوکاتالیستی رنگ بوده که در ادامه به طور کامل شرح داده شده است.

روش کار

تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش، ساخت شرکت مرک آلمان بوده‌اند و نمونه رنگ اسید رد ۱۴ از شرکت الوان ثابت همدان، ایران تهیه شد. ساختار و مشخصات رنگ اسید رد ۱۴، در جدول (۱) قابل مشاهده است. شماتیک راکتور مورد استفاده در مطالعه قبلی نشان داده شده است [۸]. همه آزمایش‌های

جدول ۱. ساختار و مشخصات رنگ اسید رد ۱۴

کلاس شیمیایی	آنیونی، آزو
فرمول مولکولی	$C_{20}H_{12}Na_2N_2O_7S_2$
شماره شاخص رنگ	۱۴۷۲۰
طول موج ماکزیم جذب (نانومتر)	۵۱۵
وزن مولکولی ($g\ mol^{-1}$)	۵۰۲/۴۳
pH	۴/۸
علامت اختصاری	AR۱۴



ساختار مولکولی

فتوکاتالیستی در یک راکتور به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر انجام شد. در طول آزمایش‌ها، محلول به طور مداوم با همزن مغناطیسی هم زده شد. از یک لامپ LED با توان ۱۵ وات با نور سفید با حداکثر طول موج ۶۰۰ نانومتر به عنوان منبع تشعشع استفاده شد.

سنتز نانوکامپوزیت اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ

ابتدا پوسته تخم مرغ با آب مقطر دو بار تقطیر، شسته شده و در دمای آزمایشگاه ($25-20^{\circ}C$) خشک شد، سپس با آسیاب برقی پودر شد و دانه‌بندی آن با الک‌های استاندارد ASTM، ۷۰ مش تعیین شد. نانوکامپوزیت اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ بر اساس روش ساده هم‌رسوبی همان‌طور که در مطالعه شیرزاد سبینی و همکاران در سال ۲۰۱۴، ارائه شده است، سنتز شد [۲۴]. با لحاظ کردن نسبت جرمی ۱ به ۱ برای پودر پوسته تخم مرغ به اکسید مس، محلول سدیم هیدروکسید ۰/۲ مولار به محلول ۰/۱ مولار کلرید مس اضافه شد تا محیط قلیایی ($pH=12$) به دست آید و کامپوزیت مد نظر تشکیل شود. پس از سنتز نانوکامپوزیت، نمونه را با آب مقطر دو بار تقطیر، چندین بار شست‌وشو داده و در نهایت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت ۳ ساعت خشک شد. جهت تعیین ساختار و اندازه نانوکامپوزیت، آنالیز پراش اشعه ایکس ((X-ray diffraction (XRD))، برای تعیین شکل و اندازه نانوکامپوزیت، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Scanning Electron Microscope) برای بررسی عناصر موجود در نانوکامپوزیت، آنالیز پراش انرژی اشعه ایکس (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)) برای بررسی مشخصات بار سطحی کاتالیست، آنالیز pH نقطه ایزوالکتریک (pH_{pzc}) استفاده شد [۲۵].

آزمایش‌های فتوکاتالیستی

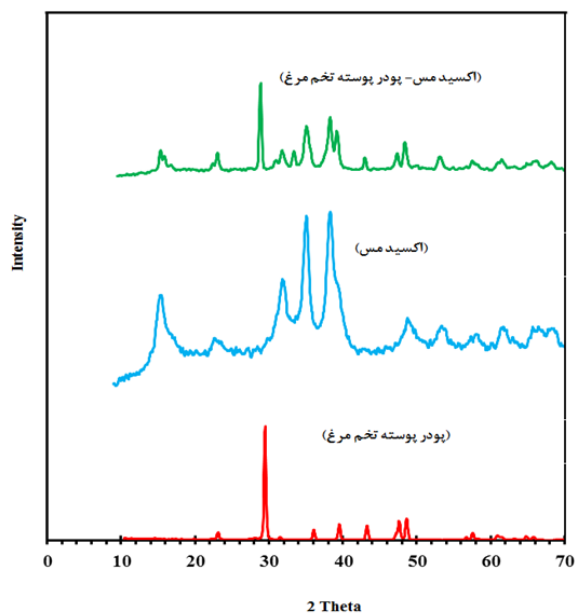
بهینه‌سازی متغیرها با استفاده از روش یک عامل در زمان (OFAT) انجام شد. ابتدا تاثیر مقادیر مختلف pH از ۳ تا ۱۱ با

ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها بررسی شد. سپس بهینه‌سازی سایر متغیرها صورت گرفت. مقدار کاتالیست ($0.1-0.4 \text{ g L}^{-1}$)، غلظت رنگ اسید رد ۱۴ ($20-100 \text{ mg L}^{-1}$)، هیدروژن پراکسید ($2-100 \text{ mM}$)، گازهای اکسیژن و نیتروژن (2 L min^{-1}) و غلظت اولیه آنیون (20 mg L^{-1}) مطالعه شد. در شرایط بهینه، سهم بخش‌های مختلف فرایند در حذف رنگ اسید رد ۱۴ و بازیافت کاتالیست بررسی شد. مدل‌های سینتیکی درجه صفر، یک، دو و لانگمویر - هینشلوود هم در شرایط بهینه، به ارزیابی سینتیک فرایند مورد مطالعه پرداختند. در آغاز آزمایش‌ها، محلول حاوی نانوکاتالیست و رنگ اسید رد ۱۴ در تاریکی بعد از ۳۰ 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 ۵ دقیقه، از نمونه‌ها جدا شد. سنجش غلظت باقی مانده رنگ اسید رد ۱۴ با دستگاه اسپکتروفتومتر (UV/VIS, Dr 5000) در طول موج 515 nm بر اساس کتاب "روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب" صورت گرفت [۲۶].

یافته‌ها

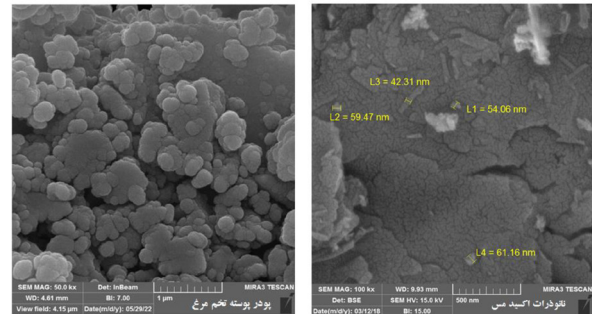
مشخصات نانوکامپوزیت اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ

طیف پراش اشعه ایکس بر روی پودر پوسته تخم مرغ، نانوذرات اکسید مس و نانوکامپوزیت اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ در نمودار (۱) نشان داده شده است. به طور کلی پیک‌های مشاهده شده برای پودر پوسته تخم مرغ در میزان 2θ برابر با $23/2$ ، $26/76$ ، $29/55$ ، $36/06$ ، $39/62$ ، $43/17$ ، $47/66$ ، $48/59$ درجه مربوط به پلان hkl (012)، (002)، (104)، (110)، (113)، (202)، (018) و (116) است (JCPDS Card number of 00-081-2027) [۲۱]، [۲۷]. پیک‌های مشاهده شده برای نانوذرات اکسید مس در میزان 2θ برابر با $32/6$ ، $35/66$ ، $38/71$ ، $48/96$ ، $53/71$ ، $58/11$ ، $61/65$



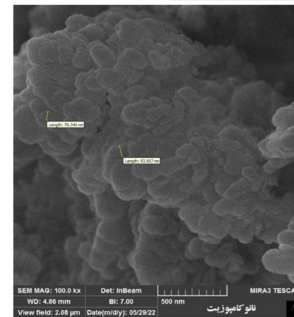
نمودار ۱. تصویر XRD از نمونه‌ها

اکسید مس، درصد وزنی مس و اکسیژن به ترتیب برابر با ۶۹/۶۶ و ۳۰/۳۴ بود. در نانوکامپوزیت اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ، درصد وزنی اکسیژن، مس، کلسیم، کربن و منیزیم به ترتیب برابر با ۴۷، ۲۵/۴۱، ۱۷/۱۵، ۸/۵۴ و ۱/۹ بود که مشخص کننده پیوند خوب نانو ذرات اکسید مس و پودر پوسته تخم مرغ است.

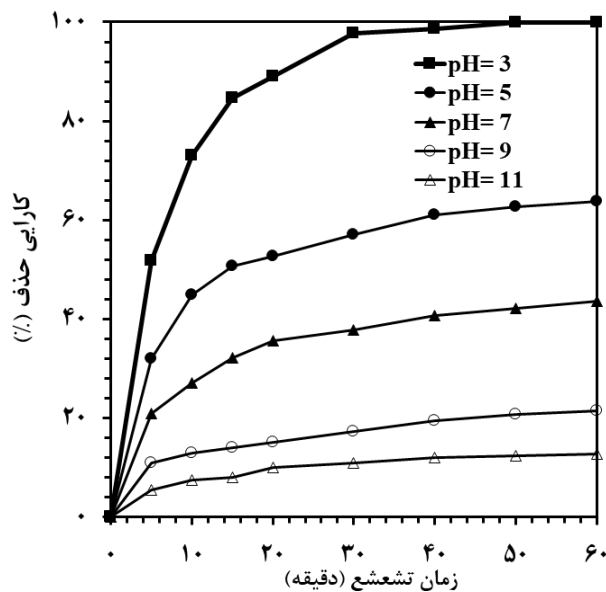


تاثیر pH اولیه

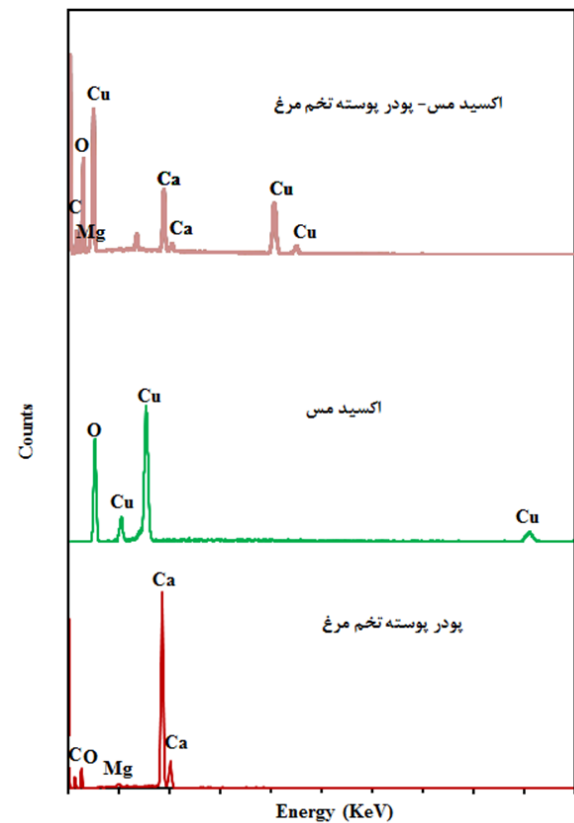
برای بررسی تاثیر تغییر pH اولیه (۳-۱۱) بر کارایی حذف رنگ اسید رد ۱۴ با سیستم اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ/نور مرئی، غلظت اولیه رنگ برابر با 20 mg L^{-1} و مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با 0.4 g L^{-1} لحاظ شد. نتایج حاصل از تاثیر این پارامتر بر حذف رنگ (نمودار ۳) نشان می دهد که با افزایش pH از ۳ به ۱۱، کارایی حذف رنگ از ۹۹/۹۹ به ۱۲/۷۵ درصد کاهش یافت. در این پژوهش، pH برابر با ۳ به عنوان pH بهینه انتخاب و در آزمایش های بعدی بررسی شد. pH نقطه ایزوالکتریک، برای بررسی مشخصات بار سطحی ماده جاذب تعیین شد. برای تعیین pH نقطه ایزوالکتریک،



شکل ۱. تصویر FE-SEM از نمونه ها



نمودار ۳. تاثیر pH اولیه بر کارایی حذف فتوکاتالیستی اسید رد ۱۴ (غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴ برابر با 20 mg L^{-1} ، مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با 0.4 g L^{-1})



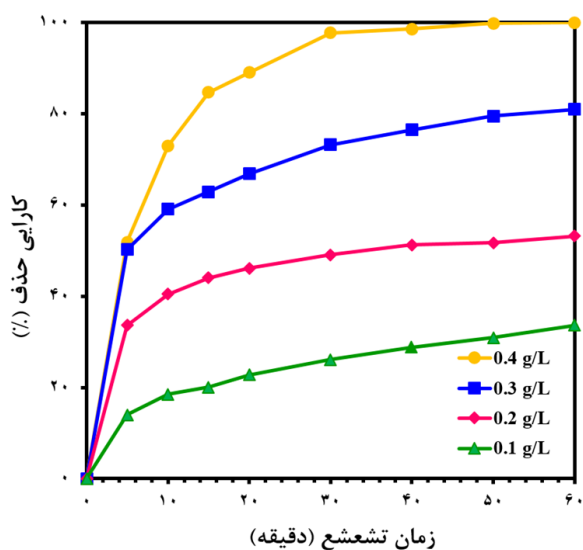
نمودار ۲. تصویر EDX از نمونه ها

که بین مقدار اولیه کاتالیست و میزان حذف رنگ، ارتباط مستقیمی وجود دارد. با افزایش مقدار اولیه نانوکامپوزیت از 0.1 g L^{-1} به 0.4 g L^{-1} ، کارایی حذف رنگ اسید رد ۱۴ از $33/63$ به $99/99$ درصد افزایش یافت؛ بنابراین، مقدار بهینه نانوکامپوزیت برابر با 0.4 g L^{-1} تعیین شد.

تاثیر غلظت اولیه رنگ و مطالعه سینتیکی

برای تعیین غلظت اولیه بهینه رنگ، ۵ غلظت از رنگ (mg L^{-1} ۱۰۰، ۶۰، ۴۰، ۳۰، ۲۰) در شرایط ثابت pH اولیه برابر با ۳ و مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با 0.4 g L^{-1} در زمان‌های تماس مختلف بررسی شد. همان‌طور که در نمودار ۶ مشاهده می‌شود، با افزایش غلظت اولیه رنگ از 20 mg L^{-1} به ۱۰۰، پس از ۶۰ دقیقه، کارایی حذف رنگ از $32/84$ به $99/99$ درصد، کاهش یافت. در این مطالعه، ادامه آزمایش‌ها بررسی حذف رنگ در غلظت برابر با 20 mg L^{-1} انجام شد.

با هدف بررسی سینتیکی، سه نوع معادله سینتیکی درجه صفر،

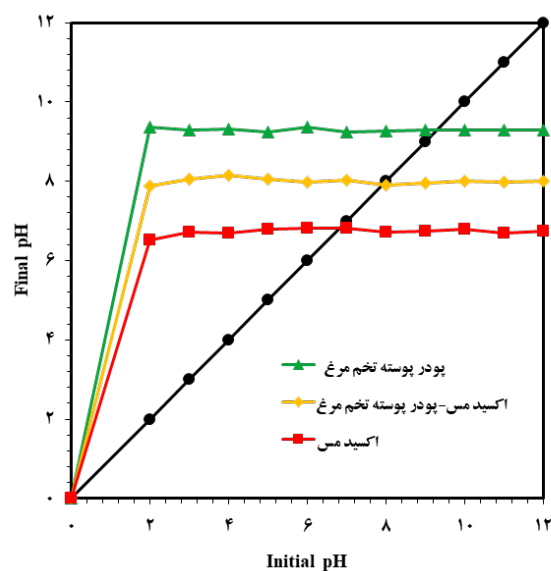


نمودار ۵. تاثیر مقدار اولیه نانوکامپوزیت بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴ (غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴ برابر با 20 mg L^{-1} ، pH اولیه برابر با ۳)

یک لیتر محلول 0.1 M سدیم نیترات آماده شد و در ۹ محلول با محدوده pH از ۲ تا ۱۰ که با استفاده از سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید 0.1 M نرمال تنظیم شده، تقسیم شد. سپس مقدار 0.2 g از نانوذرات و پودر تولیدشده به محلول اضافه شد. مخلوط در دستگاه شیکر با 170 rpm به مدت ۴۸ ساعت تکان داده شد. پس از گذشت زمان مد نظر، نانوذرات از محلول واکنش، جداسازی و pH نهایی هر محلول خوانده شد. با رسم نمودار pH اولیه در مقابل pH نهایی و تعیین نقطه تلاقی آن‌ها، pH نقطه ایزوالکتریک، تعیین شد. همان‌طور که در نمودار (۴) مشاهده می‌شود، pH_{PZC} برای نانوذرات اکسید مس، پودر پوسته تخم مرغ و نانوکامپوزیت اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ به ترتیب برابر با $6/81$ ، $9/3$ و $7/9$ تعیین شد.

تاثیر مقدار اولیه نانوکامپوزیت

افزایش مقدار کاتالیست می‌تواند کارایی حذف و ثابت سینتیکی را تحت تاثیر قرار دهد؛ بنابراین، با این هدف، مقادیر مختلفی از نانوکامپوزیت در محدوده 0.1 g L^{-1} تا 0.4 g L^{-1} در شرایط pH اولیه برابر با ۳ و غلظت اولیه رنگ برابر با 20 mg L^{-1} در مدت ۶۰ دقیقه، بررسی شد. یافته‌های پژوهش حاضر (نمودار ۵) نشان داد



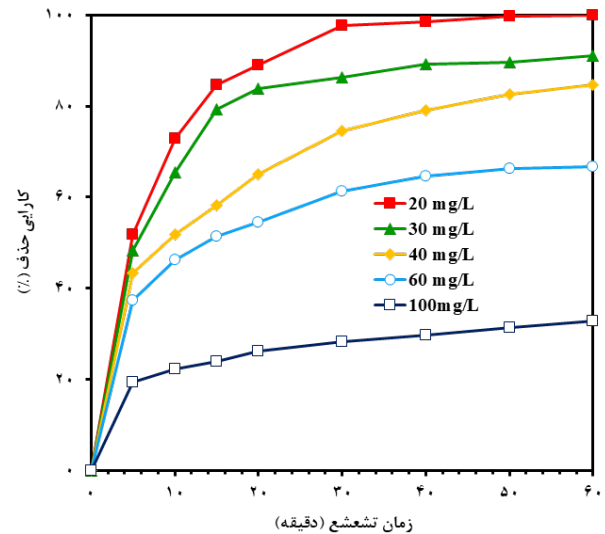
نمودار ۴. pH نقطه ایزوالکتریک نمونه‌ها

اولیه آلاینده بررسی شد. برای بررسی جنبه اقتصادی بودن فرایند مورد مطالعه، مقدار انرژی مصرفی (E_{EO})، محاسبه شد. پارامترهای سینتیکی درجه صفر، یک و دو برای حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴ در غلظت‌های اولیه متفاوت رنگ اسید رد ۱۴ در جدول (۳)، ارائه شده است.

تأثیر هیدروژن پراکسید

با هدف بررسی حضور هیدروژن پراکسید بر کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴، تأثیر H_2O_2 (۲-۱۰۰ mM) در شرایط بهینه شامل مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با 0.4 g L^{-1} ، pH اولیه برابر با ۳، غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴ برابر با 20 mg L^{-1} بررسی شد. همان‌طور که در نمودار ۷ مشاهده می‌شود، کارایی حذف رنگ اسید رد ۱۴، با افزایش غلظت اولیه هیدروژن پراکسید از ۲ mM تا ۲۵ mM، افزایش، اما در غلظت‌های بالاتر از ۲۵ mM کاهش یافت. بدون حضور هیدروژن پراکسید، کارایی حذف ۹۹/۹۹ درصد پس از ۶۰ دقیقه و در حضور هیدروژن پراکسید ۲-۲۵ mM، برابر با ۹۹/۹۹ درصد پس از ۳۰ دقیقه بوده است، اما کارایی حذف در حضور هیدروژن پراکسید mM

یک و دو که معمولاً در مطالعات تخریب فتوکاتالیستی استفاده شود، در شرایط بهینه به کار گرفته شد (در جدول ۲، روابط و پارامترهای مربوط به مطالعات سینتیکی آورده شده است) [۸]. همچنین با مطالعه مدل لانگمویر-هینشلوود، ارتباط بین نرخ اولیه تخریب (r) و غلظت



نمودار ۶. تأثیر غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴ بر کارایی حذف فتوکاتالیستی آن (مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با 0.4 g L^{-1} ، pH اولیه برابر با ۳)

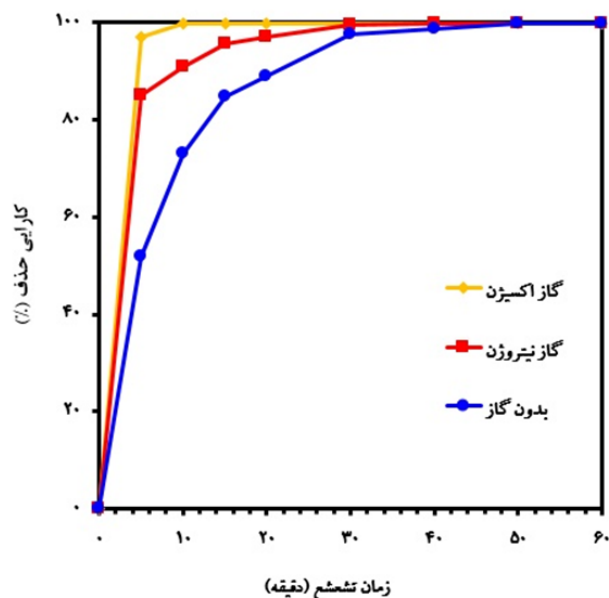
جدول ۲: معادلات مورد استفاده در مطالعات سینتیکی و انرژی مصرفی.

پارامترها و واحدهای آن‌ها	انرژی مصرفی	مدل‌های سینتیکی
		درجه صفر
		$AR14_0 - AR14_t = K_0 t$
$AR14_0$ (mg/L)	$E_{EO} = \frac{38.4 \times P}{V \times k_{obs}}$	درجه یک
$AR14_t$ (mg/L)		$\ln \frac{AR14_0}{AR14_t} = K_{obs} t$
K_0 (mol/L.min)		درجه دو
K_{obs} (1/min)		$\frac{1}{AR14_t} - \frac{1}{AR14_0} = K_2 t$
K_2 (L/mol.min)		لانگمویر-هینشلوود
$[AR14]_0$ (mg/L)	$E_{EO} = \frac{p \times t \times 1000}{V \times 60 \times \log \left(\frac{AR14_t}{AR14_0} \right)}$	$-\frac{d[AR14]}{dt} = \frac{k_c K_{AR14} [AR14]}{1 + K_{AR14} [AR14]_0} = k_{obs} [AR14]$
k_c (mg/L.min)		$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_c K_{AR14}} + \frac{[AR14]_0}{k_c}$
K_{AR14} (L/mg)		
P (kW)		
V (L)		
E_{EO} (kWh/m ³)		

جدول ۳. پارامترهای سینتیکی در حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴ در غلظت‌های اولیه متفاوت رنگ اسید رد ۱۴ (مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با 0.4 g L^{-1} و pH اولیه برابر با ۳).

درجه دو			درجه یک			درجه صفر		غلظت
R^2	K_2 ($\text{L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	E_{EO} (kWh m^{-3})	R^2	K_{obs}^{-1} min	K_{obs} (min^{-1})	R^2	K_0 ($\text{mol L}^{-1} \text{ min}^{-1}$)	mg L^{-1}
۰/۴۵۷۵	۱۱/۴۱۶	۳/۹۴	۰/۹۶۲۸	۶/۸۴	۰/۱۴۶	۰/۳۹۲۲	۰/۱۹۳۲	۲۰
۰/۹۶۲۲	۰/۰۰۵۷	۱۶/۲۲	۰/۸۰۲۹	۲۸/۱۶	۰/۰۳۵۵	۰/۵۴۸۸	۰/۳۱۸۶	۳۰
۰/۹۸۸۳	۰/۰۰۴۸	۱۷/۲۴	۰/۷۸۲۹	۲۹/۹۴	۰/۰۳۴۴	۰/۴۲۹۶	۰/۳۶۲۵	۴۰
۰/۸۹۱۹	۰/۰۰۰۵	۳۸/۱۴	۰/۷۷۶۵	۶۶/۲۲	۰/۰۱۵۱	۰/۶۲۷۲	۰/۴۸۲۶	۶۰
۰/۷۴۳۶	۰/۰۰۰۱	۱۲۰	۰/۶۸۵۸	۲۰۸/۳۳	۰/۰۰۴۸	۰/۶۲۶۹	۰/۳۷۷۷	۱۰۰

گاز برابر با 2 L min^{-1} در مدت ۶۰ دقیقه انجام شد. همان‌طور که در نمودار ۸ مشاهده می‌شود، استفاده از گازهای گوناگون، فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری را برای حذف رنگ اسید رد ۱۴ نسبت به شرایط محیطی نشان می‌دهد. کارایی حذف رنگ اسید رد ۱۴ در حضور گاز نیتروژن و اکسیژن به ترتیب از $84/99$ به $99/99$ درصد و $97/061$ به $99/99$ درصد با افزایش زمان تماس از ۵ تا ۶۰ دقیقه

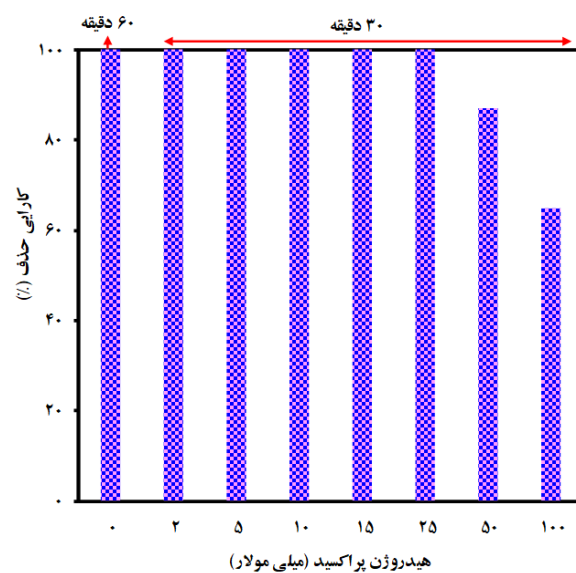


نمودار ۸: تأثیر گاز اکسیژن و نیتروژن بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴ (غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴ برابر با 20 mg L^{-1} ، مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با 0.4 g L^{-1} و pH اولیه برابر با ۳).

و ۵۰ و ۱۰۰ به ترتیب به ۸۷ و ۶۵ درصد کاهش یافت.

تأثیر گاز اکسیژن و نیتروژن

آزمایش‌های بررسی تأثیر حضور گاز اکسیژن و نیتروژن بر کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴، در شرایط بهینه شامل مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با 0.4 g L^{-1} ، pH اولیه برابر با ۳، غلظت اولیه اسید رد ۱۴ برابر با 20 mg L^{-1} و میزان جریان

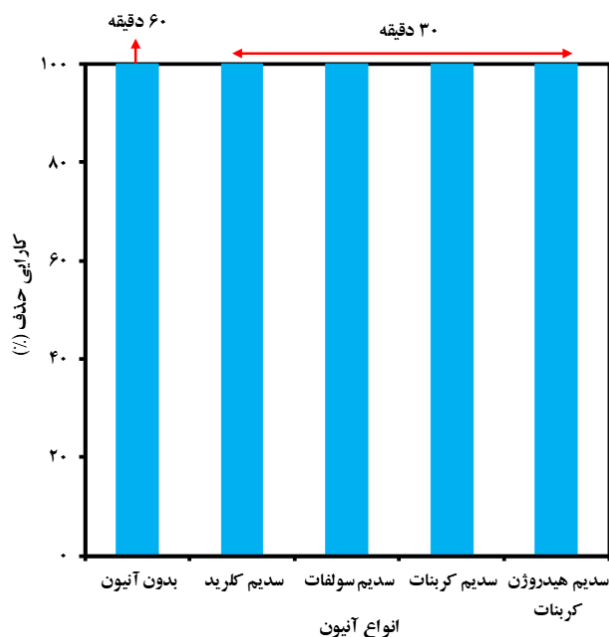


نمودار ۷. تأثیر غلظت اولیه هیدروژن پراکسید بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴ (غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴ برابر با 20 mg L^{-1} ، مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با 0.4 g L^{-1} ، pH اولیه برابر با ۳، زمان تماس برابر با ۳۰ دقیقه)

که در نمودار ۱۱ مشاهده می‌شود، کارایی حذف رنگ اسید رد ۱۴ در شرایط محیطی، با افزایش زمان تماس از ۵ تا ۶۰ دقیقه، از ۵۱/۸۳ به ۹۹/۹۹ درصد افزایش یافت. در حضور آمونیوم آگزالات، ترت بوتیل الکل و اتانول به ترتیب از ۷۲/۲۸ به ۹۹/۹۹ درصد و ۹/۸۳ به ۵۳/۹۱ درصد و ۱۴/۹۶ به ۶۱/۰۸ درصد رسید.

بازافت اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ و تغییرات طیف فرابنفش - مرئی رنگ اسید رد ۱۴

پس از آزمایش‌های فتوکاتالیستی، قابلیت استفاده دوباره و پایداری فتوکاتالیست در حذف رنگ اسید رد ۱۴، حائز اهمیت است. به این منظور، نانوکامپوزیت پس از هر مرتبه آزمایش، با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ با ۴۰۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه از محلول واکنش جدا شد و با آب مقطر و هیدروکسید سدیم ۲ مولار به عنوان عامل واجذب، شست‌وشو داده شد و سپس در دستگاه آون به مدت ۳ ساعت خشک شد و با ۸ مرتبه تکرار آزمایش‌های فتوکاتالیستی در شرایط بهینه، کارایی



نمودار ۹: تأثیر انواع آنیون‌ها بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴ (غلظت اولیه ی رنگ اسید رد ۱۴ و انواع آنیون‌ها برابر با 20 mg L^{-1} ، مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با 0.4 g L^{-1} ، pH اولیه برابر با ۳ و زمان تماس برابر با ۳۰ دقیقه).

رسید، در حالی که کارایی حذف رنگ اسید رد ۱۴ در شرایط محیطی، با افزایش زمان تماس از ۵ تا ۶۰ دقیقه، از ۵۱/۸۳ به ۹۹/۹۹ درصد افزایش یافت.

تأثیر انواع آنیون

برای بررسی تأثیر آنیون‌ها بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴، کلرید سدیم (NaCl)، کربنات سدیم (Na_2CO_3)، سولفات سدیم (Na_2SO_4) و بی‌کربنات سدیم (NaHCO_3) هر کدام با غلظت برابر با 20 mg L^{-1} ، در شرایط ثابت غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴ برابر با 20 mg L^{-1} ، مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با 0.4 g L^{-1} و pH اولیه برابر با ۳ بعد از زمان تماس برابر با ۳۰ دقیقه انجام شد. همان‌طور که در نمودار ۹ مشاهده می‌شود، فرایند حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴، در حضور انواع آنیون‌ها در زمان کمتر از ۳۰ دقیقه، افزایش یافت.

مقایسه انواع فرایندها و تعیین تأثیر اسکاونجرهای رادیکالی

در مطالعه حاضر، با هدف بررسی سهم بخش‌های مختلف فرایندهای نور مرئی، اکسید مس، پودر پوسته تخم مرغ، پودر پوسته تخم مرغ/نور مرئی، اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ، اکسید مس/نور مرئی و اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ/نور مرئی، در شرایط بهینه شامل مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با 0.4 g L^{-1} ، pH اولیه برابر با ۳، غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴ برابر با 20 mg L^{-1} ، به ترتیب راندمانی برابر با ۴/۳۳، ۹/۵۸، ۳۶/۶۵، ۳۹/۳۷، ۵۲/۹۶، ۶۳/۵۸ و ۹۹/۹۹ درصد نشان داده‌اند (نمودار ۱۰). این روند، نشان‌دهنده سهم پایین فرایندهای جذب بوده و بیان‌کننده اولویت فرایند اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ/نور مرئی در حذف رنگ اسید رد ۱۴ از بین سایر فرایندها است.

برای تعیین اثر اسکاونجرهای رادیکالی مختلف بر کارایی حذف رنگ با استفاده از نانوکامپوزیت، آزمایش‌هایی با حضور آمونیوم آگزالات (AO) رادیکال خوار h^+ ، ترت بوتیل الکل (TBA) و اتانول (EtOH) به عنوان رادیکال خوار OH^\cdot انجام شد. همان‌طور

ماده رنگ‌زای جذب‌شده بر سطح کاتالیزور نوری نسبت داد. در واقع به دلیل در دسترس بودن سطح بیشتری از کاتالیزور نوری، رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید می‌شوند [۸، ۱۰، ۱۱]. در شرایط اسیدی (pH=۳)، کارایی حذف فتوکاتالیستی 20 mg L^{-1} از اسید رد ۱۴ با استفاده از نانوکامپوزیت اکسیدروی-پرلیت در حضور نور مرئی ۱۵ وات بعد از زمان تماس ۱۲۰ دقیقه با افزایش مقدار اولیه کاتالیست از 0.25 g L^{-1} به 1.5 ، افزایش و سپس در مقدار اولیه کاتالیست برابر با 2 g L^{-1} کاهش یافت [۳].

با افزایش غلظت اولیه رنگ، کارایی حذف رنگ کاهش یافت؛ زیرا در این حالت، تعداد بیشتری مولکول رنگ بر سطح فتوکاتالیست، جذب شده است و به دلیل کاهش تماس مستقیم و کاهش نفوذ نور، از واکنش بین مولکول‌های رنگ با حفره‌های فوتونی تولیدشده جلوگیری می‌کند و متعاقباً تولید رادیکال‌های هیدروکسیل را کاهش می‌دهد؛ بنابراین، با افزایش غلظت رنگ، تعداد مولکول‌های رنگ افزایش می‌یابد، در حالی که تعداد مکان‌های فتوکاتالیستی ثابت است [۸، ۱۰، ۱۱]. به منظور دست یافتن به اطلاعاتی درباره عوامل موثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک واکنش ضروری است. فرایند فتوکاتالیستی با استفاده از نانوکامپوزیت اکسید مس - پودر پوست تخم مرغ در حذف رنگ با مدل سینتیکی درجه اول، تطابق بیشتری دارد. با افزایش غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴، از 0.146 min^{-1} به 20 تا 100 ، ضریب ثابت سینتیکی درجه یک، از 3.94 kWh m^{-3} به 120 افزایش یافت. همچنین ضریب همبستگی (R^2) از 0.9628 به 0.9858 کاهش یافت. بر اساس معادله لانگمویر - هینشلوود، K_{AR14} و K_C ، به ترتیب برابر با 0.0673 L mg^{-1} و $0.473 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ به دست آمد. همچنین انرژی مصرفی در فرایندهای گوناگون اکسید مس - پوسته تخم مرغ / نور مرئی، اکسید مس / نور مرئی، پوسته تخم مرغ / نور مرئی و نور مرئی به ترتیب برابر با 3.45 ، 3.94 ، 3.33 ، 6.8 و 7.9 به دست آمد. در شرایط اسیدی (pH=۳)، مقدار اولیه کاتالیست برابر با 0.5 g L^{-1} و غلظت اولیه هیدروژن پراکسید

در کاربردهای واقعی، pH پساب به دلیل نوع ماده رنگ‌زا و نیز انواع ترکیبات آلی و غیر آلی که به آن وارد می‌شوند، متغیر است و pH اولیه محلول یکی از عوامل موثر در واکنش‌های کاتالیستی است. نتایج نشان می‌دهد در شرایط اسیدی، میزان بازده حذف ماده رنگ‌زا بیشتر بوده است. این پدیده را می‌توان به این امر نسبت داد که در شرایط اسیدی به دلیل افزایش غلظت H^+ ، سطح نانوکامپوزیت، دارای بار مثبت شده است؛ بنابراین، جذب الکترواستاتیک بین سطح نانوکامپوزیت و ماده رنگ‌زای آنیونی اسید رد ۱۴ باعث افزایش کارایی حذف می‌شود [۱، ۹، ۱۰، ۲۹، ۳۰]. تاثیر pH اولیه بر کارایی حذف رنگ اسید رد ۱۴، به ماهیت کاتیونی و آنیونی مولکول‌های رنگ و pH_{PZC} فتوکاتالیست وابسته است. pH_{PZC} برای پودر پوسته تخم مرغ، نانوذرات اکسید مس و نانوکامپوزیت اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ به ترتیب برابر با 9.29 ، 8.16 و 7.9 تعیین شد؛ بنابراین، بار سطحی فتوکاتالیست، در مقادیر pH کمتر از 7.9 ، مثبت و در مقادیر pH بالاتر از 7.9 ، منفی است [۱، ۹، ۱۰، ۲۹، ۳۰]. همچنین با افزایش pH ماده رنگ‌زا از کارایی حذف آن کاسته شد که می‌تواند به دلیل حضور مازاد یون‌های OH^- باشد که با ماده رنگ‌زای آنیونی برای جذب بر روی مکان‌های فعال نانوکامپوزیت وارد رقابت و سبب کاهش تعداد مکان‌های فعال با بار مثبت می‌شود. در پایان هر مرحله از واکنش، pH نهایی محلول اندازه‌گیری شد و تغییرات جزئی کاهشی مشاهده شد که می‌تواند در اثر شکستن اسیدهای آلی خطی طی واکنش تجزیه ماده رنگ‌زا باشد. در شرایط اسیدی (pH=۴/۱۲) و مقدار اولیه کاتالیست برابر با 0.09 گرم، کارایی حذف فتوکاتالیستی 20 mg L^{-1} از اسید رد ۱۴ با استفاده از نانوهیبرید ZnO/MMO/CNT برابر با 98.08 درصد در حضور نور مرئی ۴۵ وات بعد از زمان تماس ۱۵۰ دقیقه مشاهده شد [۳۰].

نتایج نشان می‌دهد در شرایط اسیدی با افزایش مقدار اولیه کاتالیست، کارایی حذف رنگ افزایش یافت. این نتیجه را می‌توان به افزایش تعداد فوتون‌های جذب‌شده و نیز تعداد مولکول‌های

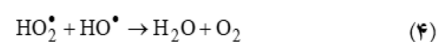
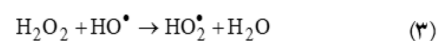
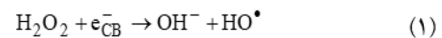
دقیقه انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت اولیه هیدروژن پراکسید از ۲ تا ۵ mM، کارایی حذف، افزایش و سپس تا غلظت ۲۰ mM کاهش یافت [۹].

استفاده از گازهای گوناگون، فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری را برای حذف رنگ اسید رد ۱۴ نسبت به شرایط محیطی نشان می‌دهد. دلیل افزایش کارایی حذف رنگ در حضور اکسیژن محلول به این علت است که ابتدا مولکول‌های اکسیژن (O_2) با الکترون‌های باند هادی در فرایند فتوکاتالیست، وارد واکنش شده و سپس به آنیون رادیکال سوپر اکسید تغییر یافته ($O_2^{\cdot-}$)، در نتیجه باعث تولید رادیکال‌های هیدروپروکسی ($^{\cdot}OOH$) می‌شوند [۲۷]. علت افزایش کارایی حذف در حضور گاز نیتروژن، واکنش مستقیم N_p با مولکول‌های رنگ با استفاده از الکترون‌های باند هادی در فرایند فتوکاتالیست است [۳۱]. دلیل دیگر افزایش کارایی حذف رنگ در حضور گازها، افزایش اثر اسکاونجری الکترون است. همچنین الکترون‌های تولیدشده در باند هادی ممکن است به طور موثری با اکسیژن محلول واکنش دهند که باعث ممانعت از ترکیب دوباره بین حفره مثبت و الکترون می‌شود. طی مطالعه‌ای که وکیلی تجره و همکاران بر روی حذف اسید رد ۱۴ از آب به وسیله نانو کامپوزیت مغناطیسی $TiO_2/Fe_3O_4/CNT$ انجام دادند، افزایش کارایی حذف رنگ را در حضور گاز اکسیژن مشاهده کردند [۱۰].

فرآیند حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴، در حضور انواع آنیون‌ها در زمان کمتر (۳۰ دقیقه) افزایش یافت. به طور کلی آنیون‌های Cl^- و SO_4^{2-} و CO_3^{2-} و HCO_3^- با رادیکال هیدروکسیل به ترتیب بر طبق معادلات (۹-۶) واکنش داده و تولید رادیکال‌های Cl^{\cdot} و $SO_4^{\cdot-}$ و $CO_3^{\cdot-}$ و $CO_3^{\cdot-}$ می‌کند. و این رادیکال‌ها با سطح کاتالیست و مولکول‌های رنگ اسید رد ۱۴ وارد واکنش شده و باعث تجزیه کامل رنگ می‌شوند (۳۲-۳۴).

برابر با ۵ mM، کارایی حذف فتوکاتالیستی 10 mg L^{-1} از اسید رد ۱۴ با استفاده از نانو کامپوزیت SCBMGO برابر با ۹۵/۹۹ درصد در حضور نور مرئی ۱۵ وات بعد از زمان تماس ۱۲۰ دقیقه مشاهده شد [۲]. با افزایش غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴، از 10 mg L^{-1} به ۵۰، ضریب ثابت سینتیکی درجه یک، از 0.104 min^{-1} به 0.147 و ضریب همبستگی (R^2) از ۰/۹۵۳۳ به ۰/۹۲۰۵ کاهش یافت.

کارایی حذف رنگ با افزایش غلظت اولیه هیدروژن پراکسید از ۲ تا ۲۵ mM، افزایش و سپس کاهش یافت. دلیل افزایش کارایی حذف بعد از اضافه کردن هیدروژن پراکسید به علت افزایش واکنش بین هیدروژن پراکسید و الکترون‌ها در باند هادی از نانو کاتالیست است (معادلات (۵-۱)) [۹، ۱۰]. بر طبق معادله، هیدروژن پراکسید به طور موثری از ترکیب مجدد حفره-الکترون جلوگیری می‌کند [۱]. همچنین با توجه به اینکه هیدروژن پراکسید نسبت به اکسیژن محلول، پذیرنده الکترون بهتری است؛ بنابراین، به عنوان پذیرنده الکترون در واکنش‌های فتوکاتالیستی عمل می‌کند؛ اما در غلظت‌های بالاتر، هیدروژن پراکسید باعث کاهش کارایی رنگ بر طبق معادلات (۳ و ۴) به علت قوی‌تر بودن خاصیت اسکاونجری هیدروژن پراکسید نسبت به الکترون و رادیکال هیدروکسیل ($^{\cdot}OH$) می‌شود. به طور کلی نتایج نشان داد که اضافه کردن هیدروژن پراکسید برای شتاب دادن فرایند حذف فتوکاتالیستی رنگ در فرایند مورد مطالعه ضروری است.

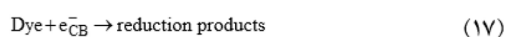
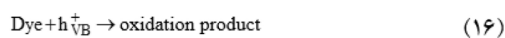
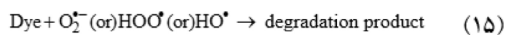


در مطالعه‌ای که دانشور و همکاران در حذف 20 mg L^{-1} از اسید رد ۱۴ با استفاده از فرایند UV/ZnO در شرایط ثابت مقدار اولیه کاتالیست برابر با ۱۶۰ ppm و pH خنثی و زمان ۱۵۰

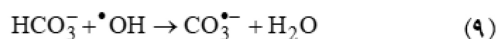
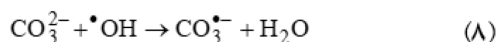
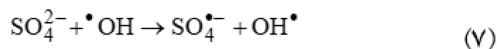
فتوکاتالیستی به این صورت است که وقتی رنگ اسید رد ۱۴ در فرایند اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ در مجاورت با نور مرئی قرار می‌گیرد، الکترون‌ها از باند ظرفیت به باند هادی به شکل جفت حفره - الکترون بر طبق معادله ۱۰ برانگیخته می‌شوند [۱۶, ۱۹, ۴۷].



سپس واکنش‌های بعدی بین الکترون و حفره، پذیرنده و دهنده الکترون O_2 ، H_2O و OH^- رخ می‌دهد و تولید رادیکال‌های HO^\bullet ، HOO^\bullet و $\text{O}_2^{\bullet-}$ می‌کند (معادلات ۱۴-۱۱). در نتیجه رادیکال‌های ایجادشده با مولکول‌های رنگ واکنش می‌دهد و تبدیل به آب و دی اکسید کربن می‌شوند (معادلات ۱۷-۱۵).



قابلیت استفاده دوباره و پایداری فتوکاتالیست در حذف رنگ اسید رد ۱۴، حائز اهمیت است. به طور کلی کارایی حذف رنگ برابر با سیکل اول بعد از زمان تماس ۶۰ دقیقه بعد از سیکل هشتم مشاهده شد. همچنین نتایج نشان داد که کاتالیست دارای پایداری خوبی در شرایط $\text{pH} > 2$ است. تغییرات طیف فرابنفش - مرئی رنگ اسید رد ۱۴، پس از تصفیه فتوکاتالیستی با فرایند اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ/ نور مرئی در شرایط بهینه از ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر بررسی شد (نمودار



باراکا و همکاران در مطالعه‌ای که بر روی حذف فتوکاتالیستی رنگ متیلن اورانژ با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که آنیون‌های کلر، سولفات و نترات باعث افزایش کارایی حذف و آنیون‌های استات و فسفات باعث کاهش کارایی حذف می‌شوند [۳۳]. همچنین در مطالعه دیگری که احمدیان و همکاران در حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید بلو ۲۵ با استفاده از نانوکامپوزیت اکسید روی - کربن تهیه شده از پوست موز انجام داده‌اند، به این نتیجه رسیده‌اند که همه آنیون‌ها، باعث کاهش کارایی حذف رنگ به ترتیب به صورت نترات < فلوراید < بی‌کربنات < کلراید می‌شوند [۳۵].

سهم بخش‌های مختلف فرایندهای نور مرئی، اکسید مس، پودر پوسته تخم مرغ، پودر پوسته تخم مرغ/ نور مرئی، اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ، اکسید مس/ نور مرئی و اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ/ نور مرئی، در شرایط بهینه در نمودار ۱۰ نشان داده شده است که نشان‌دهنده سهم پایین فرایندهای جذب بوده و بیان‌کننده اولویت فرایند اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ/ نور مرئی در حذف رنگ اسید رد ۱۴ از بین سایر فرایندها است. حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴ با فرایند اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ/ نور مرئی با سایر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته مقایسه شده است که خلاصه‌ای از نتایج در جدول ۴، مشاهده می‌شود. نتایج نشان داد که کارایی حذف فرایند اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ/ نور مرئی بر حذف رنگ اسید رد ۱۴ نسبت به فرایندهای دیگر، بیشتر بوده است. به طور کلی مکانیسم پیشنهادی حذف

جدول ۴. مقایسه حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴ در مطالعه حاضر با سایر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته

منبع	R ²	k _{obs} (min ⁻¹)	کارایی حذف (%)	زمان (min)	توان (W)	غلظت اولیه ی AR۱۴ (mg L ⁻¹)	مقدار کاتالیست (g L ⁻¹)	pH	سیستم ها
(۳)	۰/۸۳۲۵	۰/۰۱۶۹	۹۳/۵۹	۱۲۰	۱۵	۲۰	۱	۳	LED/ZnO-Perlite
(۳۶)	۰/۹۸۶۶	۰/۰۱۸۸	۸۰	۱۲۰	۴۰	۱۰	۰/۴	۳	VIS/CS-PVA-TiO ₂
(۳۷)	۰/۹۶	-	۹۰/۹۲	۶۷	۹	۴۰	۰/۰۳	۱۰	UV/TiO ₂ -GO-CE
(۴)	۰/۹۸۰۸	۰/۰۶۹۶	۹۰/۶۵	۵۰	۱۵	۴۰	۰/۳	۳	UV/MWCNTs/H ₂ O ₂
(۲)	۰/۸۷۳۱	۰/۰۱۰۴	۸۹/۸۵	۱۲۰	۱۵	۱۰	۰/۵	۳	LED/SCBMGO
					۷/۷				
(۳۸)	-	-	۹۶/۴	۶۰	μW / cm ²	۲۰	۰/۴	۵/۸	Solar Light/TiO ₂
(۳۹)	۰/۹۶۴	۰/۰۲۷۳	۱۰۰	۱۸۰	۱۲۵	۳۰	۱	۹	UV/ZnO-Scallop Shell
(۴۰)	۰/۹۸۶۵	۰/۰۳۴۱	۸۲/۱	۸۰	۱۵	۳۰	۰/۰۷۵	۳	UV/TiO ₂
(۴۱)	۰/۹۶۸۱	۰/۰۳۰۴	>۹۲	۱۲۰	۵۰۰	۵۰	۰/۰۵	۷	VIS/Fe ₃ O ₄ -ZnTi-LDHs
(۴۲)	-	-	۶۰	۱۵	۳۰	۲۰	۴ mM	۶/۷	UV/TiO ₂ -glass beads
(۲۹)	> ۰/۹۶	۰/۰۲۳۲	۷۶	۱۲۰	۱۵	۴۰	۰/۲۵	۵/۲	UV/Fe-ZSM5/H ₂ O ₂
									UV/Photoelectro-Fenton-Activated carbon fiber cathode
(۱۱)	-	-	۹۴	۳۶۰	۱۱	۲۰۰	۱ mM	۳	
(۴۳)	۰/۹۹۰۸	۰/۰۸۶۲	۱۰۰	۵۰	۱۵	Dye: ۰/۱ mM H ₂ O ₂ : ۶ mM	-	۵/۶	UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂
(۴۴)	-	۰/۰۵۴۸	۱۰۰	۶۰	۳۰	۲۰	۰/۱۶	Natural	UV/ZnO
(۴۵)	۰/۹۹۹۱	۰/۰۱۴۱	۱۰۰	۲۱۰	۳۰	۲۰	۰/۰۴	Natural	UV/TiO ₂
(۴۶)	۰/۸۳۰۳	۰/۰۱۳۶	۸۶/۳۴	۱۲۰	۱۲۵	۳۰	۰/۲	۳	UV/Fe ₃ O ₄ -WO ₃ -APTES
(۱۰)	۰/۹۵۹۷	۰/۰۱۱۳	۹۶/۵۳	۳۶۰	۵۵	۵۰	۰/۵	۷	VIS/TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -CNT
(۳۰)	-	-	۹۸/۰۸	۱۵۰	۴۵	۲۰	۰/۰۰۹	۴/۱۲	VIS/ZnO-MMO-CNT
مطالعه‌ی حاضر	۰/۹۶۲۸	۰/۱۴۶	۹۹/۹	۶۰	۱۵	۲۰	۰/۴	۳	LED/CuO-Eggshell

یافته و بعد از ۶۰ دقیقه، پیک فرعی و اصلی ناپدید شده‌اند که می‌توان دلیل آن را فروپاشی پیوندهای آزو در اثر اکسایش نسبت داد. همچنین کاهش جذب در پیک‌های بیان شده، نشان دهنده تجزیه بخش‌های آروماتیک در مولکول ماده رنگ‌زا و محصولات میانی آن است.

در این پژوهش از نانو کامپوزیت اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ در حضور نور مرئی در حذف رنگ اسید رد ۱۴ از محیط‌های آبی استفاده شد. نانو کامپوزیت اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ

(۱۳). طیف جذب محلول ماده رنگ‌زا دارای یک پیک اصلی در محدوده مرئی و با حداکثر جذب ۵۱۵ nm و یک پیک دیگر در محدوده فرابنفش با بیشینه جذب ۳۲۰ nm است. پیک اصلی را می‌توان به گذار $n-\pi^*$ گروه $-N=N-$ در ساختار ماده رنگ‌زا نسبت داد (۱۰). پیک مشاهده شده محدوده فرابنفش مربوط به جذب گذار $n-\pi^*$ مرتبط با حلقه‌های نفتالینی موجود در ساختار رنگ اسید رد ۱۴ هستند. با توجه به نمودار مشاهده می‌شود که مقادیر جذب در طول واکنش فتوکاتالیستی، کاهش

آزمایش‌ها مشخص ساخت که می‌توان از فرایند مورد مطالعه به عنوان یک روش موثر با قابلیت بازیابی کاتالیست به صورت ثقل و استفاده دوباره و کاهش انرژی مصرفی در جهت حذف رنگ‌ها از محیط‌های آبی استفاده کرد.

قدردانی

این مقاله حاصل طرح تحقیقاتی پایان‌نامه کارشناسی ارشد نادر امانی مصوب معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی گیلان (کد اخلاق: IR.GUMS.REC.1401.270) است. نویسندگان این مقاله از معاونت محترم و همچنین مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی گیلان به دلیل ارائه خدمات آزمایشگاهی نهایت سپاس را دارند.

تضاد در منافع

نویسندگان اعلام می‌کنند هیچ‌گونه تضاد منافی وجود ندارد.

References

- Kardeş M, Yılmaz H, Öztürk K. Pure and cerium-doped ZnO nanorods grown on reticulated Al₂O₃ substrate for photocatalytic degradation of Acid Red 88 azo dye. *Ceram Int* 2022; 48(5): 7093-105.
- Janipoor R, Mohagheghian A, Shirzad-Siboni M. Photocatalytic removal of AR14 from aqueous solutions under visible light irradiation by synthesising sugarcane bagasse magnetic graphene oxide. *Int J Environ Anal Chem* 2023; 103(20): 9353-71.
- Mohagheghian A, Ghaneei-Motlagh R, Ayagh K, Shirzad-Siboni M. Visible-light photocatalytic degradation of two textile dyes by recyclable ZnO-Perlite: kinetic models and cost analysis. *Int J Environ Anal Chem* 2023: 1-23.
- Moradi R, Mahanpoor K. Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 from Aqueous Solutions Using MWCNTs Nanocatalyst. *Arch Hyg Sci* 2018; 7(2): 71-80.
- Zazouli M, Balarak D, Mahdavi Y, Ebrahimi M. Adsorption Rate of 198 Reactive Red Dye from Aqueous Solutions by using Activated Red Mud. *Iran J Health Sci* 2013; 1(1): 36-43.
- Zazouli MA, Moradi E. Adsorption Acid Red18 Dye Using Sargassum Glaucescens Biomass from Aqueous Solutions. *Iran J Health Sci* 2015; 3(2): 7-13.
- Zazouli MA, Yousefi Z, Yazdani-Charati J, Mahdavi Y. Application of azollafiliculoides biomass in acid black 1 dye adsorption from aqueous solution. *Iran J Health Sci* 2014; 2(3): 24-32.
- Martin N, Lacour V, Perrault CM, Roy E, Leprince-Wang Y. High flow rate microreactors integrating in situ grown ZnO nanowires for photocatalytic

- degradation. *React Chem Eng* 2022; 7(3): 750-7.
9. Razavi FS, Ghanbari D, Dawi EA, Salavati-Niasari M. Electrospun bimetallic Au-Pt/TiO₂/BaFe₁₂O₁₉ nanofibers as promising photocatalysts driven by visible light: synthesis and characterization. *J Sci: Adv Mater Devices* 2023; 8(2): 100559.
 10. Vakili Tajareh A, Ganjidoust H, Ayati B. Photocatalytic removal of azo dye acid red 14 from water by magnetic nanocomposite BaFe₁₂O₁₉/TiO₂. *Journal of Color Science and Technology* 2019; 13(1): 75-87(Persian).
 11. Wang A, Qu J, Liu H, Ru J. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by photoelectro-Fenton process using an activated carbon fiber cathode. *Appl Catal B* 2008; 84(3-4): 393-9.
 12. Zazouli MA, Gholami-Borujeni F, Babanejad E, Amiri-Hosseini S. Photocatalytic Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solutions Using Halloysite-TiO₂ Nanocomposite. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2021; 31(199): 107-20 (Persian).
 13. Zazouli MA, Hashempour Y, Ala A. Evaluation of the efficiency of the TiO₂/UV nano-photocatalytic process in the removal of humic and fulvic acids from aqueous solutions. *Health Eng Manag* 2023; 10(4):373-87.
 14. Cui T, Liu Z, Zheng X, Liu Z, Li Y, Li W, et al. Zeolite-based CuO nanotubes catalysts: investigating the characterization, mechanism, and decoloration process of methylene blue. *J Nanopart Res* 2014; 16(9): 2608.
 15. Dulta K, Koşarsoy Ağçeli G, Chauhan P, Jasrotia R, Chauhan P, Ighalo JO. Multifunctional CuO nanoparticles with enhanced photocatalytic dye degradation and antibacterial activity. *Sustain Environ Res* 2022; 32(2): 1-15.
 16. Nazim M, Khan AA, Asiri AM, Kim JH. Exploring rapid photocatalytic degradation of organic pollutants with porous CuO nanosheets: synthesis, dye removal, and kinetic studies at room temperature. *ACS omega* 2021; 6(4): 2601-12.
 17. Aroob S, Carabineiro SA, Taj MB, Bibi I, Raheel A, Javed T, et al. Green synthesis and photocatalytic dye degradation activity of CuO nanoparticles. *Catalysts* 2023; 13(3): 502.
 18. Sonia S, Poongodi S, Kumar PS, Mangalaraj D, Ponpandian N, Viswanathan C. Hydrothermal synthesis of highly stable CuO nanostructures for efficient photocatalytic degradation of organic dyes. *Mater Sci Semicond Process* 2015; 30: 585-91.
 19. Rao MP, Sathishkumar P, Mangalaraja RV, Asiri AM, Sivashanmugam P, Anandan S. Simple and low-cost synthesis of CuO nanosheets for visible-light-driven photocatalytic degradation of textile dyes. *J Environ Chem Eng* 2018; 6(2): 2003-10.
 20. Murthy PS, Venugopalan V, Arunya DD, Dhara S, Pandiyan R, Tyagi A. Antibiofilm activity of nano sized CuO. *International conference on nanoscience, engineering and technology (ICONSET 2011): IEEE* 2011
 21. Setiawan D, Subhan A, Saptari SA. Ca-doped LTO using waste eggshells as Ca source to improve the discharge capacity of anode material for lithium-ion battery. *AIP Conference Proceedings* 2017.
 22. Zazouli MA, Veisi F, Veisi A. Modeling Bisphenol A Removal from Aqueous Solution by Activated Carbon and Eggshell. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2012; 21(2): 129-38 (Persian).
 23. Kerru N, Gummidi L, Bhaskaruni SV, Maddila SN, Jonnalagadda SB. One-pot green synthesis of novel 5, 10-dihydro-1 H-pyrazolo [1, 2-b] phthalazine derivatives with eco-friendly biodegradable eggshell powder as efficacious catalyst. *Res Chem Intermed* 2020; 46: 3067-83.
 24. 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): 1079-87.
 25. Shirzad-Siboni M, Khataee A, Vafaei F, Joo SW. Comparative removal of two textile dyes from aqueous solution by adsorption onto marine-source waste shell: kinetic and isotherm studies. *Korean J Chem Eng* 2014; 31:1451-9.
 26. APHA, AWWA, WEF. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. APHA, Washington, DC 2000.
 27. Tseng DH, Juang LC, Huang HH. Effect of oxygen and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of monochlorobenzene in TiO₂ aqueous suspension. *Int J Photoenergy* 2012; 2012(1): 328526.
 28. Rao GN, Yao Y, Chen J. Superparamagnetic behavior of antiferromagnetic CuO nanoparticles. *IEEE Trans Magn* 2005; 41(10): 3409-11.
 29. Kasiri MB, Aleboye H, Aleboye A. Mineralization of CI Acid Red 14 azo dye by UV/Fe-ZSM5/H₂O₂ process. *Environ Technol* 2010; 31(2): 165-73.
 30. Khodam F, Rezvani Z, Amani-Ghadim AR. Fabrication of a novel ZnO/MMO/CNT nanohybrid derived from multi-cationic layered double hydroxide for photocatalytic degradation of azo dye under

- visible light. RSC Adv 2015; 5(25): 19675-85.
31. Horikoshi S, Hidaka H, Serpone N. Environmental remediation by an integrated microwave/UV-illumination technique: IV. Non-thermal effects in the microwave-assisted degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid in UV-irradiated TiO₂/H₂O dispersions. J Photochem Photobiol A Chem 2003; 159(3): 289-300.
 32. Hu C, Jimmy CY, Hao Z, Wong P. Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes. Appl Catal B 2003; 46(1): 35-47.
 33. Barka N, Assabbane A, Nounah A, Dussaud J, Ichou YA. Photocatalytic degradation of methyl orange with immobilized TiO₂ nanoparticles: effect of pH and some inorganic anions. Phys Chem News 2008; 41: 85-8.
 34. Rezaei M, Mengelizadeh N. Evaluation of the efficiency of proxymonosulfate activated with Fe₃O₄ nanoparticles in the degradation of reactive Black 5 dye from aqueous solutions. J Environ Health Res 2021; 7(2): 120-32 (Persian).
 35. Ahmadian A, Ahmadi S, Goharrizi B. Roles of reactive species in photocatalysis: effect of scavengers and inorganic ions on dye removal from wastewater. Int J Environ Sci Technol 2023; 20(6): 6433-48.
 36. Rasoulifard MH, Seyed Dorraji MS, Mozafari V. Visible light photocatalytic activity of chitosan/poly (vinyl alcohol)/TiO₂ nanocomposite for dye removal: taguchi-based optimization. Environ Prog Sustain Energy 2017; 36(1): 66-72.
 37. Akerdi AG, Bahrami SH, Pajootan E. Modeling and optimization of Photocatalytic Decolorization of binary dye solution using graphite electrode modified with Graphene oxide and TiO₂. J Environ Health Sci Eng 2020; 18(1): 51-62.
 38. Miao J, Lu HB, Habibi D, Khiadani MH, Zhang LC. Photocatalytic degradation of the azo dye acid red 14 in nanosized TiO₂ suspension under simulated solar light. CLEAN-Soil, Air, Water 2015; 43(7): 1037-43.
 39. Shirzad-Siboni M, Khataee A, Vahid B, W Joo S, Fallah S. Preparation of a Green Photocatalyst by Immobilization of Synthesized ZnO Nanosheets on Scallop Shell for Degradation of an Azo Dye. Curr Nanosci. 2014; 10(5): 684-94.
 40. Bodaghi A, Moradi R. Prediction of Photocatalytic Decolorization Acid Red 14 Dye in Aqueous Solutions by UV/NanoTiO₂ using Artificial Neural Network Model. Inter J Res Appl Sci Eng Thechnol 2014; 2(11): 2321-9653.
 41. Xia SJ, Zhou XB, Shi W, Pan GX, Ni ZM. Photocatalytic property and mechanism studies on Acid Red 14 by M_xO_y/ZnTi-layered double hydroxides (M= Fe, Sn, Ce). J Mol Catal A: Chem 2014; 392: 270-7.
 42. Rasoulifard MH, Mohammadi SM, Heidari A, Shahverdizadeh GH. Photocatalytic degradation of acid red 14 from contaminated water using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass beads activated by UV/peroxydisulfate. Desalination Water Treat 2014; 52(28-30): 5479-84.
 43. Mahmoodi NM, Arami M. Bulk phase degradation of Acid Red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium (IV) oxide nanoparticles. J Photochem Photobiol A: Chem 2006; 182(1): 60-6.
 44. Daneshvar N, Salari D, Khataee AR. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. J Photochem Photobiol A: Chem 2004; 162(2-3): 317-22.
 45. Daneshvar N, Salari D, Khataee AR. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. J Photochem Photobiol A: Chem 2003; 157(1): 111-116.
 46. 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 Technol 2019; 37(3): 358-70.
 47. Sathiyavimal S, Vasantharaj S, Kaliannan T, Pugazhendhi A. Eco-biocompatibility of chitosan coated biosynthesized copper oxide nanocomposite for enhanced industrial (Azo) dye removal from aqueous solution and antibacterial properties. Carbohydr Polym 2020; 241: 116243.