Volume 10, Issue 3, Autumn 2024

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 Amani¹ Azita Mohagheghian² Mehdi Shirzad-Siboni^{2*}

- 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.

Copyright© 2024, Published by Mazandaran University of Medical Sciences. This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International (CC BY) License (http://creativecommons.org/) which permits unrestricted use, distribution and reproduction in any medium, provided appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

مقاله پژوهشی

سنتز 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

چکیدہ	نادر امانی` آزیتا محققیان
مقدمه و هدف: یکی از رایجترین آلایندههای محیط زیست که در پساب صنایع مختلف، از جمله	مهدی شیرزاد سیبنی ^{۳۵}
نساجی وجود دارد، رنگُها هستند که برای انسان و محیط زیست، بسیار سمی است. هدف از این پژوهش،	
بررسی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴ (AR14) از محیطهای آبی با استفاده از نانوکامپوزیت	۱. کارشناسی ارشد مهندسی بهداشت محیط، گروه
اکسید مس – پودر پوسته تخم مرغ در حضور نور مرئی بوده است.	مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه
روش کار: در ابتدا نانوکامپوزیت اکسید مس – پودر پوسته تخم مرغ به روش همرسوبی سنتز شد.	علوم پزشکی گیلان، رشت، ایران
آنالیزهای EDX ،FE-SEM ،XRD و pH _{pz} برای تعیین مشخصات ساختاری آن بررسی شد.	۲. دانشیار، کروه مهندسی بهداشت محیط، مرکز تحقیقات مدانه تربر محط نیر تر دانهٔ کرد مدانه تر دانهٔ گار
سپس، تاثیر پارامترهایی همچون pH محلول، مقدار نانو کاتالیست، غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴، غلظت	بهداست و محیط ریست، دانستند بهداست، دانستن. علوم یزشکی گیلان، رشت، ایران
میدروژن پراکسید، گازهای مختلف، انواع آنیونها، مقایسه فرایندها و آزمایش بازیافتی بررسی شد. در	
نهایت، غلظت باقیمانده رنگ نیز با دستگاه اسپکتروفتومتر در طول موج ۵۱۵ نانومتر تعیین شد.	
یافته ها: بیشترین کارایی حذف فتو کاتالیستی رنگ AR14 (۹۹/۹۹ ٪) در pH برابر با ۳، غلظت اولیه	* نویسنده مسئول: مهدی شیرزاد سیبنی، گروه مهندسی
برابر با ¹⁻¹ r ، مقدار اولیه نانو کامیوزیت برابر با $g L^{-1}$ و زمان تماس برابر با ۶۰ دقیقه به دست	بهداشت محیط، مرکز تحقیقات بهداشت و محیط زیست،
آمد. كارايي حذف فتو كاتاليستي رنگ AR14 با افزايش غلظت اوليه رنگ، كاهش يافت. با افزايش	دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی گیلان، رشت. اسان
غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴، از ۲۰ mg L ⁻¹ به ۱۰۰، ضریب ثابت سینتیکی درجه یک، از min ⁻¹	اير ان
۰/۱۴۶ به ۰/۱۴۸، کاهش و مقدار انرژی مصرفی از ۳/۹۴ kWh m ⁻³ به ۱۲۰، افزایش یافت. کارایی	Email: mshirzadsiboni@gums.ac.ir
حذف فتو کاتالیستی رنگ با افزایش مقدار اولیه کاتالیست و در حضور گازهای مختلف افزایش یافت. در	
حضور غلظت هيدروژن يراكسيد تا ٢٥ ميلي مولار و انواع آنيونها، حذف كامل رنگ AR14 انجام شد.	
افزون بر آن، فعالیت فتو کاتالیستی پس از ۸ سیکل متوالی، بدون تغییر حفظ شد.	تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۱۴
نتیچه گیری: نانو کامیوزیت اکسید میں – یو در یوسته تخم مرغ در حضور نور مرئے، به عنوان مادهای	کاریخ پدیرس: ۲۰۱٬۰۰٬۰۰
موثر و دوستدار 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، نانوکامپوزیت، رنگ اسید رد ۱۴، نور مرئی،	
محیطهای ابی، سینتیک	

استناد: امانی، نادر؛ محققیان، آزیتا؛ شیرزاد سیبنی، مهدی. سنتز 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 ۱۰۹٬۱۴۰۳(۳): ۱۸–۱

مقدمه

رنگهای سنتزی به طور وسیعی در صنایع نساجی، داروسازی،

رنگ کردن کاغذ، تولید مواد آرایشی، صنایع غذایی و چرم به

مشتقات هیدروژنزدایی 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 فتو کاتالیست هتروژن به دلیل دارا بودن مزايايي همچون تجزيه كامل آلايندهها، هزينه پايين، قابليت 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 ۱/۵–۱/۲ الکترونولت است و به عنوان فتو کاتالیست هتروژن، توانایی تبدیل کامل هیدروکربن ها 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، رودامين ب استفاده شده است [١٩–١٥]. مهم ترين معايب استفاده از نانوذرات اکسید مس، جفت گیری سریع الکترون-حفره و بازیابی سخت بعد از پایان واکنش است [۱۶,۲۰]. به منظور دست یابی به کاتالیست یا یدار، کار آمد 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 آلاینده های زیست محیطی استفاده شود. ساختار این ماده دارای ۴ درصد ترکیبات آلی، ۹۴ درصد کربنات کلسیم و ۲ درصد باقیمانده شامل فسفات کلسیم و كربنات منيزيم است؛ بنابراين، اصلاح ساختار اكسيد مس، بازيافت کاتالیست را تسهیل کرده، همچنین باند گپ انرژی را، کاهش و جذب آلاينده را در ناحيه مرئي، افزايش ميدهد [٢٣-٢١].

در این پژوهش، پس از سنتز نانو کامپوزیت اکسید مس – پودر پوسته تخم مرغ به منظور ارزیابی حذف فتو کاتالیستی 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 اسکاونجرهای رادیکالی و قابلیت استفاده دوباره کاتالیست مطالعه کار میروند. صنایع نساجی و رنگرزی، یکی از بزرگ ترین صنایع مصرف کننده آب هستند [۵–۱]. حدود ۲۸۰ هزار تن از رنگهای نساجي، سالانه در جهان وارد پساب صنايع نساجي مي شود [۴-۱]. میزان مصرف آب در این صنایع با توجه به نوع فرایند تولید بین ۲۵۰ - ۲۵ مترمکعب به ازای هر تن محصول است. رنگ ها موادی با ساختار پیچیده هستند که طی مراحل مختلف مانند رنگرزی و تكميل در صنعت نساجي به محيط زيست وارد مي شوند [۴-۱]. رنگها بر اساس کاربردشان به انواع راکتیو، دایرکت، اسیدی، دیسپرس و کاتیونی تقسیم می شوند [۴,۶,۷]. رنگ های آزو یکی از بزرگترین گروه رنگهای سنتیتیک 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 روش های متداول از جمله انعقاد و لختهسازی، فرایندهای بیولوژیکی و ترسیب شیمیایی نمیتوان به طور مناسبی این نوع از فاضلابها را تصفیه کرد [۱۱–۹, ۹–۱]. فرايندهاي بيولوژيكي جهت حذف اين آلاينده ها تاثيري نداشته و فرايندهاي تصفيه كلاسيك و متداول از جمله انعقاد و لختهسازي و جذب سطحی نیز روش موثری نیستند؛ زیرا روش های کلاسیک، پسماندهای جامدی را به وجود می آورند و آلودگی را از یک فاز به فاز دیگر انتقال میدهند که خود باعث ایجاد آلودگی محیط زيست مي شود؛ بنابراين، استفاده از فرايندهاي اكسيداسيون پيشرفته (AOP_s) ضروری خواهد بود [۱–۳, ۹–۱]. در این فرایندها، رادیکالهای آزاد فعال مثل هیدروکسیل (OH) تولید می شود که برای تجزیه آلایندههای آلی دارای قدرت اکسید کنندگی بسیار بالایی هستند و دلیل این امر پتانسیل بالای اکسیداسیون آنها (ev E_{OH}=۲/۸) است [۲/۹–۱۱, ۱۳]. این رادیکال ها 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.

طراحى 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 نانو کامپوزیت اکسید مس – پودر پوسته تخم مرغ و استفاده از آنالیز دستگاهی جهت تعیین مشخصات آنها و آزمایشهای حذف فتو کاتالیستی 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	آنيونی، آزو				
فرمول مولكولى	${\rm C}_{20}{\rm H}_{12}{\rm Na}_{2}{\rm N}_{2}{\rm O}_{7}{\rm S}_{2}$				
شماره شاخص رنگ	1442.				
طول موج ماكزيمم جذب (نانومتر)	۵۱۵				
وزن مولکولی (g mol ⁻¹)	۵.۲/۴۳				
pH	۴/۸				
علامت اختصارى	ARIF				



فتوکاتالیستی در یک راکتور به حجم ۱۰۰۰ میلی لیتر انجام شد. در طول آزمایش ها، 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 (C°۲۰–۲۵) خشک شد، سپس با آسیاب برقی پودر شد و دانهبندی آن با الکهای استاندارد ASTM، ۷۰ مش تعيين شد. نانو كامپوزيت اكسيد مس - پودر پوسته تخم مرغ بر اساس روش ساده همرسوبی همانطور که در مطالعه شیرزاد سيبني 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 ۲/۰ مولار به محلول ۱/۰ مولار كلريد مس اضافه شد تا محيط قليايي (pH= ۱۲) به دست آید و کامپوزیت مد نظر تشکیل شود. پس از سنتز نانو کامپوزیت، نمونه را با آب مقطر دو بار تقطیر، چندین بار شستوشو داده و در نهایت در دمای ۱۰۰ درجه سانتی گراد، 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 نانو کامپوزیت، آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی ((Scanning Electron Microscope (SEM)، برای بررسی عناصر موجود در نانو کامپوزیت، آنالیز پراش انرژی اشعه ایکس و (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)) و برای بررسی مشخصات بار سطحی کاتالیست، آنالیز pH نقطه ايزوالكتريك (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

۶۶/۷۶، ۶۸/۵۶، و ۷۴/۶۱ درجه مربوط به پلان hkl (۱۱۰)، (۱–۱۱)، (۱۱۱)، (۲-۰۲)، (۲۰۰)، (۲۰۲)، (۳۰۲)، (۲۲۰)، (۲۲۰) و (۲۰۰ است (JCPDS Card number of 05-661) [۸۰, ۲۸]. میانگین سایز کریستالی برای پودر پوسته تخم مرغ، نانوذرات اکسید مس و نانوكامپوزيت اكسيد مس – پودر پوسته تخم مرغ به ترتيب برابر با ۷۸/۷ میکرومتر، ۲۱/۳۶ و ۲۶/۲۵ نانومتر تعیین شد. تصویر -FE SEM پوسته تخم مرغ، نانوذرات اکسید مس و نانوکامپوزیت اکسید مس - پودر پوسته تخم مرغ در شکل (۱) نشان داده شده است. توزيع اندازه قطر متوسط اكسيد مس نشاندهنده اين است كه بیشتر نانوذرات، اندازهای بین ۵۰ تا ۶۰ نانومتر دارند. تصویر -FE SEM نشان میدهد که پوسته تخم مرغ با ساختار متخلخل خود، سطح مناسبی برای حمایت از اکسید مس دارد. به علاوه از تصویر FE-SEM نانو كامپوزيت اكسيد مس – پودر پوسته تخم مرغ مي توان نتيجه گرفت كه تثبيت نانو ذرات مس بر سطح پوسته تخم مرغ به خوبی انجام شده است. بر طبق نتایج آنالیز EDX (نمودار ۲)، در پودر پوسته تخم مرغ، درصد وزنی کلسیم، اکسیژن، کربن و منیزیم به ترتیب برابر با ۳۹/۷۱، ۳۲/۴، ۳۸/۴ و ۱۸/۹ و در نانوذرات



نمودار ۱. تصویر XRD از نمونهها

ثابت در نظر گرفتن سایر پارامترها بررسی شد. سیس بهینهسازی سایر متغیرها صورت گرفت. مقدار کاتالیست (۲-۱ g L)، سایر متغیرها غلظت رنگ اسید رد ۱۴ (۲۰۰ mg L^{-۱})، هیدروژن یراکسید (۱۰۰–۲ mM)، گازهای اکسیژن و نیتروژن (۲ L min) و غلظت اوليه آنيون (۲۰ mg L^{-۱}) مطالعه شد. در شرايط بهينه، سهم بخشهای مختلف فرایند در حذف رنگ اسید رد ۱۴ و بازیافت کاتالیست بررسی شد. مدل های سینتیکی درجه صفر، یک، دو و لانگمویر – هینشلوود هم در شرایط بهینه، به ارزیابی سینتیک فرایند مورد مطالعه پرداختند. در آغاز آزمایش ها، محلول حاوی نانوکاتالیست و رنگ اسید رد ۱۴ در تاریکی بعد از ۳۰ دقيقه به تعادل جذب - واجذب رسيد. سيس لامپ LED، روشن شد و در فواصل زمانی تعیین شده، نمونه برداری صورت گرفت و نانو کاتالیست با استفاده از دستگاه سانتریفیوژ با ۴۰۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه، از نمونه ها جدا شد. سنجش غلظت باقی مانده رنگ اسید رد ۱۴ با دستگاه اسیکتروفتومتر (UV/VIS, Dr 5000) در طول موج ۵۱۵ نانومتر بر اساس کتاب "روش های استاندارد برای آزمایش های آب و فاضلاب "صورت گرفت [۲۶].

يافتهها

مشخصات نانوکامپوزیت اکسید مس – پودر پوسته تخم مرغ طیف پراش اشعه ایکس بر روی پودر پوسته تخم مرغ، نانوذرات اکسید مس و نانو کامپوزیت 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 ۲۵ برابر با ۲۳/۲، ۲۶/۷۶ (۲۹/۵۵ ، ۲۶/۶۶، ۳۹/۶۲، ۴۳/۱۷، ۴۷/۶۶، ۲۰/۵۱)، (۲۰۱) و پلان hkl (۲۰۱)، (۲۰۰)، (۱۰۴)، (۱۰۱)، (۲۰۱)، (۲۰۱)، و (۱۱۶) است (۱۹۵۶–۵۵۱)، (۱۰۱)، (۱۱۰)، (۲۰۱)، (۲۰۱)، و (۲۰) است (۱۹۲۶–۵۱)، (۳۸/۵)، (۳۸/۶، ۲۰/۵۱)، (۵۲/۱)، (۶۱/۶) (۲۰ بیکهای مشاهده شده برای نانوذرات اکسید مس در میزان





شکل ۱. تصویر FE-SEM از نمونهها





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

تاثير pH اوليه

برای بررسی تاثیر تغییر pH اولیه (۱۱–۳) بر کارایی حذف رنگ اسید رد ۱۴ با سیستم اکسید مس – پودر پوسته تخم مرغ/نور مرئی، غلظت اولیه رنگ برابر با ^۱–L ۲ و مقدار اولیه نانو کامپوزیت برابر با ^۱–L g ۴/۰ 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 ۲۵/ ۱۲درصد 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،



نمودار ۳. تاثیر pH اولیه بر کارایی حذف فتوکاتالیستی اسید رد ۱۴ (غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴ برابر با ۲۰ mg L^{-۱}، مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با ۲۰/۴ g L-۱)

مجله تحقیقات سلامت در جامعه، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، پاییز ۱۴۰۳، دوره ۱۰، شماره ۳، ۱۸-۱

یک لیتر محلول ۱/۰ مولار سدیم نیترات آماده شد و در ۹ محلول با محدوده pH از ۲ تا ۱۰ که با استفاده از سدیم هیدرو کسید و هیدرو کلریک اسید ۱/۰ نرمال تنظیم شده، تقسیم شد. سپس مقدار gr ۲/۰ از نانوذرات و پودر تولید شده به محلول اضافه شد. مخلوط در دستگاه شیکر با ۱۷۰ rpm به مدت ۴۸ ساعت تکان داده شد. پس از گذشت زمان مد نظر، نانوذرات از محلول و اکنش، جداسازی و pH نهایی هر محلول خوانده شد. با رسم نمودار Hp اولیه در مقابل pH نهایی و تعیین نقطه تلاقی آن ها، Hq نقطه ایزوالکتریک، تعیین شد. همان طور که در نمودار (۴) مشاهده می شود، pH_{PZC} برای نانوذرات اکسید مس، پودر پوسته تخم مرغ و نانو کامپوزیت اکسید مس – پودر پوسته تخم مرغ به ترتیب برابر با ۶/۸، ۹ و ۲/۸ تعیین شد.

تاثير مقدار اوليه نانوكامپوزيت

افزایش مقدار کاتالیست میتواند کارایی حذف و ثابت سینتیکی را تحت تاثیر قرار دهد؛ بنابراین، با این هدف، مقادیر مختلفی از نانوکامپوزیت در محدوده ^۱-L g ۱/۰ تا ۲/۰ در شرایط pH اولیه برابر با ۳ و غلظت اولیه رنگ برابر با ^۱-L mg L در مدت ۶۰ دقیقه، بررسی شد. یافتههای پژوهش حاضر (نمودار ۵) نشان داد



نمودار ۴. pH نقطه ایزوالکتریک نمونهها

که بین مقدار اولیه کاتالیست و میزان حذف رنگ، ارتباط مستقیمی وجود دارد. با افزایش مقدار اولیه نانوکامپوزیت از ^۱-۱ g L، به ۰/۴، کارایی حذف رنگ اسید رد ۱۴ از ۳۳/۶۳ به ۹۹/۹۹ درصد افزایش یافت؛ بنابراین، مقدار بهینه نانوکامپوزیت برابر با ^۱-g L، تعیین شد.

تاثیر غلظت اولیه رنگ و مطالعه سینتیکی

mg) برای تعیین غلظت اولیه بهینه رنگ، ۵ غلظت از رنگ (mg ^{۱-} PH اولیه برابر با ۳ و مقدار اولیه نانو کامپوزیت برابر با ^{۱-} g L ، در زمان های تماس مختلف بررسی شد. همان طور که در نمودار ۶ مشاهده می شود، با افزایش غلظت اولیه رنگ از ^{۱-} L mg L به ۱۰۰، پس از ۶۰ دقیقه، کارایی حذف رنگ از ۹۹/۹۹ به ۳۲/۸۴ درصد، کاهش یافت. در این مطالعه، ادامه آزمایش ها بررسی حذف رنگ در غلظت برابر با ^{۱-} ۲۰ mg L

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



نمودار ۵. تاثیر مقدار اولیه نانوکامپوزیت بر کارایی حذف فتوکاتالیستی ι کنگ اسید رد ۱۴ برابر با ۲۰ mg L^{-۱} رنگ اسید رد ۱۴ برابر با ۲۰ BH اولیه برابر با ۳)

مجله تحقیقات سلامت در جامعه، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، پاییز ۱۴۰۳، دوره ۱۰، شماره ۳، ۱۸–۱

یک و دو که معمولا در مطالعات تخریب فتو کاتالیستی 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 (۲) و غلظت



نمودار ۶. تاثیر غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴ بر کارایی حذف فتوکاتالیستی آن (مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با ۲-۴ g L،۰/۴ g L اولیه برابر با ۳)

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 فتو کاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴ در غلظتهای اولیه متفاوت رنگ اسید رد ۱۴ در جدول (۳)، ارائه شده است.

تاثیر هیدروژن پراکسید

با هدف بررسی حضور هیدروژن پراکسید بر کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴، تاثیر PH₂O₂ (mM)–۱۰۰) در شرایط بهینه شامل مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با ^۱- PH (۰/۴ g L ولیه برابر با ۳، غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴ برابر با ^۱- ۲۰ mg L بررسی شد. همان طور که در نمودار ۷ مشاهده می شود، کارایی حذف رنگ اسید رد ۱۴، با افزایش غلظت اولیه هیدروژن پراکسید از ۲۰m ۲ تا ۲۵، افزایش، اما در غلظتهای بالاتر از ۳۸۵ کاهش یافت. بدون حضور هیدروژن پراکسید، کارایی حذف ۹۹/۹۹ درصد پس از ۶۰ دقیقه و در حضور هیدروژن پراکسید ایر ۲۰m ۲ – ۲۵، برابر با ۹۹/۹۹ درصد پس از ۳۰ دقیقه بوده است، اما کارایی حذف در حضور هیدروژن پراکسید ایس از ۳۸

پارامترها و واحدهای آن ها	انرژی مصرفی	مدل های سینتیکی
		درجه صفر
$AR14_0(mg/L)$ $AR14_t(mg/L)$ $K_0(mol/L.min)$	$E_{eo} = \frac{38.4 \times P}{V \times k_{obs}}$	$AR14_0 - AR14_t = K_0 t$ درجه يک $AR14_t$
$K_{obs}(1/\min)$ $K_2(L/mol.min)$		$Ln \frac{MRt + 0}{AR14_{t}} = K_{obs} t$
$\frac{[AR14]_{0}(mg/L)}{k_{C}(mg/L.min)}$ $K_{AR14}(L/mg)$	\mathbf{F} – $\mathbf{p} \times \mathbf{t} \times 1000$	$\frac{1}{\mathrm{AR14}_{\mathrm{t}}} - \frac{1}{\mathrm{AR14}_{\mathrm{0}}} = \mathrm{K}_{2}\mathrm{t}$
$\begin{array}{l} P(kW) \\ V(L) \\ E_{EO}(kWh / m^3) \end{array}$	$V \times 60 \times \log\left(\frac{AR14_{I}}{AR14_{f}}\right)$	$-\frac{d[AR14]}{dt} = \frac{k_c K_{AR14}[AR14]}{1 + K_{AR14}[AR14]_0} = k_{obs}[AR14]$
		$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k_c K_{AR14}} + \frac{[AR14]_0}{k_c}$

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

	درجه دو	درجه یک					غلظت	
R ²	K ₂ (L mol ⁻¹ min ⁻¹)	E _{EO} (kWh m ⁻³)	R ²	K _{obs} -1 min	K _{obs} (min ⁻¹)	R ²	K ₀ (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	mg L-1
۰/۴۵۷۵	11/415	٣/٩۴	•/٩۶۲٨	۶/۸۴	•/145	•/٣٩٢٢	•/1984	۲۰
•/9۶۲۲	·/··ΔV	18/22	•/٨•٢٩	۲۸/۱۶	۰/۰۳۵۵	۰/۵۴۸۸	•/٣١٨۶	٣٠
•/٩٨٨٣	۰/۰۰۴۸	14/26	۰/YAY٩	29/98	./. ٣۴۴	•/۴۲۹۶	•/٣۶٢۵	۴۰
٠/٨٩١٩	۰/۰۰۰۵	۳۸/۱۴	۰/۷۷۶۵	55/77	۰/۰۱۵۱	•/۶۲۷۲	•/۴٨٢۶	۶.
•/٧۴٣۶	• / • • • ١	۱۲۰	•/۶۸۵۸	۲۰۸/۳۳	۰/۰۰۴۸	•/۶۲۶٩	./٣٧٧٧	١٠٠

جدول ۳. پارامترهای سینتیکی در حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴ در غلظتهای اولیه متفاوت رنگ اسید رد ۱۴ (مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با ۴ g L^{-۱} و PH اولیه برابر با ۳).

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

تاثیر گاز اکسیژن و نیتروژن

آزمایش های بررسی تاثیر حضور گاز اکسیژن و نیتروژن بر کارایی فرایند حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴، در شرایط بهینه شامل مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با ^۱- pH ۰۰/۴ g اولیه برابر با ۳، غلظت اولیه اسید رد ۱۴ برابر با ^۱- ۲۰ mg د میزان جریان



نمودار ۷. تاثیر غلظت اولیه هیدروژن پراکسید بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴ (غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴ برابر با $^{-1}$ BH ،۰/۴ g L⁻¹ مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با $^{-1}$ BH ،۰/۴ g L⁻¹ برابر با ۳۰ دقیقه)

گاز برابر با ^۱-L min ۲ در مدت ۶۰ دقیقه انجام شد. همان طور که در نمودار ۸ مشاهده می شود، استفاده از گازهای گوناگون، فعالیت فتو کاتالیستی بالاتری را برای حذف رنگ اسید رد ۱۴ نسبت به شرایط محیطی نشان می دهد. کارایی حذف رنگ اسید رد ۱۴ در حضور گاز نیتروژن و اکسیژن به ترتیب از ۸۴/۹۹ به ۹۹/۹۹ درصد و ۹۹/۰۶۱ به ۹۹/۹۹ 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 ^۲- Mg L، مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با ^۲- g L/ و PH اولیه برابر با ۳).

مجله تحقیقات سلامت در جامعه، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، پاییز ۱۴۰۳، دوره ۱۰، شماره ۳، ۱۸-۱

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.

تاثير انواع آنيون

برای بررسی تاثیر آنیونها بر کارایی حذف فتو کاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴، کلرید سدیم (NaCl)، کربنات سدیم (Na₂CO₃)، سولفات سدیم (Na₂CO₄) و بی کربنات سدیم (NaHCO₃) هر کدام با غلظت برابر با ^۱- ۲۰ mg ۲۰، در شرایط ثابت غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴ برابر با ^۱- ۲۰ mg ۲۰، مقدار اولیه نانو کامپوزیت برابر با ^۱- g ۲۰/ و Hp اولیه برابر با ۳ بعد از زمان تماس برابر با ۳۰ دقیقه انجام شد. همان طور که در نمودار ۹ مشاهده می شود، فرایند حذف فتو کاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴، در حضور انواع آنیونها در زمان کمتر از ۳۰ دقیقه، افزایش یافت.

مقايسه انواع فرايندها و تعيين تاثير اسكاونجرهاى راديكالي

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/ نور مرئی، در مس/ نور مرئی و اکسید مس – پودر پوسته تخم مرغ/ نور مرئی، در شرایط بهینه شامل مقدار اولیه نانو کامپوزیت برابر با ^۱- PH، اولیه برابر با ۳، غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴ برابر با ^۱- ۲۰ mg L، ترتیب راندمانی برابر با ۴، ۸۵/۹، ۵۹/۹۵، ۳۵/۹۳، ۵۲/۹۶، ۵۸/۹۶ و ۹۹/۹۹ درصد نشان دادهاند (نمودار ۱۰). این روند، نشاندهنده سهم پایین فرایندهای جذب بوده و بیان کننده 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، آزمایش هایی با حضور آمونیوم اگزالات (AO) رادیکال خوار ⁺h، ترت بوتیل الکل (TBA) و اتانول (EtOH)به عنوان رادیکال خوار OH انجام شد. همان طور

که در نمودار ۱۱ مشاهده می شود، 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 اُگزالات، ترت بو تیل الکل و اتانول به تر تیب از ۷۲/۲۸ به ۹۹/۹۹ درصد و ۹۸/۹ به ۵۳/۹۱ درصد و ۱۴/۹۶ به ۸۹/۱۹ درصد رسید.

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

پس از آزمایش های فتو کاتالیستی، قابلیت استفاده دوباره و پایداری فتو کاتالیست در حذف رنگ اسید رد ۱۴، حائز اهمیت است. به این منظور، نانو کامپوزیت 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 هیدرو کسید سدیم ۲ مولار به عنوان عامل واجذب، شستوشو داده شد و سپس در دستگاه آون به مدت ۳ ساعت خشک شدوبا ۸ مرتبه تکرار آزمایش های فتو کاتالیستی در شرایط بهینه، کارایی



نمودار ۹: تأثیر انواع آنیون ها بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴ (غلظت اولیه ی رنگ اسید رد ۱۴ و انواع آنیون ها برابر با ^{۱–}۲۰ mg L، مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با ۴ g L-۱ ، ۱۴ اولیه برابر با ۳ و زمان تماس برابر با ۳۰ دقیقه).

۱۲). تغییرات طیف فرابنفش – مرئی رنگ اسید رد ۱۴، پس از تصفیه فتو کاتالیستی با فرایند اکسید مس – پودر پوسته تخم مرغ/نور مرئی در شرایط بهینه از ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر بررسی شد (نمودار ۱۳). بحث و نتیجه گیری



نمودار ۱۲. کارایی نانوکامپوزیت بازیافت شده بر حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴ (غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴ برابر با ^{۲۱}- ۲۰ mg مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با ۲۰/۴ g L،۰/۴ g اولیه برابر با ۳)



نمودار ۱۳. تغییرات طیف مرئی رنگ اسید رد ۱۴ (غلظت اولیه رنگ اسید رد pH ،۰/۴ g L⁻¹ ، مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با ۲^{-۱} B ۰/۴ g ۲۰ اولیه برابر با ۳)



نمودار ۱۰. تأثیر فرایندهای گوناگون بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۰ (۲۰ نقل الله منا (در ۱۴ (الله ی در ۱۴ (الله ی ۱۴ (الله ی نانوکامپوزیت برابر با F۱۰ (الله برابر با ۳)

حذف برابر با ۹۹/۹۹، ۸۷/۹۹، ۹۹/۹۹، ۸۹/۹۹، ۸۷/۹۹، ۹۹/۹۹، ۹۹/۹۹

و ۹۹/۸۷ درصد به ترتیب برای مرتبه اول به هشتم حفظ شد (نمودار



نمودار ۱۱. تاثیر اسکاونجرهای رادیکالی بر کارایی حذف فتوکاتالیستی رنگ اسید رد ۱۴ (غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴ برابر با ۲۰ mg L-، مقدار اولیه نانوکامپوزیت برابر با ۲۰ /۴ g L ۱۰ مولیه برابر با ۳)

در کاربردهای واقعی، pH پساب به دلیل نوع ماده رنگزا و نیز انواع ترکیبات آلی و غیرآلی که به آن وارد می شوند، متغیر است و pH اوليه محلول يکي از عوامل موثر در واکنش هاي کاتاليستي است. نتايج نشان مىدهد در شرايط اسيدى، ميزان بازده حذف ماده رنگزا بيشتر بوده است. اين يديده را مي توان به اين امر نسبت داد كه در شرایط اسیدی به دلیل افزایش غلظت ⁺H، سطح نانو کامپوزیت، داراي بار مثبت شده است؛ بنابراين، جذب الكتر واستاتيك بين سطح نانو كامپوزيت و ماده رنگ زاي آنيوني اسيدر د ۱۴ باعث افزايش كارايي حذف می شود [PH اولیه بر کارایی حذف PH اولیه بر کارایی حذف رنگ اسید رد ۱۴، به ماهیت کاتیونی و آنیونی مولکولهای رنگ و pH_{PZC} فتو كاتاليست وابسته است. pH_{PZC} براي پودر پوسته تخم مرغ، نانوذرات اكسيد مس و نانو كامپوزيت اكسيد مس - يودر يوسته تخم مرغ به ترتيب برابر با ۹/۲۹، ۹/۸۹ و ۷/۹ تعيين شد؛ بنابراين، بار سطحي فتو کاتالیست، در مقادیر pH کمتر از ۷/۹ ، مثبت و در مقادیر pH بالاتر از ۷/۹، منفى است [۱,۹,۱۰,۲۹,۳۰]. همچنين با افزايش pH ماده رنگزا از کارایی حذف آن کاسته شد که می تواند به دلیل حضور مازاد یون های ⁻OH باشد که با ماده رنگزای آنیونی برای جذب بر روی مکان های فعال نانو کامپوزیت وارد رقابت و سبب کاهش تعداد مکان های فعال با بار مثبت می شود. در پایان هر مرحله از واکنش، pH نهایی محلول اندازه گیری شد و تغییرات جزئی کاهشی مشاهده شد که می تواند در اثر شکستن اسیدهای آلی خطی طی واکنش تجزیه ماده رنگزا باشد. در شرایط اسیدی (pH= ۴/۱۲) و مقدار اوليه كاتاليست برابر با ٠/٠٠٩ گرم، كارايي حذف فتو كاتاليستي ۲۰ mg L^{-۱} از اسید رد ۱۴ با استفاده از نانوهیبرید /ZnO/MMO CNT برابر با ۹۸/۰۸ 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 می توان به افزایش تعداد فوتونهای جذب شده و نیز تعداد مولکولهای

ماده رنگ زای جذب شده بر سطح کاتالیزور نوری نسبت داد. در واقع به دلیل در دسترس بودن سطح بیشتری از کاتالیزور نوری، رادیکالهای هیدروکسیل بیشتری تولید می شوند [۸،۱۰,۱۱]. در شرایط اسیدی (۳=pH)، کارایی حذف فتو کاتالیستی ^{۱-} mg L تا اسید رد ۱۴ با استفاده از نانو کامپوزیت اکسیدروی - پرلیت در حضور نور مرئی ۱۵ وات بعد از زمان تماس ۱۲۰ دقیقه با افزایش مقدار اولیه کاتالیست از ^{۱–} g L کاهش یافت [۳].

با افزایش غلظت اولیه رنگ، کارایی حذف رنگ کاهش یافت؛ زيرا در اين حالت، تعداد بيشتري مولكول رنگ بر سطح فتو كاتاليست، جذب شده است و به دلیل کاهش تماس مستقیم و کاهش نفوذ نور، از واکنش بین مولکولهای رنگ با حفرههای فوتونی تولیدشده جلوگیری می کند و متعاقبا تولید رادیکال های هیدروکسیل را كاهش مىدهد؛ بنابراين، با افزايش غلظت رنگ، تعداد مولكولهاي رنگ افزایش می یابد، در حالی که تعداد مکان های فتو کا تالیستی ثابت است [۸, ۱۰, ۱۱]. به منظور دست یافتن به اطلاعاتی درباره عوامل موثر بر سرعت واکنش، ارزیابی سینتیک واکنش ضروری است. فرايند فتو كاتاليستي با استفاده از نانو كامپوزيت اكسيد 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 mg ۲۰ L^{-۱} نصریب ثابت سینتیکی درجه یک، از ۲۰ min به ۰/۰۰۴۸ کاهش و مقدار انرژی مصرفی از ۳-۳/۹۴ kWh m به ۱۲۰ افزایش یافت. همچنین ضریب همبستگی ([°]R) از ۹۶۲۸ به ۹۶۸۵ /۰ کاهش یافت. بر اساس معادلهی لانگمویر – هینشلوود، K_{AR14} و ، به ترتيب برابر با ''۴۷۳ $L \text{ mg}^{-1}$ و ''۴۷۳ $L^{-1} \min^{-1}$ به K_{C} دست آمد. همچنین انرژی مصرفی در فرایندهای گوناگون اکسید مس- پوسته تخم مرغ/ نورمرئي، اكسيد مس/ نورمرئي، پوسته تخم مرغ/نورمرئی و نور مرئی به ترتیب برابر با ^۳ ۳٬۴۵ kWh، ۳٬۹۳٬۹۴، ۶۸/۹۵ و ۷۷۹/۴۳ به دست آمد. در شرایط اسیدی (pH=۳)، مقدار اوليه كاتاليست برابر با ^۱-۵ g L و غلظت اوليه هيدروژن پراكسيد

برابر با mM ۵، کارایی حذف فتو کاتالیستی ^۱- mg L 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 ^۱- mg L ۱۰ به ۵۰ ضریب ثابت سینتیکی درجه یک، از ^۱- ۱۰۴ min ۱۰۴ به ۱۰/۰۱۰ و ضریب همبستگی (R²) از ۹۵۳۳ به ۱۹۲۰۰ کاهش یافت.

كارايي حذف رنگ با افزايش غلظت اوليه هيدروژن پراكسيد از ۲ تا mM ۲۵، 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 نانوکاتالیست است (معادلات (٥-١)) [١,٩]. بر طبق معادله، هيدروژن پراکسيد به طور موثري از تركيب مجدد حفره⊣لكترون جلوگيري مي كند [۱]. همچنين با توجه به اينكه هيدروژن پراكسيد نسبت به اكسيژن محلول، يذيرنده الكترون بهتري است؛ بنابراين، به عنوان پذيرنده الكترون در واكنش هاى فتوكاتاليستى عمل مىكند؛ اما در غلظتهاى بالاتر، هيدروژن پراکسيد باعث کاهش کارايي رنگ بر طبق معادلات (۳و۴) به علت قوى تر بو دن خاصيت اسكاونجرى هيدروژن ير اكسيد نسبت به الکترون و رادیکال هیدرو کسیل (OH) می شود. به طور کلی نتایج نشان داد که اضافه کردن هیدروژن پراکسید برای شتاب دادن فرایند حذف فتو كاتاليستي رنگ در فرايند مورد مطالعه ضروري است. $H_2O_2 + e_{CB}^- \rightarrow OH^- + HO^{\bullet}$ (1)

 $H_2O_2 + h\upsilon \rightarrow 2HO^{\bullet}$ (Y)

$$H_2O_2 + HO^{\bullet} \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$$
 (Y)

$$\mathrm{HO}_{2}^{\bullet} + \mathrm{HO}^{\bullet} \to \mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + \mathrm{O}_{2} \tag{(4)}$$

$$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{2} + \mathrm{h}_{\mathrm{VB}}^{+} \rightarrow \mathrm{H}^{+} + \mathrm{HO}_{2}^{\bullet} \tag{2}$$

در مطالعهای که دانشور و همکاران در حذف ^۱-۲۰ mg L 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

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 فتو کاتالیستی 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) با الكترون هاي باند هادي در فرايند فتو كاتاليست، وارد واكنش شده و سپس به آنیون رادیکال سوپر اکسید تغییر یافته (_o_)، در نتیجه باعث توليد راديكالهاي هيدوير وكسى (OOH) مي شو ند [۲۷]. علت افزایش کارایی حذف در حضور گاز نیتروژن، واکنش مستقیم _N با مولکولهای رنگ با استفاده از الکترونهای باند هادی در فرایند فتو کاتالیست 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 ترکيب دوباره بين حفره مثبت و الکترون مي شود. طی مطالعهای که وکیلی تجره و همکاران بر روی حذف اسید رد ۲۱۵٫/Fe^O٫/CNT از آب به وسیله نانو کامپوزیت مغناطیسی ۱۴ 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 ⁻CD و ²SO² و ²CO و TOO² با رادیکال هیدروکسیل به ترتیب بر طبق معادلات (۹–۶) واکنش داده و تولید رادیکالهای ^دCD و ³O² و ²CO می کند. و این رادیکالها با سطح کاتالیست و مولکولهای رنگ اسید رد ۱۴.

$$CuO + hv \rightarrow e^{-} + h^{+}$$
 (1.1)

سپس واکنش های بعدی بین الکترون و حفره، پذیرنده و دهنده الکترون O_2 ، O_2 و O_1^- می دهد و تولید رادیکال های O_2^- ، O_2^- می کند (معادلات ۱۴–۱۱). در نتیجه رادیکال های ایجادشده با مولکول های رنگ واکنش می دهد و تبدیل به آب و دی اکسید کربن می شوند (معادلات ۱۷–۱۵).

$$\mathrm{H}_{2}\mathrm{O} + \mathrm{h}^{+} \rightarrow \mathrm{OH}^{-} + \mathrm{H}^{+} \tag{11}$$

$$OH^{-} + h^{+} \rightarrow HO^{\bullet}$$
(17)

$$O_2 + e^- \to O_2^{\bullet-} \tag{117}$$

$$O_2^{\bullet-} + H^+ \to HOO^{\bullet} \tag{15}$$

$$Dye+O_2^{\bullet-}(\text{or})HOO^{\bullet}(\text{or})HO^{\bullet} \rightarrow \text{ degradation product} \qquad (\texttt{1}\texttt{a})$$

$$Dye+h_{VB}^{+} \rightarrow oxidation \ product$$
 (19)

$$Dye + e_{CB}^- \rightarrow reduction products$$
 (1V)

قابلیت استفاده دوباره و پایداری فتو کاتالیست 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 ۲<HP است. تغییرات طیف فرابنفش – مرئی رنگ اسید رد ۱۴، پس از تصفیه فتو کاتالیستی با فرایند اکسید مس – پودر پوسته تخم مرغ/ نور مرئی در شرایط بهینه از ۲۰۰ تا ۸۰۰ نانومتر بررسی شد (نمودار

$$Cl^{-}+ OH \rightarrow Cl^{+} + OH^{-}$$
 (9)

$$SO_4^{2-} + {}^{\bullet}OH \rightarrow SO_4^{\bullet-} + OH^{\bullet}$$
 (V)

$$\text{CO}_3^{2-} + {}^{\bullet}\text{OH} \rightarrow \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$$
 (A)

$$\text{HCO}_3^- + {}^{\bullet}\text{OH} \rightarrow \text{CO}_3^{\bullet-} + \text{H}_2\text{O}$$
 (4)

باراکا و همکاران در مطالعهای که بر روی حذف فتو کاتالیستی رنگ متیلن اورانژ با استفاده از نانوذرات دی اکسید تیتانیوم انجام دادند، به این نتیجه رسیدند که آنیونهای کلر، سولفات و نیترات 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 فتو کاتالیستی رنگ اسید بلو کم با استفاده از نانو کامپوزیت اکسید روی – کربن تهیهشده از پوست موز انجام دادهاند، به این نتیجه رسیدهاند که همه آنیونها، باعث کاهش کارایی حذف رنگ به ترتیب به صورت نیترات> فلوراید> بی کربنات> کلراید میشوند [۳۵].

سهم بخش های 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 1۴ 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 می شود. 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

منبع	R ²	k _{obs}	کارایی	زمان (min)	توان (W)	غلظت اولیّه ی AR۱۴	مقدار کاتالیست	рН	سیستم ها
		(11111-7)	حدق (٠٠)	(11111)		(mg L⁻`)	(g L⁻`)		
(٣)	۰/۸۳۲۵	۰/۰۱۶۹	٩٣/۵٩	۱۲۰	۱۵	۲۰	١	٣	LED/ZnO-Perlite
(٣۶)	•/٩٨۶۶	٠/٠١٨٨	٨٠	۱۲۰	۴۰	١٠	٠/۴	٣	VIS/CS-PVA-TiO ₂
(٣٧)	٠/٩۶	-	9./97	۶۷	٩	۴.	۰/۰۳	۱.	UV/TiO2-GO-CE
(۴)	٠/٩ ٨ ٠٨	•/•۶٩۶	٩٠/۶۵	۵۰	۱۵	۴.	٠/٣	٣	UV/MWCNTs/H2O2
(٢)	۰/۸۷۳۱	./.1.۴	٨٩/٨۵	۱۲۰	۱۵	١٠	۰/۵	٣	LED/SCBMGO
					Y/Y				
(٣٨)	-	-	98/4	۶.	μW/	۲۰	۰/۴	Δ/λ	Solar Light/TiO ₂
(110)	(0.05	<i>,</i> . <i>.</i>			/ m				UV/7nO Scallon Shell
(14)	•/٩۶۴	•/• ٢٧٣	1	18.	170	٣٠	١	٩	
(۴・)	۰/۹ ۸۶ ۵	•/•٣۴١	٨٢/١	٨٠	۱۵	۳۰	۰/۰Y۵	٣	UV/IIO_2
(۴۱)	۰/٩۶X۱	۰/۰۳۰۴	>97	۱۲۰	۵۰۰	۵۰	۰/۰۵	٧	VIS/Fe ₃ O ₄ -ZnTi-LDHs
(47)	-	-	۶.	۱۵	۳۰	۲۰	۴mM	۶/۷	UV/TiO2-glass beads
(29)	> ./9۶	•/•٢٣٢	۲۶	۱۲۰	۱۵	۴.	۰/۲۵	۵/۲	UV/Fe-ZSM5/H ₂ O ₂
(11)	-	-	94	۳۶۰	۱۱	۲۰۰	۱mM	٣	UV/Photoelectro- Fenton-Activated carbon fiber cathode
(۴۳)	۰/٩٩·٨	•/•٨۶٢	١٠٠	۵۰	۱۵	Dye: $\cdot / $ mM H ₂ O ₂ : β mM	-	۵/۶	UV/H ₂ O ₂ /TiO ₂
(44)	-	·/·۵۴۸	۱۰۰	۶.	۳۰	۲۰	۰/۱۶	Natural	UV/ZnO
(40)	•/٩٩٩١	۰/۰۱۴۱	۱۰۰	۲۱۰	۳۰	۲۰	۰/۰۴	Natural	UV/TiO ₂
(48)	۰/ ۸۳ ۰۳	۰/۰۱۳۶	٨۶/٣۴	۱۲۰	١٢۵	۳۰	٠/٢	٣	UV/Fe ₃ O ₄ -WO ₃ -APTES
(1 ·)	·/9۵9V	۰/۰۱۱۳	٩۶/۵٣	۳۶۰	۵۵	۵۰	۰/۵	٧	VIS/TiO ₂ -Fe ₃ O ₄ -CNT
(٣•)	-	-	٩٨/٠٨	۱۵۰	40	۲۰	• / • • ٩	4/12	VIS/ZnO-MMO-CNT
مطالعهی حاضر	•/٩۶۲٨	•/149	१९/٩	۶.	۱۵	۲۰	٠/۴	٣	LED/CuO-Eggshell

۴. مقایسه حذف فتوکاتالیستی <i>ر</i> نگ اسید <i>ر</i> د ۱۴ در مطالعه حاضر با سایر فرایند های اکسیداسیون پیشرفته	جدول
--	------

یافته و بعد از ۶۰ دقیقه، پیک فرعی و اصلی ناپدید شدهاند که می توان 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 رنگیزا دارای یک پیک اصلی در محدوده مرئی و با حداکثر جذب nm ۵۱۵ و یک پیک دیگر در محدوده فرابنفش با بیشینه جذب ۳۲۰ nm در ساختار ماده را میتوان به گذار *π-n گروه -N=N- در ساختار ماده رنگیزا نسبت داد (۱۰). پیک مشاهده شده محدوده فرابنفش مربوط به جذب گذار *π-n مرتبط با حلقه های نفتالینی موجود در ساختار رنگ اسید رد ۱۴ هستند. با توجه به نمودار مشاهده میشود که مقادیر جذب در طول واکنش فتوکاتالیستی، کاهش

با روش همرسوبی سنتز شد. آنالیز FE-SEM ، XRD و EDX، ساختار نانو کامیو زیت را تایید کرد. در شرایط اسیدی به دلیل افزایش غلظت ⁺H، سطح نانو کامیوزیت دارای بار مثبت شد؛ بنابراین، جذب الکترواستاتیک بین سطح نانوکامپوزیت و ماده رنگزای آنیونی اسيد رد ۱۴ باعث افزايش كارايي حذف مي شود. با افزايش غلظت اوليه نانو كاتاليست، كارابي حذف فتو كاتاليستي رنگ افزايش يافت. كارابي حذف با افزايش غلظت اوليه رنگ كاهش بافت و كارابي حذف از سینتیک درجه یک پیروی کرد. با افزایش غلظت اولیه رنگ اسید رد ۱۴، از ۲۰ mg L^{-۱} به ۱۰۰، ضریب ثابت سینتیکی درجه یک، از ۱۰۰٬۱۴۶ min ۱/۱۴۶ به ۰/۱۴۶، کاهش و مقدار انرژی مصر في از ۳/۹۴ kWh m^{-۳} به ۱۲۰ افزايش يافت. همچنين ضريب همستگی (R^۲) از ۸۹۶۲۸ به ۰/۹۸۵۸ کاهش یافت. کارایی حذف رنگ با افزایش غلظت اولیه هیدروژن پراکسید از mM ۲ تا ۲۵، افزایش و سپس کاهش یافت. استفاده از گازهای گوناگون و انواع آنيونها، فعاليت فتوكاتاليستي بالاتري را براي حذف رنگ اسید رد ۱۴ نسبت به شرایط محیطی نشان میدهد. به طور کلی كارایی حذف رنگ برابر با سیكل اول بعد از زمان تماس ۶۰ دقیقه بعد از سیکل هشتم مشاهده شد. در مجموع نتایج حاصل از انجام

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

مجله تحقیقات سلامت در جامعه، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی مازندران، پاییز ۱۴۰۳، دوره ۱۰، شماره ۳، ۱۸–۱

آزمایش ها مشخص ساخت که می توان 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

نويسندگان اعلام مي کنند هيچ گونه تضاد منافعي وجود ندارد.

References

- Kardeş M, Yılmaz H, Öztürk K. Pure and ceriumdoped 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.
- 4. Moradi R, Mahanpoor K. Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 from Aqueous Solutions

degradation. React Chem Eng 2022; 7(3): 750-7.

- 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 $BaFe_{12}O_{19}/TiO_2$. Journal of Color Science and Technology 2019; 13(1): 75-87(Persian).
- 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 TiO_2/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 decolouration 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. IInd 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.
- Rao GN, Yao Y, Chen J. Superparamagnetic behavior of antiferromagnetic CuO nanoparticles. IEEE Trans Magn 2005; 41(10): 3409-11.
- 29. Kasiri MB, Aleboyeh H, Aleboyeh 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/ H_2O dispersions. J Photochem Photobiol A Chem 2003; 159(3): 289-300.
- 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 $M_x O_y/ZnTi$ –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.