

Journal of Water and Wastewater, Vol. 31, No.4, pp: 114-126

Removal of Methylene Blue Pollutant from Wastewater Using ZnFe_2O_4 -ZnO-Perlite Nanocomposite in Batch Reactor

R. Bayat¹, P. Derakhshi², R. Rahimi³, A. A. Safekordi⁴, M. Rabbani⁵

1. PhD, Dept. of Applied Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
2. Assist. Prof., Faculty of Chemistry, Islamic Azad University Tehran North Branch, Hakimieh, Tehran, Iran
(Corresponding Author) rahimi_rah@iust.ac.ir
3. Prof., Dept. of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, Iran
4. Prof., Dept. of Chemistry, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran
5. Assist. Prof., Dept. of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Narmak, Tehran, Iran

(Received June 1, 2019 Accepted Jan. 22, 2020)

To cite this article:

Bayat, R., Derakhshi, P., Rahimi, R., Safekordi, A. A., Rabbani, M. 2020. "Removal of methylene blue pollutant from wastewater using ZnFe_2O_4 -ZnO-Perlite nanocomposite in batch reactor" Journal of Water and Wastewater, 31(4), 114-126. Doi: 10.22093/wwj.2020.188320.2878. (In Persian)

Abstract

Methylene blue is the most common colored material that is used to stain cotton, wool and silk; it has a high global consumption, and is found in high-tech textile wastewater. In this study, the photocatalysis degradation reaction of methylene blue (MB) in polluted water was performed using a ZnFe_2O_4 -ZnO-perlite nanocomposite in suspension condition under UV and visible LED illumination in a batch photoreactor. To prepare ZnFe_2O_4 -ZnO-perlite nanocomposite, first, ZnFe_2O_4 nanospheres were synthesized by hydrothermal route, ZnO nanoparticles were prepared via sol-gel method in media containing perlite and ZnFe_2O_4 . To detect prepared nanocomposite, scanning electron microscopy (SEM) images, Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and X-ray powder diffraction (XRD) pattern were used. Effects of operating factors on photocatalyst degradation such as catalyst amount, powers of UV and visible LED lamps, radiation duration and reaction temperature were investigated. The highest efficiency was obtained under optimal conditions (3 g/L photocatalyst amount, UV power and LED power of 20 watts, the radiation time of 120 minutes and temperature of 35 °C). The kinetic reaction was investigated in optimal conditions and the results showed that its kinetics was first order and the results were acceptable in these studies. Based on these results, a method for photocatalytic degradation was obtained using a ZnFe_2O_4 -ZnO-perlite nanocomposite, which can be used to expand it into industrial form, for wastewater treatment in industry.

Keywords: Nanocomposite, Methylene Blue, Batch Reactor.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۴، صفحه: ۱۱۴-۱۲۶

حذف آلاینده متیلن بلو از پساب با استفاده از نانو کامپوزیت ZnFe_2O_4 - ZnO -perlite در راکتور ناپیوسته (Batch)

راحله بیات^۱، پیروز درخشی^۲، رحمت اله رحیمی^۳، علی اکبر سیف کردی^۴، محبوبه ربانی^۵

۱- گروه شیمی کاربردی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۲- استادیار، دانشکده شیمی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران شمال، تهران، ایران

۳- استاد، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده شیمی، تهران، ایران

(نویسنده مسئول) rahimi_rah@iust.ac.ir

۴- استاد گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران

۵- استادیار، دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

پذیرش ۹۸/۱۱/۲

(دریافت ۹۸/۳/۱۱)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

بیات، ر.، درخشی، پ.، رحیمی، ر.، سیف کردی، ع.، ربانی، م. ۱۳۹۹، "حذف آلاینده متیلن بلو از پساب با استفاده از نانو کامپوزیت ZnFe_2O_4 - ZnO -perlite

در راکتور ناپیوسته (Batch)" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۴)، ۱۱۴-۱۲۶. Doi: 10.22093/wwj.2020.188320.2878

چکیده

متیلن بلو رایج‌ترین ماده رنگی در جهان برای رنگ‌آمیزی پنبه، پشم و ابریشم با مصرف زیاد است که در پساب صنایع نساجی به مقدار زیاد یافت می‌شود. در این پژوهش واکنش تجزیه فوتوکاتالیزگری متیلن بلو در پساب با استفاده از نانو کامپوزیت ZnFe_2O_4 - ZnO -perlite در حالت سوسپانسیون و تابش نورهای فرابنفش و مرئی LED در فوتوراکتور ناپیوسته انجام شد. برای تهیه نانو کامپوزیت ZnFe_2O_4 - ZnO -perlite، ابتدا ترکیب نانوکروی های ZnFe_2O_4 با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شد. در ادامه، نانوذرات اکسید روی در محیط حاوی پرلیت و ZnFe_2O_4 با روش سل-ژل سنتز شد. برای شناسایی نانو کامپوزیت تهیه شده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیفسنجی تبدیل فوری-زیر قرمز و همچنین الگوی پراش پرتو ایکس استفاده شد. تأثیر عوامل عملیاتی در تجزیه فوتوکاتالیزگری نظیر مقدار کاتالیزگر، توان لامپ‌های UV و مرئی LED، مدت زمان تابش و دمای واکنش بررسی شد و بیشترین کارایی در شرایط بهینه با مقدار نانو فوتوکاتالیزگر ۳ گرم در لیتر، توان لامپ‌های فرابنفش و مرئی LED ۲۰ وات، مدت زمان تابش ۱۲۰ دقیقه و دمای ۳۵ درجه سلسیوس مشاهده شد. واکنش از نظر سینتیکی در شرایط بهینه بررسی شد و نتایج نشان داد که سینتیک آن شبه مرتبه اول بود و نتایج قابل قبولی در این بررسی‌ها به دست آمد. بر اساس این نتایج روشی برای تجزیه فوتوکاتالیزگری با استفاده از نانو کامپوزیت ZnFe_2O_4 - ZnO -perlite به دست آمد که می‌توان با گسترش آن به شکل صنعتی، برای تجزیه پساب‌های رنگی در صنایع استفاده نمود.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت، متیلن بلو، راکتور ناپیوسته (Batch)

۱- مقدمه

که بخش اصلی آن‌ها باقیمانده رنگ‌ها هستند، نیز تولید می‌شوند. از بین همه انواع مواد رنگی، رنگ‌های آزو^{۹۸} وسیع‌ترین کاربرد را به دلیل تنوع در ساختمان شیمیایی و تولید آسان دارند. رنگ‌های

صنایع مختلف نساجی، چرم، پارچه، رنگ‌سازی، کاغذ و نیز پساب‌های خانگی منابع مهم آلودگی‌های محیطی هستند و در بیشتر کشورها پساب این صنایع بدون تصفیه در سیستم‌های آب‌های طبیعی تخلیه می‌شوند. در صنایع رنگرزی مقدار قابل توجهی پساب

⁹⁸ Azo



هیدروژن پراکسید، در مجاورت کاتالیزگر مناسب و در مقابل تابش همزمان پرتو UV و LED انجام می‌شود (Tian et al., 2012, Hoshiyama et al., 2016, Raza et al., 2016, Behnajady et al., 2006)

در سال‌های اخیر استفاده از خاک‌های معدنی نظیر پرلیت^۲، بنتونیت^۳ و کلینوپتیلولیت^۴ به‌عنوان جاذب برای حذف آلاینده‌های رنگی از پساب‌ها به‌طور وسیعی استفاده شده است (Kong et al., 2011, Srinivasan et al., 2006)

از سویی خاصیت رنگ‌بری برخی از فریت‌های مغناطیسی نظیر ZnO ، $CuFe_2O_4$ ، $MnFe_2O_4$ و $ZnFe_2O_4$ توسط سایر پژوهشگران مطالعه و بررسی شده است (Zhang et al., 2008, Hosseini et al., 2007, Wang et al., 2015, Tseng et al., 2006, Jafarzadeh et al., 2011, Khani and Sohrabi, 2012, Saucedo-Lucero and Arriaga, 2013, Khani and Pezeshki, 2016, Wu and Qu, 2005, Zhang et al., 2007, Mittal et al., 2009, Li et al., 2011, Jia et al., 2011, et al., 2009, Wang Yang et al., 2004, Taguchi, 1987, Taguchi et al., 2000, Roy, 2001, Chen et al., 2017, Masunga et al., 2019, Zhan et al., 2018, Zhu et al., 2019)

هدف از این پژوهش، بررسی رنگ‌بری پساب حاوی ماده رنگ‌زای متیلن بلو^۵ (شکل ۱) در مجاورت نانوکامپوزیت $ZnFe_2O_4$ - ZnO -perlite با استفاده از همزمان پرتو UV و LED و بررسی اثر عواملی مانند تأثیر غلظت نانوکامپوزیت، توان لامپ‌های UV و مرئی LED، مدت زمان تابش و دمای واکنش بود. در بین پارامترهای عملیاتی، غلظت کاتالیزگر تأثیر بیشتری در تجزیه آلاینده فوق دارد و در این پژوهش مورد بحث و بررسی قرار گرفته است. ترکیب مورد نظر برای اولین بار سنتز شد و طراحی واکنش هم صورت گرفت.

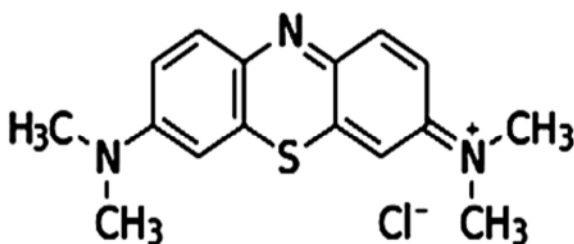


Fig. 1. Chemical structure of Methylene blue dye

شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگ متیلن بلو

² Perlite

³ Bentonite

⁴ Clinoptilolite

⁵ Methylene Blue (MB)

آزو برای رنگی نمودن پلی‌آمیدها، پلی‌استرها، آکریلیک‌ها، پلی‌اولفین‌ها و الیاف سلولز و نیز برای رنگی نمودن روغن جلا، پلاستیک‌ها، جوهر چاپگر، لاستیک و لوازم آرایشی کاربرد دارند. بنابراین به‌دلیل تنوع کاربرد این رنگ‌ها، وجود این ترکیبات در آلودگی پساب صنایع و محیط قابل انتظار است (Prado et al., 2008, Borker and Salker, 2006, Mahmoudi et al., 2007, Konstantinou and Albanis, 2004)

به‌علاوه، امروزه تصفیه پساب‌های صنعتی نیز یک موضوع قابل توجه محیط‌زیستی به شمار می‌رود و بر طبق آمار حدود ۱۵ درصد از رنگ‌های تولید جهان در صنایع نساجی به مصرف می‌رسد. پساب‌هایی که در مراحل مختلف رنگرزی تولید می‌شوند شامل ترکیبات رنگی واکنش نداده، معرف‌های پراکنده کننده، سورفکتانت‌ها، نمک و ترکیبات آلی که در رنگرزی شسته می‌شوند، می‌باشد. چند دلیل وجود دارد که رنگ‌ها باعث بروز مشکلاتی در آب‌ها می‌شوند:

الف) با توجه به غلظت و زمان تأثیر رنگ، رنگ‌ها می‌توانند اثرات حاد و مزمن روی ارگانیسم‌هایی که در معرض آن‌ها قرار می‌گیرند، داشته باشند.

ب) تمام مواد رنگی قابل رویت با توجه به رنگ و ضریب خاموشی، بر روی شفافیت آب تأثیر می‌گذارند. وارد نمودن غلظت بسیار کم پساب در رودخانه‌ها باعث غیرعادی شدن رنگ سطح آب می‌شود.

ج) صرف‌نظر از مسئله زیبایی، رنگ‌ها نور خورشید ورودی به آب را جذب و یا منعکس می‌کنند که این، با رشد باکتری‌ها و نیز تجزیه بیولوژیکی در آب‌ها و زنجیره غذایی تداخل می‌یابد.

فرایند تجزیه فوتوکاتالیزگری از فناوری‌های رو به رشد است و اهمیت زیادی در زمینه تصفیه پساب‌ها پیدا کرده است. به‌خصوص برای تصفیه پساب‌های شامل مقدار کم مواد آلی مقاوم در مقابل تجزیه شیمیایی و بیولوژیکی، این روش، کاربرد ویژه‌ای دارد، به‌طوری که مهمترین روش تصفیه در مورد آلاینده‌های آلی در پساب‌ها، روش اکسیداسیون با کمک کاتالیزگر در حضور تابش همزمان پرتو فرابنفش^۱ و LED می‌باشد. در این روش، اکسیداسیون ترکیبات آلی در پساب به‌وسیله اکسیژن محلول (یا دمیده شده) و یا در حضور واکنشگرهای اکسید کننده دیگر مانند

¹ Ultra Violet (UV)



۲- مواد و روش‌ها

متیلن بلو ساخت شرکت مرک^۱ بدون خالص‌سازی با درصد خلوص بیش از ۸۲ درصد استفاده شد. سایر مواد مورد استفاده با درصد خلوص آزمایشگاهی از شرکت مرک تهیه شدند.

دستگاه‌های استفاده شده در این پژوهش شامل: دستگاه XRD^۲ مدل Bruker AXS D8 advance، دستگاه SEM^۳ مدل AIS2100 (Seron Technology)، دستگاه اسپکتروفتومتر^۴ UV-VIS مدل Shimadzu UV-1700 و دستگاه FT-IR^۵ مدل Shimadzu FTIR-8400S بودند.

۲-۱- سنتز فریت روی

برای سنتز فریت روی، ابتدا ۱/۰۹۲ گرم کلرید آهن (III) (FeCl_3) به همراه ۰/۲۷۲ گرم کلرید روی (ZnCl_2) به ظرف بشر حاوی ۷۰ میلی لیتر اتیلن گلیکول، اضافه شد. اتیلن گلیکول ماده‌ای بی‌رنگ است. اما پس از اضافه نمودن کلرید آهن، که نارنجی رنگ است، رنگ محلول نیز به نارنجی تغییر پیدا نمود. از طرفی، ترکیب کلرید روی نیز به سختی در محلول اتیلن گلیکول حل می‌شود. برای رفع این مشکل از یک همزن مکانیکی برای ترکیب مواد فوق استفاده شد و محلول مورد نظر با سرعت ۷۰ rpm، همزده شد. فرایند همزدن تا رسیدن به یک محلول شفاف نارنجی رنگ ادامه پیدا کرد. در این مرحله، بدون این که همزدن محلول متوقف شود، مقدار ۲/۳۱۲ گرم استات آمونیوم به محلول فوق اضافه شد. هدف از اضافه نمودن این ماده رسیدن به مورفولوژی کروی بود. در واقع استات آمونیوم نقش تعیین کننده مورفولوژی را بر عهده دارد (Yan et al., 2008, Kadam et al., 2016).

با اضافه کردن استات آمونیوم، رنگ محلول ابتدا به قهوه‌ای تیره تغییر پیدا کرد. پس از گذشت حدود ۵ دقیقه محلول مورد نظر به کف تبدیل شد. رنگ کف تولید شده نیز نارنجی بود. فرایند همزدن به مدت ۲۰ دقیقه ادامه پیدا کرد تا یک سول نسبتاً غلیظ به دست آمد. این محلول به مدت ۵ دقیقه تحت امواج سونیکیت قرار گرفت. پس از انجام این فرایند، یک محلول نارنجی پررنگ در در قسمت زیرین و یک محلول نارنجی رنگ کف مانند نیز در قسمت

بالایی باقی ماند. در انتها محتویات ظرف درون یک اتوکلاو ۱۰۰ میلی لیتری ریخته شد. این اتوکلاو در دمای ۲۱۵ درجه سلسیوس و به مدت ۲۴ ساعت درون آن قرار گرفت. پس از گذشت این مدت یک ماده دو فازی درون اتوکلاو تشکیل شد که شامل یک رسوب سیاه رنگ و یک محلول نارنجی پررنگ بود. با استفاده از آهنربا رسوب سیاه رنگ مغناطیسی از محلول جدا شد. رسوب مذکور چندین مرتبه به وسیله اتانول و آب مقطر شستشو داده شد. سپس، رسوب سیاه رنگ در دمای ۸۰ درجه سلسیوس و مدت زمان ۶ ساعت درون آن و سپس در همان دما و به مدت ۲۴ ساعت درون آن خلا، قرار گرفت. هدف از قرار دادن درون آن خلا، خارج کردن اندک اتیلن گلیکولی که احتمال داشت درون حفره‌های ماده نانوحفره روی فریت باقی مانده باشد، بود. در پایان فرایندهای فوق، رسوبی که به دست آمد همان ماده نانوحفره فریت روی بود.

۲-۲- سنتز اکسید روی

برای سنتز نانوذرات اکسید روی به صورت خالص، مقدار ۰/۸ گرم استات روی درون ظرف بشر حاوی ۸۰ میلی لیتر آب دیونیزه اضافه و حل شد. در ادامه، آمونیاک به صورت قطره قطره به محلول تحت امواج اولتراسونیک اضافه شد تا زمانی که pH محلول به ۹ رسید. از زمانی که اضافه کردن آمونیاک به محلول آغاز شد، به تدریج دانه‌های کلوئید مانند سفید رنگی درون محلول ظاهر شد و زمانی که pH به ۹ رسید غلظت این دانه‌های کلوئیدی به حداکثر خود رسید. در واقع این دانه‌های کلوئیدی سفید رنگ همان ذرات اکسید روی هستند. پس از رسیدن pH محلول به ۹ اضافه نمودن آمونیاک به محلول متوقف شد و به محلول فوق مدتی زمان داده شد تا ذرات اکسید روی درون آن، ته‌نشین شوند. در ادامه محلول قسمت بالایی را سرریز کرده و دور ریخته شد و رسوب باقیمانده، چندین بار با آب دیونیزه شستشو داده شد. سپس، ترکیب مذکور به درون آن منتقل شد و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۶ ساعت قرار داده شد تا خشک شود.

۲-۳- تثبیت ZnO و ZnFe_2O_4 بر بستر پرلیت

برای تثبیت ZnO و ZnFe_2O_4 بر بستر پرلیت، در ابتدا ۱/۶ گرم از ماده فریت روی سنتز شده و پرلیت، به ظرف محتوی ۱۰۰

¹ Merck

² X-Ray Diffraction (XRD)

³ Scanning Election Microscop (SEM)

⁴ Spectrophotometer

⁵ Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)



- (1) Batch reactor
- (2) UV/LED lamp
- (3) Air pump
- (4) Water pump
- (5) Thermo bath
- (6) Heat & Stirrer
- (7) Exchange
- (8) Sampling system
- (9) Electronic supply
- (10) Water gasket
- (11) Magnet

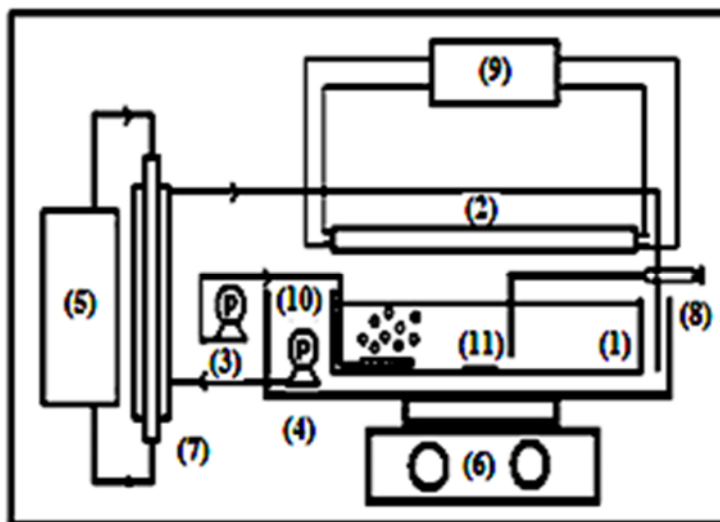


Fig. 2. Scheme of used photoreactor

شکل ۲- شمای فوتوراکتور مورد استفاده

۲-۴- روش کار فوتوکاتالیزگری

فوتوراکتور مورد استفاده از نوع ناپیوسته^۱ بود. ۴ لامپ UV و ۴ لامپ LED، هر کدام با توان‌های ۱۰، ۱۵، ۵ و ۲۰ وات استفاده شد. یک جریان برگشتی از پایین راکتور به سمت بالا برای همزدن محتویات راکتور و برقراری تابش برای همه ذرات برقرار شد (Mahmoodi and Arami, 2006). جریان بعد از خارج شدن از قسمت بالای راکتور وارد ظرف مبدأ شد. ابتدا محلول توسط یک پمپ سیرکوله با دبی ۱/۲۵ لیتر در دقیقه از این ظرف مبدأ به طرف راکتور انتقال یافت. در مسیر ظرف و راکتور یک مبرد قرار داده شد. حجم راکتور مورد استفاده با در نظر گرفتن محتویات اتصالات به آن حدود ۱۰۰۰ میلی‌لیتر بود. نمونه‌گیری از جریان خروجی راکتور صورت گرفت تا تغییری در عملکرد محلول تا آخرین لحظه به وجود نیاید، به این معنی که شرایط تمام نمونه‌گیری‌ها نیز یکسان بود. تمام محلول در معرض تابش همزمان پرتو فرابنفش و مرئی قرار گرفت بدون اینکه فضای مرده‌ای به وجود آید. هنگام استفاده از نانوکامپوزیت به علت جریان و چرخش ذرات جامد آن به طور معلق در فضای راکتور باقی ماندند. برای رسیدن به این هدف علاوه بر جریان چرخش از یک همزن مغناطیسی که در قسمت زیرین ظرف حاوی محلول برگشتی قرار داشت استفاده شد. شکل ۲ سیستم فوتوراکتور مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد.

میلی‌لیتر آب دیونیزه اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت تا به خوبی در محلول پراکنده شوند. در ادامه ۷۸/۰ گرم استات روی به این مخلوط اضافه شد و ۲۰ دقیقه دیگر تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت. سپس آمونیاک به صورت قطره قطره در حین انجام فرایند سونیکیت به این محلول اضافه شد تا pH آن به ۹ برسد.

در ادامه، محتویات ظرف واکنش درون یک بالن ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. بالن فوق‌الذکر در دمای ۱۲۰ درجه سلسیوس و به مدت ۳ ساعت تحت شرایط رفلکس قرار گرفت. پس از گذشت این مدت، محلول سل مانندی حاصل شد. از آنجایی که ذرات به دست آمده مغناطیسی هستند به کمک آهنربا ذرات در کف ظرف رسوب داده شد. سپس، رسوب مورد نظر چندین مرتبه توسط آب شست‌وشو داده شد تا ذرات اکسید روی که بر روی بستر ننشسته‌اند شسته شده و خارج شوند.

در انتها رسوب به دست آمده در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۴ ساعت درون آون قرار گرفت تا خشک شود. در مرحله پایانی نیز رسوب مورد نظر در دمای ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۸ ساعت درون آون خلأ قرار گرفت.

برای مقایسه، نانوکامپوزیت‌های ZnO- و ZnFe₂O₄-perlite نیز سنتز شدند. برای شناسایی ترکیبات تهیه شده از دستگاه‌های SEM، FT-IR و XRD استفاده شد.

¹ Batch



شده است. پیک‌های ظاهر شده در الگوی XRD نمونه ZnFe_2O_4 -perlite را می‌توان در واقع مجموع پیک‌های ظاهر شده در طیف‌های XRD نمونه‌های فریت روی خالص و اکسید روی خالص عنوان کرد، با این تفاوت که شدت پیک‌های مربوطه در طیف XRD نمونه کامپوزیت کاهش پیدا کرده است. دلیل این امر آن است که پرلیت در نانوکامپوزیت حضور دارد.

طیف FT-IR نمونه‌های پرلیت خالص و نانوکامپوزیت ZnFe_2O_4 -perlite در شکل ۳-b نشان داده شده است. پیک ظاهر شده در ناحیه 1069 cm^{-1} مربوط به گروه Si-O است که مشخصه پرلیت است. همان‌گونه که در شکل مشخص است، پیک‌های این نمونه شباهت زیادی با پیک‌های نمونه پرلیت خالص دارد و تفاوت عمده آن شدت پیکی است که در ناحیه 575 cm^{-1} افزایش یافته است. این امر می‌تواند به این دلیل باشد که در نمونه نانوکامپوزیت علاوه بر اکسیدهای فلزی در پرلیت طبیعی خالص، فریت روی و اکسید روی هم وجود دارد. در نتیجه مقدار ماده اکسید فلزی بیشتر می‌باشد.

بنابراین شدت پیک مربوط به پیوند ارتعاشی فلز-اکسید بیشتر خواهد بود. پیک‌های ضعیفی هم در $1627/81\text{ cm}^{-1}$ و $1417/58\text{ cm}^{-1}$ مشاهده شد که مربوط به پیوند کششی نامتقارن COO^- است. مشاهده این پیک‌ها نشانگر آن است که بخشی از ترکیب آمونیوم استات وارد واکنش نشده و گروه کربوکسیلیک آن در طیف FT-IR ظاهر شده است. همچنین وجود پیک پهن و ضعیف در حدود 4500 cm^{-1} حضور پیوند ارتعاشی کششی O-H را اثبات می‌کند. این امر بیانگر آن است که مقدار جزئی آب در ساختار نمونه جذب شده است.

در این پژوهش، تأثیر عوامل مختلف بر فرایند رنگبری MB شامل دما (20°C ، 25°C ، 30°C و 35°C درجه سلسیوس)، غلظت نانوکامپوزیت (1 g/L ، 3 g/L و 4 g/L در لیتر) و زمان پرتودهی (30 min ، 60 min ، 90 min و 120 min دقیقه) و توان پرتودهی لامپ‌های UV و مرئی LED بررسی شد و حجم پساب مورد استفاده در کلیه آزمایشات 1000 mL میلی‌لیتر در نظر گرفته شد.

در جدول ۱ خلاصه مراحل آزمایش‌های بررسی عوامل مؤثر در تجزیه فوتوکاتالیزگری رنگ MB نشان داده شده است (Khani, 2012) and Sohlabi, 2012) با تکیه بر روش طراحی آزمایش تست‌های پیشنهادی در هر مرحله انجام پذیرفت و پس از ۵ مرحله تکرارپذیری در مدت زمان 120 min دقیقه شرایط آزمایش مطابق جدول ۱ بهینه و میزان تبدیل و رنگبری شدن بررسی شد.

سپس آزمایش پیشنهادی طبق روش فوق در شرایط بهینه انجام و مقدار درصد تبدیل از معادله زیر محاسبه شد

$$X = (C_0 - C) / C_0 \quad (1)$$

که در آن

C و C_0 به ترتیب غلظت ماده رنگزا در لحظات $t = 0$ و $t = 120$ دقیقه هستند. در ادامه خاصیت بازیابی فوتوکاتالیزگر $\text{Zn-Fe}_2\text{O}_4$ -perlite نیز بررسی شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی نانوکامپوزیت

الگوهای XRD نمونه‌های اکسید روی خالص، فریت روی خالص و نانوکامپوزیت ZnFe_2O_4 -perlite در شکل ۳-a نشان داده

جدول ۱- شمای واکنش‌ها در فرایند LED/UV/ ZnFe_2O_4 -perlite

Table 1. Scheme of reactions in LED/UV/ ZnFe_2O_4 -perlite process

$\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO-Perlite} + h\nu \rightarrow \text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO} (e_{CB}^- + h_{VB}^+)$	(1) Consistence of hole and electron by photon absorbance
$h_{VB}^+ + \text{H}_2\text{O}_{(aq)} \rightarrow \text{H}^+ + \cdot\text{OH}_{(aq)}$	(2) Oxidation of water by hole
$h_{VB}^+ + \text{OH}^-_{(aq)} \rightarrow \cdot\text{OH}_{(aq)}$	(3) Oxidation of hydroxyl ion by hole
$e_{CB}^- + \text{O}_2(aq) \rightarrow \cdot\text{O}_2^-(aq)$	(4) Reduction of absorbed oxygen by electron of conduction band
$\cdot\text{O}_2^-(aq) + \text{dye} \rightarrow \text{dye-OO}^\cdot$	(5) Reduction of produced oxy radicals and dye
$h_{VB}^+ + \text{dye} \rightarrow \text{dye}^{*+} \rightarrow \text{oxidation of the dye}$	(6) Reaction of dye and hole
$\cdot\text{O}_2^-(aq) + \text{HO}^\cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2(ads) + \text{O}_2(ads)$	(7) Reaction of produced radicals
$\cdot\text{OH}_{(ads)} + \text{dye} \rightarrow \text{degradation of the dye}$	(8) Reaction of hydroxyls and dye



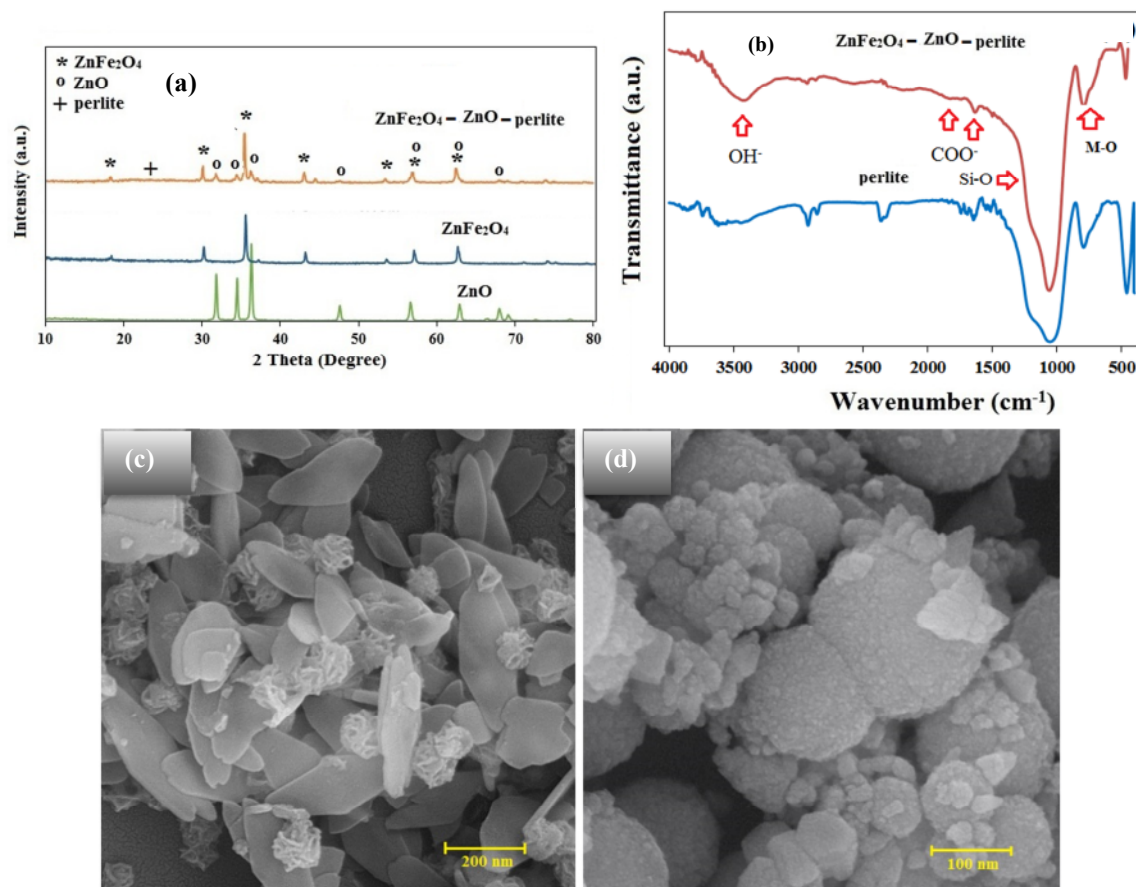


Fig. 3. a) XRD patterns and b) FT-IR spectra of prepared samples c) SEM image of ZnFe₂O₄-perlite nanocatalyst and d) SEM image of ZnFe₂O₄-ZnO-perlite nanocatalyst

شکل ۳- (a) الگوی XRD، (b) طیف FT-IR و (c, d) تصاویر SEM ترکیبات سنتز شده (c) ZnFe₂O₄-perlite و (d) ZnFe₂O₄-ZnO-perlite

اکسایش اطلاق می‌شود که در طی آن، رادیکال‌های آزاد ایجاد شده تحت تابش همزمان پرتو UV و LED، باعث اکسایش ماده آلی می‌شود و مهمترین رادیکال آزاد ایجاد شده در این فرایند در محیط آبی، رادیکال هیدروکسیل است. این حد واسط رادیکالی، در مرحله بعد توسط اکسیژن مولکولی محلول به دام می‌افتد و سپس با ایجاد رادیکال‌های پراکسید و هیدروکسید باعث پیشرفت و کامل شدن فرایند تجزیه می‌شوند. آلاینده‌های آلی در نهایت به مواد ساده‌ای مانند آب، دی اکسید کربن، نیتروژن و اسیدهای معدنی تجزیه می‌شوند.

در شکل ۴ طیف UV-Vis مربوط به ماده رنگزای MB پس از ۱۲۰ دقیقه نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود بیشترین طول موج در ۶۶۴ نانومتر است و رنگبری کامل ماده رنگزا پس از ۱۲۰ دقیقه انجام می‌شود.

تصاویر SEM نانوکامپوزیت‌های ZnFe₂O₄-perlite و ZnFe₂O₄-ZnO-perlite به ترتیب در شکل‌های ۳-۳ و ۳-۴ نشان می‌دهد که زمانی که تنها فریت روی بر روی پرلیت می‌نشیند مورفولوژی کروی حفره‌دار دارد، اما زمانی که اکسید روی بر بستر این نانوکامپوزیت تشکیل می‌شود، به صورت نانوذره تشکیل شده و روی سطح نانگوی‌های فریت و صفحات پرلیت را می‌پوشاند. حفظ مورفولوژی کروی نشان می‌دهد که در واقع یک لایه ZnO به صورت یکنواخت بر روی ذرات کروی تثبیت شده است. همچنین به دلیل استفاده از امواج اولتراسونیک پرلیت دارای ساختار کوچکتری شده است.

۳-۲- بررسی فرایند تخریب فتوکاتالیزگری

به طور کلی فرایندهای اکسایش پیشرفته^۱ به واکنش‌های تجزیه و

¹ Advanced Oxidation Process (AOP)



می‌دهد که با افزایش غلظت کاتالیزگر به ۴ گرم در لیتر، سرعت واکنش کاهش یافته است. علت کاهش فعالیت فوتوکاتالیزگری در غلظت‌های بیشتر از ۳ گرم در لیتر، آن است که با افزایش مقدار فوتوکاتالیزگر پدیده پخش نور در اثر برخورد پرتوهای نور با ذرات کاتالیزگر پخش شده در محلول اتفاق افتاده است و تعدادی از فوتون‌های نور، انرژی خود را از دست داده است و به این ترتیب میزان واکنش‌های فوتوکاتالیزگری کاهش می‌یابد. بنابراین در ادامه فرایند، مقدار ۳ گرم در لیتر فوتوکاتالیزگر استفاده شد.

۲-۲-۳- بررسی تأثیر دما در فرایند تجزیه فوتوکاتالیزگری

شکل ۶، تأثیر دما در تجزیه فوتوکاتالیزگری رنگ را نشان می‌دهد. افزایش دما از ۲۰ تا ۳۵ درجه سلسیوس مشخص می‌کند که درصد تبدیل رنگ با افزایش دما افزایش می‌یابد. علت آن را می‌توان تأمین انرژی اکتیواسیون واکنش دانست. لازم به ذکر است دلیل اینکه دمای بیشتر از ۳۵ درجه سلسیوس انتخاب نشد این بود که در دماهای بالاتر احتمال تبخیر محلول افزایش می‌یابد و باعث تغییر غلظت رنگ بر اثر تبخیر حلال می‌شود.

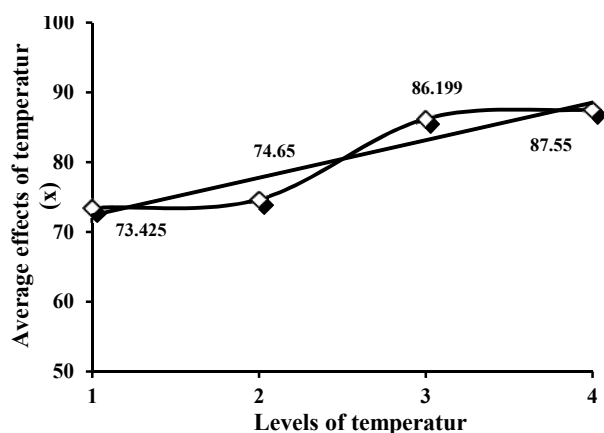


Fig. 6. Temperature effect on photocatalytic degradation of MB dye (Temperature was 10, 15, 30 and 35 °C)

شکل ۶- بررسی اثر دما بر روی تجزیه فوتوکاتالیزگری رنگ MB در شرایط میزان دما ۲۰، ۲۵، ۳۰ و ۳۵ درجه سلسیوس

۳-۲-۳- بررسی تأثیر زمان در فرایند تجزیه فوتوکاتالیزگری

شکل ۷، نتایج به دست آمده مربوط به تأثیر زمان در تجزیه رنگ را نشان می‌دهد. افزایش زمان تا ۱۲۰ دقیقه مشخص کرد که درصد تبدیل رنگ با افزایش زمان افزایش می‌یابد.

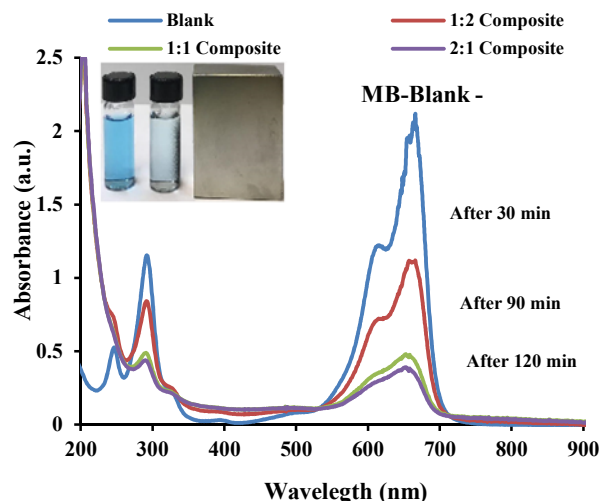


Fig. 4. UV-Vis. spectra of MB in optimum conditions (temperature= 35 °C, initial concentration= 20 ppm, photocatalyst amount= 3 g/L, P_{LED} and UV= 20 W, Time= 0-120 min)

شکل ۴- طیف‌های UV-Vis. رنگ متیلن بلو در شرایط بهینه (دمای ۳۵ درجه سلسیوس، غلظت اولیه رنگ معادل ۲۰ ppm، مقدار فوتوکاتالیزگر ۳ گرم در لیتر و توان لامپ‌های UV و LED به صورت هم‌زمان هر کدام ۲۰ وات و در زمان‌های بین $t=0$ تا $t=120$ دقیقه)

۱-۲-۳- بررسی تأثیر مقدار نانوکامپوزیت در تجزیه فوتوکاتالیزگری

در این مرحله تأثیر مقدار مختلف نانو فوتوکاتالیزگر بین ۱ تا ۴ گرم در لیتر بر محلول رنگ، آزمایش شد. در شکل ۵ نتایج نشان

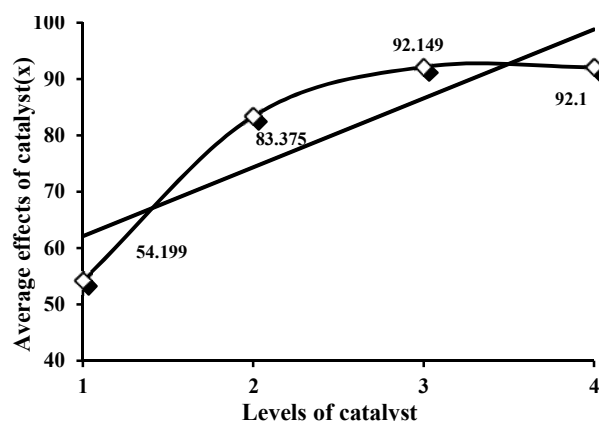


Fig. 5. Effect of nanocomposite amount on photocatalytic degradation of MB dye (nanocomposite amounts were 1, 2, 3 and 4 g/L)

شکل ۵- بررسی تأثیر مقدار نانوکامپوزیت در تجزیه فوتوکاتالیزگری رنگ MB در شرایط میزان نانوکامپوزیت به ترتیب ۱، ۲، ۳ و ۴ گرم در لیتر



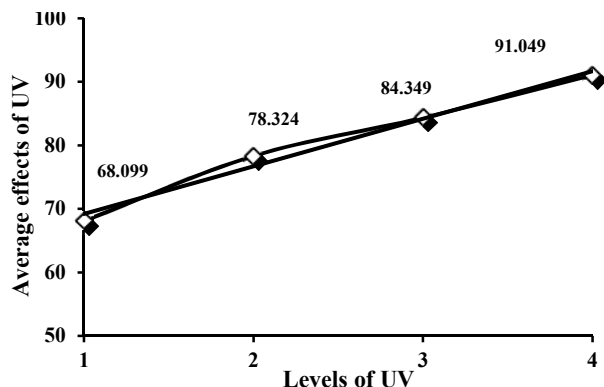


Fig. 9. UV lamp effect on photocatalytic degradation of MB dye (Power was 5, 100, 15 and 20 W)

شکل ۹- بررسی تأثیر لامپ VU در تجزیه فوتوکاتالیزگری رنگ MB در شرایطی که میزان توان لامپ ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ وات

افزایش توان لامپ تعداد فوتوالکتردهای برانگیخته بیشتر و کارایی فوتوکاتالیزگری افزایش پیدا کرد همچنین نور لامپ توانست باعث ایجاد درصد کمی فتولیز شود.

۳-۲-۶- بررسی اثر پارامترهای مؤثر در تجزیه فوتوکاتالیزگری MB حاصل از طراحی آزمایش

پارامترهای مؤثر در تجزیه فوتوکاتالیزگری MB در شکل ۱۰ نشان داده شده است. با توجه به نمودار، مشخص شد که درصد عوامل مؤثر به ترتیب غلظت نانوکامپوزیت، توان لامپ UV، زمان، دما و توان لامپ LED هستند.

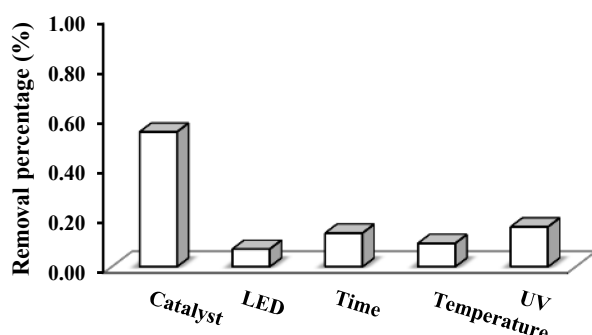


Fig. 10. Effective parameters on photocatalytic degradation of MB

شکل ۱۰- بررسی اثر پارامترهای مؤثر در تجزیه فوتوکاتالیزگری MB

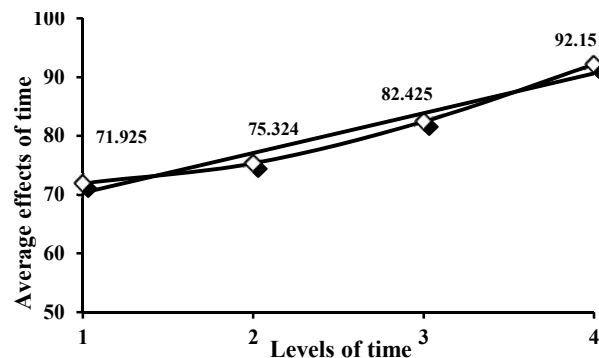


Fig. 7. Time effect on photocatalytic degradation of MB dye (Times were 30, 60, 90 and 120 min)

شکل ۷- بررسی اثر زمان بر روی تجزیه فوتوکاتالیزگری رنگ MB در شرایط زمان پرتودهی ۳۰، ۶۰، ۹۰ و ۱۲۰ دقیقه

۳-۲-۴- بررسی تأثیر لامپ LED در فرآیند تجزیه فوتوکاتالیزگری

در شکل ۸، تأثیر لامپ مرئی LED در تجزیه رنگ نشان داده شده است. با افزایش میزان توان لامپ، درصد تبدیل رنگ افزایش یافت. با افزایش توان لامپ تعداد فوتوالکتردهایی که می‌توانند در محدوده نور مرئی برانگیخته شوند بیشتر می‌شود و کارایی فوتوکاتالیزگری افزایش می‌یابد. همچنین نور لامپ می‌تواند باعث ایجاد فتولیز شود.

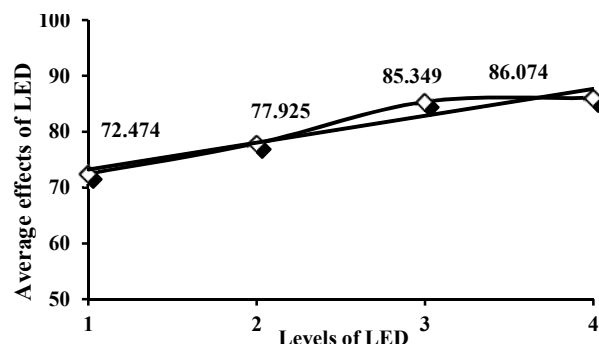


Fig. 8. LED visible lamp effect on photocatalytic degradation of MB dye (Power was 5, 100, 15 and 20 W)

شکل ۸- بررسی تأثیر لامپ مرئی LED در تجزیه فوتوکاتالیزگری رنگ MB در شرایط میزان توان لامپ ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ وات

۳-۲-۵- بررسی تأثیر لامپ UV در فرآیند تجزیه فوتوکاتالیزگری

در شکل ۹، تأثیر لامپ UV در تجزیه رنگ نشان داده شده است. با افزایش میزان توان لامپ درصد تبدیل رنگ افزایش یافت. با



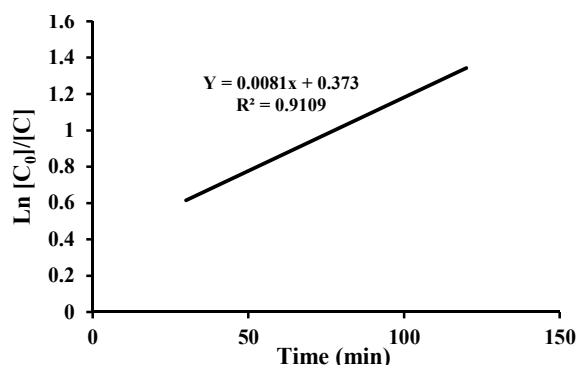


Fig. 11. Graph of $\ln[C_0]/[C]$ vs time of photocatalytic degradation of MB dye (temperature= 35°C, initial concentration= 20 ppm, photocatalyst amount= 3 g/L, $P_{LED \text{ and } UV} = 20 \text{ W}$, Time= 0-120 min)

شکل ۱۱- نمودار $\ln[C_0]/[C]$ بر حسب زمان برای تجزیه فوتوکاتالیزگری رنگ MB (در شرایط: دمای ۲۵ درجه سلسیوس، غلظت اولیه رنگ معادل ۲۰ ppm، مقدار نانوکامپوزیت ۳ گرم در لیتر، توان لامپ‌های UV و LED هر کدام ۲۰ وات و در زمان‌های بین $t=0$ تا $t=120$ دقیقه)

۷-۲-۳- بررسی سینتیک واکنش فوتوکاتالیزگری MB

باتوجه به کارهای سینتیکی قبلی که بر روی تجزیه فوتوکاتالیزگری رنگ‌ها انجام شده است، مناسب‌ترین فرض آن است که تجزیه رنگ مذکور از نوع واکنش‌های شبه مرتبه اول در نظر گرفته شود. در این صورت معادله سینتیکی واکنش به صورت زیر است

$$\ln = C_0/CK \quad (2)$$

که در آن

C_0 غلظت اولیه رنگ و C غلظت رنگ پس از گذشت زمان t از شروع تابش است. در این صورت چنانچه نمودار این معادله را بر حسب زمان t رسم نماییم، خطی به دست می‌آید که شیب این خط معادل ثابت سرعت واکنش (k) خواهد بود.

با رسم نمودار معادله ۲ بر حسب زمان این فرض به تأیید می‌رسد. شکل ۱۱ این نتایج را که تأییدی بر فرض گفته شده است را نشان می‌دهد. مکانیسم واکنش فوتوکاتالیزگری نمونه سنتز شده در شکل ۱۲ نشان داده شده است. علت تشکیل رادیکال‌های فعال

جدول ۲- خلاصه‌ای از نتایج به دست آمده برای انواع مختلفی از فوتوکاتالیزگرهایی که بر اساس نور کار می‌کنند

Table 2. Summary of the results for various visible-light-driven photocatalysts

Number	Photocatalyst	Reaction Conditions	Efficiency (%)
1	$\text{Bi}_2\text{MoO}_6/\text{BiOBr}$	40 min, 25°C, 30 mg catalyst, 30 ml pollutant	90
2	ZnO/CdO	270 min, 25°C, 25 mg catalyst, 50 ml pollutant	100
3	$\text{ZnO}/\text{Ag}_2\text{O}$	30 min, 25°C, 100 mg catalyst, 100 ml pollutant	98
4	$\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO-perlite}$	120 min, 35°C, 3 g catalyst, 1000 ml pollutant	98

جذب نور مرئی می‌شود و بنابراین کارایی فعالیت فوتوکاتالیزگری در این کامپوزیت افزایش می‌یابد. انتقال الکترون‌ها از باند هدایت فریت روی به باند هدایت اکسید روی از باز ترکیب الکترون - حفره جلوگیری می‌کند. برای مقایسه میزان بازدهی فوتوکاتالیزگر تهیه شده، میزان بازدهی به دست آمده از چند مقاله مرتبط در جدول ۲ آورده شده است. (Hu et al., 2018, Yousef et al., 2012, Kadam et al., 2016)

۳-۳- بررسی بازیابی فوتوکاتالیزگر $\text{Zn-Fe}_2\text{O}_4\text{-ZnO-perlite}$

برای بررسی خاصیت بازیابی فوتوکاتالیزگر $\text{Zn-Fe}_2\text{O}_4\text{-ZnO-perlite}$ نمونه ذکر شده چندین بار در واکنش تخریب فوتوکاتالیزگری به کار گرفته شد. فرایند به این صورت انجام شد که

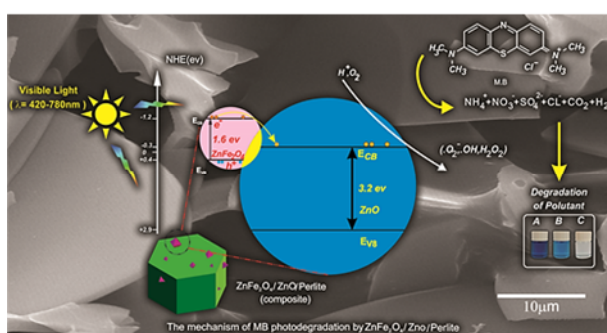


Fig. 12. Photocatalytic activity mechanism of $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO-perlite}$

شکل ۱۲- مکانیسم فعالیت فوتوکاتالیزگری $\text{ZnFe}_2\text{O}_4\text{-ZnO-perlite}$

در فرایندهای فوتوکاتالیزگری، مکانیسم الکترون - حفره است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود حضور فریت روی باعث



کوتاه‌ترین بازه زمانی، آلاینده رنگی تخریب شد. علت تشکیل رادیکال‌های فعال در فرایندهای فوتوکاتالیزگری، مکانیسم الکترون - حفره است. براساس این مکانیسم‌ها در شدت تابش‌های بیشتر، تعداد الکترون‌های انتقال یافته از باند ظرفیت به باند هدایت افزایش یافت و به این ترتیب تعداد حفرات ایجاد شده نیز افزایش پیدا کرد.

از طرف دیگر در شدت‌های تابش بیشتر، امکان برگشت الکترون از باند هدایت به باند ظرفیت نیز کاهش یافت. بنابراین هرچند میزان کل تابش در راکتور ثابت بود اما نحوه انجام تابش نیز در سرعت واکنش فوتوکاتالیزگری مؤثر بود و در مورد رنگ MB مشخص شد که وقتی جرم فوتوکاتالیزگر به کار گرفته شده بیش از یک مقدار معین در محلول افزایش یابد به علت کاهش تعداد فوتون‌هایی که به سطح کاتالیزگر می‌رسند.

همچنین انجام پدیده پخش نور، سرعت فرایند فوتوکاتالیزگری کاهش یافت. بررسی پارامترهای مؤثر در تجزیه فوتوکاتالیزگری MB نشان داد که عوامل مؤثر در تجزیه آلاینده‌های رنگی شامل جرم نانوکامپوزیت (۳ گرم در لیتر)، زمان (۱۲۰ دقیقه)، دما (۳۵ درجه سلسیوس)، توان لامپ UV (۲۰ وات) و توان لامپ مرئی LED (۲۰ وات) است.

۵- قدرتانی

به این وسیله از دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران و دانشگاه علم و صنعت ایران در انجام این پژوهش قدرتانی می‌شود. همچنین از آقایان محمد ابراهیمی و مهدی حیدری گلفزانی که در جمع‌آوری بخشی از اطلاعات همکاری نمودند، تشکر بعمل می‌آید.

References

- Behnajady, M., Modirshahla, N. & Hamzavi, R. 2006. Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 133, 226-232.
- Borker, P. & Salker, A. 2006. Photocatalytic degradation of textile azo dye over Ce1- xSnxO₂ series. *Materials Science and Engineering: B*, 133, 55-60.
- Chen, X., Wu, Z., Liu, D. & Gao, Z. 2017. Preparation of ZnO photocatalyst for the efficient and rapid photocatalytic degradation of azo dyes. *Nanoscale Research Letters*, 12, 143.

پس از پایان یک واکنش، فوتوکاتالیزگر از محلول واکنش جدا شد. در زمینه جداسازی به علت اینکه نانوکامپوزیت سنتز شده دارای خاصیت مغناطیسی است، با اعمال یک میدان مغناطیسی، به آسانی جدا می‌شود. پس از جداسازی، فوتوکاتالیزگر چندین مرتبه با آب مقطر و استون شست و شو داده شد و مجدداً در یک واکنش فوتوکاتالیزگری دیگر استفاده شد. نتایج به دست آمده نشان داد که ترکیب مورد نظر تا ۴ مرتبه می‌تواند با کارایی زیادی در واکنش تخریب فوتوکاتالیزگری شرکت کند. در شکل ۱۳ این نتایج نشان داده شده است.

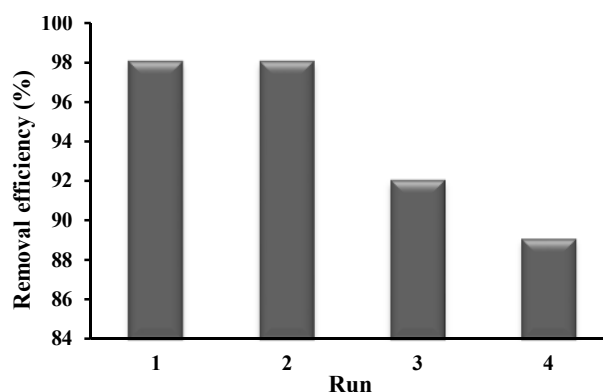


Fig. 13. Reusability graphs of ZnFe₂O₄-ZnO-perlite photocatalyst

شکل ۱۳- نمودارهای بازیابی فوتوکاتالیزگر ZnFe₂O₄-ZnO-perlite

۴- نتیجه‌گیری

نتایج آزمایشگاهی در مقایسه با سایر پژوهش‌های انجام شده نشان داد که روش انجام شده در تولید نانوکامپوزیت ZnFe₂O₄-ZnO-perlite روشی مناسب و کارآمد در تجزیه آلاینده‌های رنگی از جمله رنگ متیلن بلو است، به طوری که تحت هر کدام از نورهای مرئی LED و یا UV با استفاده از حداقل مقدار نانوکامپوزیت و



- Hoshiyama, N., Dabwan, A. H., Katsumata, H., Suzuki, T., Furukawa, M. & Kaneco, S. 2016. Enhanced photocatalytic degradation of bisphenol A in aqueous solution by Ag-doping ZnO. *Open Journal of Inorganic Non-metallic Materials*, 6, 13-17.
- Hosseini, S., Borghei, S., Vossoughi, M. & Taghavinia, N. 2007. Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 74, 53-62.
- Hu, T., Yang, Y., Dai, K., Zhang, J. & Liang, C. 2018. A novel Z-scheme Bi₂MoO₆/BiOBr photocatalyst for enhanced photocatalytic activity under visible light irradiation. *Applied Surface Science*, 456, 473-481.
- Jafarzadeh, N. K., Sharifnia, S., Hosseini, S. N. & Rahimpour, F. 2011. Statistical optimization of process conditions for photocatalytic degradation of phenol with immobilization of nano TiO₂ on perlite granules. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28, 531-538.
- Jia, Z., Ren, D., Liang, Y. & Zhu, R. 2011. A new strategy for the preparation of porous zinc ferrite nanorods with subsequently light-driven photocatalytic activity. *Materials Letters*, 65, 3116-3119.
- Kadam, A., Dhabbe, R., Gophane, A., Sathe, T. & Garadkar, K. 2016. Template free synthesis of ZnO/Ag₂O nanocomposites as a highly efficient visible active photocatalyst for detoxification of methyl orange. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 154, 24-33.
- Khani, A. & Pezeshki, B. 2016. Easy simultaneous synthesis-immobilization of nanosized CuO-ZnO on perlite as a photocatalyst for degradation of acid orange 7 from aqueous solution in the presence of visible light. *Desalination and Water Treatment*, 57, 7047-7053.
- Khani, A. & Sohrabi, M. R. 2012. Simultaneous synthesis-immobilization of nano ZnO on perlite for photocatalytic degradation of an azo dye in semi batch packed bed photoreactor. *Polish Journal of Chemical Technology*, 14, 69-76.
- Kong, L., Jiang, Z., Xiao, T., Lu, L., Jones, M. O. & Edwards, P. P. 2011. Exceptional visible-light-driven photocatalytic activity over BiOBr-ZnFe₂O₄ heterojunctions. *Chemical Communications*, 47, 5512-5514.
- Konstantinou, I. K. & Albanis, T. A. 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 1-14.
- Li, X., Hou, Y., Zhao, Q., Teng, W., Hu, X. & Chen, G. 2011. Capability of novel ZnFe₂O₄ nanotube arrays for visible-light induced degradation of 4-chlorophenol. *Chemosphere*, 82, 581-586.
- Mahmoodi, N. M. & Arami, M. 2006. Bulk phase degradation of Acid Red 14 by nanophotocatalysis using immobilized titanium (IV) oxide nanoparticles. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 182, 60-66.
- Mahmoudi, N., Arami, M., Gharanjig, K. & Nourmohammadian, F. 2007. Decolorization and mineralization of basic dye using nanophotocatalysis: pilot scale study. *Journal of Color Science and Technology*, 1(1), 1-6.
- Masunga, N., Mmesile, O. K., Kefeni, K. K. & Mamba, B. B. 2019. Recent advances in copper ferrite nanoparticles and nanocomposites synthesis, magnetic properties and application in water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 103179.
- Mittal, A., Gajbe, V. & Mittal, J. 2008. Removal and recovery of hazardous triphenylmethane dye, Methyl Violet through adsorption over granulated waste materials. *Journal of Hazardous Materials*, 150, 364-375.
- Prado, A. G., Bolzon, L. B., Pedroso, C. P., Moura, A. O. & Costa, L. L. 2008. Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 82, 219-224.
- Raza, W., Faisal, S. M., Owais, M., Bahnemann, D. & Muneer, M. 2016. Facile fabrication of highly efficient modified ZnO photocatalyst with enhanced photocatalytic, antibacterial and anticancer activity. *RSC Advances*, 6, 78335-78350.



- Roy, R. 2001. *Design of experiments using the taguchi approach: 16 steps to product and process improvement*, John Wiley & Sons, New York.
- Saucedo-Lucero, J. & Arriaga, S. 2013. Photocatalytic degradation of hexane vapors in batch and continuous systems using impregnated ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Journal*, 218, 358-367.
- Srinivasan, S. S., Wade, J. & Stefanakos, E. K. 2006. Synthesis and characterization of photocatalytic TiO₂-ZnFe₂O₄ nanoparticles. *Journal of Nanomaterials*, 2006.
- Taguchi, G. 1987. *System of experimental design; engineering methods to optimize quality and minimize costs*, Unipub, New York.
- Taguchi, G., Chowdhury, S. & Taguchi, S. 2000. *Robust engineering: learn how to boost quality while reducing costs and time to market*, McGraw-Hill Professional Pub.
- Tian, C., Zhang, Q., Wu, A., Jiang, M., Liang, Z., Jiang, B., et al. 2012. Cost-effective large-scale synthesis of ZnO photocatalyst with excellent performance for dye photodegradation. *Chemical Communications*, 48, 2858-2860.
- Tseng, Y.-H., Kuo, C.-S., Huang, C.-H., Li, Y.-Y., Chou, P.-W., Cheng, C.-L., et al. 2006. Visible-light-responsive nano-TiO₂ with mixed crystal lattice and its photocatalytic activity. *Nanotechnology*, 17, 2490.
- Wang, R.-C., Fan, K.-S. & Chang, J.-S. 2009. Removal of acid dye by ZnFe₂O₄/TiO₂-immobilized granular activated carbon under visible light irradiation in a recycle liquid-solid fluidized bed. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 40, 533-540.
- Wang, X., Wang, W., Wang, X., Zhang, J., Zhao, J., Gu, Z., et al. 2015. Synthesis, structural characterization and evaluation of floating BN codoped TiO₂/expanded perlite composites with enhanced visible light photoactivity. *Applied Surface Science*, 349, 264-271.
- Wu, R. & Qu, J. 2005. Removal of water-soluble azo dye by the magnetic material MnFe₂O₄. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology*, 80, 20-27.
- Yan, A., Liu, X., Yi, R., Shi, R., Zhang, N. & Qiu, G. 2008. Selective synthesis and properties of monodisperse Zn ferrite hollow nanospheres and nanosheets. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112, 8558-8563.
- Yang, H., Zhang, X., Huang, C., Yang, W. & Qiu, G. 2004. Synthesis of ZnFe₂O₄ nanocrystallites by mechanochemical reaction. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65, 1329-1332.
- Yousef, A., Barakat, N. A., Amna, T., Unnithan, A. R., Al-Deyab, S. S. & Kim, H. Y. 2012. Influence of CdO-doping on the photoluminescence properties of ZnO nanofibers: effective visible light photocatalyst for waste water treatment. *Journal of Luminescence*, 132, 1668-1677.
- Zhan, Y., Meng, Y., Li, W., Chen, Z., Yan, N., Li, Y., et al. 2018. Magnetic recoverable MnFe₂O₄/cellulose nanocrystal composites as an efficient catalyst for decomposition of methylene blue. *Industrial Crops and Products*, 122, 422-429.
- Zhang, B., Zhang, J. & Chen, F. 2008. Preparation and characterization of magnetic TiO₂/ZnFe₂O₄ photocatalysts by a sol-gel method. *Research on Chemical Intermediates*, 34, 375-380.
- Zhang, G., Qu, J., Liu, H., Cooper, A. T. & Wu, R. 2007. CuFe₂O₄/activated carbon composite: a novel magnetic adsorbent for the removal of acid orange II and catalytic regeneration. *Chemosphere*, 68, 1058-1066.
- Zhu, B., Cheng, H., Ma, J., Kong, Y. & Komarneni, S. 2019. Efficient degradation of rhodamine B by magnetically separable ZnS-ZnFe₂O₄ composite with the synergistic effect from persulfate. *Chemosphere*, 237, 124547.

