

Study of Photocatalytic Activity of Zinc Oxide Nanoparticles Extracted from Leaching Residue of Zinc Melting Factory to Remove NB21 dye in UV light

S. S. Gojarati¹, M. Hajisafari², M. M. Khosravirad³

1. MSc, Dept. of Mining Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran

2. Assoc. Prof., Dept. of Metallurgical and Materials Engineering, Yazd Branch, Islamic Azad University, Yazd, Iran

(Corresponding Author) hajisafari1001@iauyazd.ac.ir

3. PhD Student, Dept. of Mining Engineering, Bafgh Branch, Islamic Azad University, Bafgh, Iran

(Received May 26, 2019 Accepted Jan. 13, 2020)

To cite this article:

Gojarati, S. S., Hajisafari, M., Khosravirad, M. M. 2020. "Study of photocatalytic activity of zinc oxide nanoparticles extracted from leaching residue of Zinc melting factory to remove NB21 dye in UV light" Journal of Water and Wastewater, 31(4), 87-98. Doi: 10.22093/wwj.2020.187540.2875. (In Persian)

Abstract

Textile and dyeing industries are important industries in every country. Reactive colors soluble in water due to high brightness, low energy consumption and simple application method are one of the most important groups of colors used in the textile industries. Wastewater containing colors such as R198 is hazardous to the ecosystem and health, so a way to remove color from the wastewater is needed. The photocatalytic process is one of the advanced oxidation processes, that has shown the capability for eliminating various toxic and degradable compounds. In this study, zinc oxide nanoparticles were obtained from the purified solution of the residue of Zinc melting factory in Bafgh. The nanoparticles obtained by various devices were studied and analyzed. The formation, purity and optical properties of Zinc Oxide nanoparticles were investigated by Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR) test. Finally, in order to investigate the photocatalytic properties of the nanostructures, NB21 reactive color, which is one of the most applicable and important colors in the textile industry, and is harmful to the environment was removed. The three parameters of color concentration, pH and amount of nanoparticle on its dye under UV rays were studied. The results of X-Ray Diffraction pattern (XRD), represents the crystalline and hexagonal structure of the samples. According to the Transmitted Electron Microscope (TEM) images, the sample has clear spherical shapes and distinct hexagonal dimensions in the range of 40-120 nm. Under optimum conditions, with 15 ml of color solution with concentration 0.1912 g/L, pH=5 and nanoparticle 0.06 gram at time interval of 120 minutes with application of bleaching process under UV rays, 94% of the color was degraded.

Keywords: Zinc Oxide Nanoparticles, Photocatalytic Properties, Reactive Color, UV Rays.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۴، صفحه: ۸۷-۹۸

مطالعه فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات اکسید روی به دست آمده از پسماند لیچینگ کارخانه ذوب روی برای حذف رنگ NB21 در نور فرابنفش

سمانه السادات گجراتی^۱، محمود حاجی صفری^۲، محمد مهدی خسروی راد^۳

- ۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مهندسی معدن، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران
 ۲- دانشیار، گروه مهندسی مواد و متالورژی، واحد یزد، دانشگاه آزاد اسلامی، یزد، ایران
 (نویسنده مسئول) hajisafari1001@iauyazd.ac.ir
 ۳- دانشجوی دکترا، گروه مهندسی معدن، واحد بافق، دانشگاه آزاد اسلامی، بافق، ایران

دریافت ۹۸/۳/۵ پذیرش ۹۸/۱۰/۲۳

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

گجراتی، س، س، حاجی صفری، م، خسروی راد، م. م، ۱۳۹۹، "مطالعه فعالیت فوتوکاتالیزوری نانوذرات اکسید روی به دست آمده از پسماند لیچینگ کارخانه ذوب روی برای حذف رنگ NB21 در نور فرابنفش" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۴)، ۸۷-۹۸.
 Doi: 10.22093/wwj.2020.187540.2875

چکیده

صنایع نساجی و رنگرزی یکی از صنایع مهم و پایه در هر کشوری است. رنگ‌های راکتیبو محلول در آب به دلیل درخشندگی زیاد، مصرف انرژی کم و روش‌های کاربردی ساده، یکی از مهم‌ترین گروه رنگ‌های مورد استفاده در فرایند رنگرزی در صنعت نساجی هستند. پساب حاوی رنگ‌هایی مانند NB21 برای اکوسیستم و سلامت عمومی خطرناک است و لازم است قبل از ورود پساب به اکوسیستم، رنگ‌های موجود در آن با روشی حذف شوند. فرایند فتوکاتالیستی یکی از فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است که توانایی آن برای حذف انواع ترکیبات سمی و سخت تجزیه‌پذیر اثبات شده است. در این پژوهش نانوذرات اکسید روی از محلول خالص سازی شده حاصل از پسماند کارخانه ذوب روی بافق به دست آمد. نانوذره به دست آمده توسط دستگاه‌های مختلفی بررسی و آنالیز شد. تشکیل، خلوص و خواص نوری نانوذرات اکسید روی توسط طیف‌سنج مادون قرمز بررسی شد. در نهایت این نانوساختارها به منظور بررسی خواص فتوکاتالیستی آنها، حذف رنگ راکتیبو NB21 و بررسی سه پارامتر غلظت رنگ، pH و میزان نانوذره بر رنگبری آن، تحت پرتو UV، به کار برده شدند. نتایج الگوهای پراش پرتو ایکس، نشان‌دهنده ساختار ورتزیت و شش وجهی نمونه و بلوری بودن آن بود. با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری، نمونه دارای شکل‌های واضح کروی و ابعاد شش گوش کاملاً مشخصی در محدوده بین ۴۰ تا ۱۲۰ نانومتر بود. در شرایط بهینه شامل ۱۵ میلی لیتر رنگ با غلظت ۰/۱۹۱۲ گرم در لیتر، pH برابر ۵ و میزان نانو ذره ۰/۰۶ گرم طی مدت زمان ۱۲۰ دقیقه اعمال فرایند رنگبری تحت پرتو UV، ۹۴ درصد از رنگ تخریب شد.

واژه‌های کلیدی: نانو ذرات اکسید روی، خواص فوتوکاتالیستی، رنگ راکتیبو، پرتو UV



۱- مقدمه

استانداردهای موجود امری ضروری و اجتناب ناپذیر است (Saeed et al., 2009).

حذف رنگ از فاضلاب، اغلب مهم‌تر از مواد آلی بی رنگ است. زیرا حضور مقدار کمی از رنگ (کمتر از ۱ppm)، از نظر ظاهری قابل رؤیت است (Hoda et al., 2006). آب‌های بسیار رنگی نه تنها از نظر زیبا شناختی ناخوشایند هستند، بلکه باعث کاهش نفوذ نور به داخل آب می‌شوند و در نتیجه، کاهش بازده فتوسنتز گیاهان آبی را به دنبال دارند (El Nemr et al., 2009, Tsai et al., 2004, Hosseini et al., 2011, Hoda et al., 2006). به‌طور کلی چون مولکول‌های رنگ ساختارهای مولکولی پیچیده‌ای دارند، به تجزیه زیستی بسیار مقاوم هستند (Cengiz et al., 2012). تصفیه فاضلاب‌های حاوی رنگ بسیار دشوار است. چون رنگ‌ها مولکول‌های آلی سرسخت، مقاوم به تجزیه هوازی و پایدار به نور، حرارت و عوامل اکسید کننده هستند (Qiu et al., 2009).

روش‌های مختلفی برای حذف رنگ از آب و فاضلاب گزارش شده است، از جمله فرایندهای بیولوژیکی، ترکیب فرایندهای بیوشیمیایی و شیمیایی، اکسیداسیون شیمیایی، جذب، انعقاد و فرایندهای غشایی که هر یک مزایا و معایب خاص خود را دارند (Moussavi and Mahmoudi, 2009). سیستم‌های متداول تصفیه بیولوژیک به دلیل سمیت زیاد رنگ‌ها برای میکروارگانیسم‌های موجود در این فرایند و مقاوم بودن بسیاری از آنها در برابر تجزیه بیولوژیکی، بازده کمی در حذف رنگ دارند. روش‌های اولتراسیون و اسمز معکوس به دلیل هزینه‌های بسیار زیاد بهره‌برداری، اقتصادی نیستند. دیگر روش‌های متداول نیز به دلیل هزینه‌های بهره‌برداری با محدودیت مواجه هستند (Dalvand et al., 2011). علاوه بر این در روش‌های تصفیه مذکور آلاینده فقط از یک فاز به فاز دیگر منتقل می‌شود و معدنی شدن آلاینده‌های سمی به‌طور کامل صورت نمی‌گیرد (Daneshvar et al., 2004). هیچ کدام از روش‌های موجود توانایی حذف مؤثر را ندارد. بنابراین تلاش برای یافتن راه حل جایگزین برای رفع این مشکل بسیار ضروری است (Li et al., 2018).

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته بر پایه واکنش‌های فتوکاتالیزوری در چندین سال گذشته به خاطر داشتن قابلیت مؤثر در معدنی کردن آلاینده‌ها و نداشتن معضل پسماند مورد توجه قرار گرفته است (Li et al., 2008). فرایند فتوکاتالیستی یکی از

صنایع نساجی و رنگرزی یکی از صنایع مهم و پایه هر کشوری است و مادر بسیاری از صنایع دیگر محسوب می‌شوند. این صنایع مقدار زیادی آب مصرف می‌کنند (Neppolian et al., 2002). به‌طوری که با توجه به نوع فرایند تولید، میزان مصرف آب در این صنایع، بین ۲۵ تا ۲۵۰ مترمکعب به ازای هر تن محصول است (Lucas and Peres, 2007). بررسی‌ها نشان می‌دهد که سالانه حدود ۴۰ میلیون تن منسوجات در دنیا تولید می‌شود که پساب تولیدی این صنایع حدود ۴ تا ۸ میلیون مترمکعب در سال است (Wang et al., 2004). بارزترین مشخصه پساب صنایع نساجی، رنگی بودن آن است (Muthukumar et al., 2007). بیشتر از ۱۰۰۰۰۰ نوع رنگ به‌صورت تجاری در دسترس هستند و بیشتر از ۷ × ۱۰۵ تن مواد رنگی به‌صورت سالانه تولید می‌شوند (Özcan et al., 2007, Garg et al., 2003).

رنگ‌ها به انواع آنیونی (رنگ‌های اسیدی و راکتیو)، کاتیونی (رنگ‌های بازی) و غیر یونی تقسیم می‌شوند (Hameed et al., 2007, Ferrero, 2007, Nandi et al., 2009, Mozia et al., 2006). تخمین زده شده است سالانه در حدود نیم میلیون تن رنگ آزو و دو یست هزار تن رنگ راکتیو در سراسر جهان تولید می‌شود. همچنین رنگ‌های آزو ۶۰ تا ۷۰ درصد و رنگ‌های راکتیو ۲۰ تا ۲۵ درصد رنگ‌های مورد استفاده در صنایع را به خود اختصاص می‌دهند (Galindo et al., 2001). به‌علت عدم تثبیت مناسب مولکول‌های رنگی بر روی الیاف و عدم کارایی واحدهای رنگرزی، حدود ۲۰ درصد این رنگ‌ها وارد پساب صنایع می‌شوند (Jauris et al., 2016).

رنگ‌های راکتیو محلول در آب به دلیل درخشندگی زیاد، مصرف کم انرژی و روش‌های کاربردی ساده یکی از مهم‌ترین گروه رنگ‌های استفاده شده در فرایند رنگرزی در صنعت نساجی است (Zazouli et al., 2013). پساب‌های تخلیه شده از صنایع نساجی BOD کم و COD زیاد دارند (Ferrero, 2007). پساب‌های حاوی رنگ‌هایی مانند NB21 برای اکوسیستم و سلامت عمومی خطرناک هستند، این مواد ممکن است با کاهش نفوذ نور، بر روی فعالیت نوری گیاهان آبی، افزایش مواد معلق و کدورت آب‌ها تأثیر بگذارند. علاوه بر آن، رنگ‌ها برای انسان سرطان‌زا و جهش‌زا هستند. بنابراین بررسی یک روش تصفیه مناسب طبق



توسط لامپ ماوراءبنفش با انرژی برابر یا بیشتر از انرژی ظرفیت نوری کاتالیست در معرض تابش قرار می‌گیرد، یک جفت الکترون - حفره به دلیل تحریک نوری شکل می‌گیرد. حفره‌های تشکیل شده دارای پتانسیل اکسیداسیون زیادی هستند که می‌توانند آلاینده‌های آلی را به طور مستقیم اکسید نمایند یا با مولکول‌های آب و یون‌های هیدروکسید واکنش بدهند و رادیکال‌های فعال هیدروکسیل را تولید نمایند (Sanoop et al., 2016).

الکترون‌ها در باند هدایت نیز علاوه بر تولید رادیکال‌های هیدروکسیل ممکن است با عوامل الکترون گیرنده مانند اکسیژن واکنش بدهند و رادیکال‌های پراکسید بسیار واکنش‌پذیری (آنیون‌های سوپراکساید) را تولید کنند که می‌توانند قسمتی از فرایند معدنی شدن را انجام دهند (Dalvand et al., 2011).

اکسید روی به دلیل خواص نوری و الکترونیکی منحصر به فرد، قابلیت جذب طیف وسیعی از امواج الکترومغناطیسی و قابلیت فتوکاتالیستی در معرض تابش پرتو به دلیل بازدهی بیشتر در تولید الکترون‌ها، حرکت الکترون‌ها و جداسازی الکترون‌های نوری و منفذهای موجود در آن، در این فرایند اهمیت ویژه‌ای دارد (Tseng et al., 2012, Xie et al., 2010). استفاده از فتوکاتالیست‌هایی با قیمت ارزان و با پتانسیل جذب زیاد توسط پژوهشگران در حال توسعه هستند که با مقدار مصرف کم، قدرت جذب زیادی داشته باشند و به محیط زیست صدمه نزنند.

اخیراً بیشتر بررسی‌های پژوهشگران بر روی جاذب‌هایی متمرکز شده است که پایه طبیعی دارند و به مقدار زیادی در طبیعت موجودند و برای محیط زیست مضر نیستند. همچنین، مشکلات اقتصادی و بازیابی جاذب‌ها باعث شده است تا پژوهشگران بر روی جاذب‌های با قیمت ارزان‌تر متمرکز شوند (Sadeghi-Kiakhani and Arami, 2012).

در این پژوهش در راستای حفظ محیط زیست و با در نظر گرفتن هزینه، از نانوذرات اکسید روی به دست آمده از محلول خالص سازی شده حاصل از پسماند کارخانه ذوب روی باقی برای عملیات رنگ‌بری استفاده شد.

این پژوهش با هدف رنگ‌بری از محلول‌های رنگ راکتیو NB21 گوهر چاپ تحت پرتو UV و بررسی اثر سه پارامتر غلظت رنگ، pH و میزان نانوذره بر رنگ‌بری انجام شد.

فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته است، که توانایی آن برای حذف انواع ترکیبات سمی و سخت تجزیه‌پذیر مانند رنگ‌های اسید آبی ۹۲، ترکیبات آلی نیمه جامد و رنگ‌های RB اثبات شده است (Padervand et al., 2019b, Padervand et al., 2019a, Padervand et al., 2019d, Padervand et al., 2019c, Padervand, 2016a, Padervand, 2016b).

هنگامی که مواد فتوکاتالیست نیم رسانا در معرض نور خاصی قرار بگیرند، واکنش‌های شیمیایی مثل تجزیه مولکول‌های آلی را آغاز می‌کنند یا سرعت می‌بخشند. نانوذرات فلزی و اکسید فلزی از اصلی‌ترین و پرکاربردترین کاتالیست‌های نانوساختار هستند. ذرات کاتالیست نانومتری، با توجه به نسبت سطح به حجم بزرگشان، در مقایسه با ذرات بزرگ‌تر و یا مواد توده‌ای، به طور قابل توجهی واکنش بیشتری نشان می‌دهند (Ravelli et al., 2009). نیمه هادی‌های با ساختار نانو مانند نانوذرات اکسید روی، نانوکامپوزیت‌ها، نانولوله‌ها و نانوغشاهای دی اکسید تیتانیم، به طور گسترده‌ای به عنوان کاتالیست برای تجزیه و معدنی کردن رنگ‌زاهای آلی استفاده می‌شوند (Marahel et al., 2015, Noorimotlagh et al., 2016, Soltani et al., 2015, Vafayi and Gharibe, 2015, Nourmoradi et al., 2015, Dehghani and Mahdavi, 2015, Abul et al., 2015, Kuznetsov et al., 2012, Daneshvar et al., 2004, Li et al., 2008, Chaudhari and Kale, 2017) در این میان، اکسید روی به عنوان یک نیمه‌رسانا، فتوکاتالیست ایده‌آل، مقرون به صرفه و دوست‌دار محیط زیست محسوب می‌شود. پراکندگی و سطح مقطع اکسید روی، که وابسته به روش سنتز آن است،

از عوامل مهم برای تعیین فعالیت فتوکاتالیستی آن است و توجه ویژه‌ای را، به دلیل حساسیت نوری زیاد، ماهیت غیرسمی، پایداری زیاد، خاصیت قطبی، شکاف انرژی گسترده (۳/۳۷ الکترون ولت) و کارایی زیاد در تولید الکترون‌ها، به خود جلب کرده است (Farbod and Jafarpour, 2014, Kuznetsov et al., 2012).

مرور پژوهش‌ها نشان می‌دهد که نانوذرات اکسید روی نیز می‌تواند در حضور اشعه ماوراءبنفش به عنوان کاتالیزوری کارآمد عمل کند. فرایندهای فتوکاتالیستی بر پایه تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل هستند که به معدنی کردن کامل مولکول‌های آلی منجر می‌شوند (Dehghani and Mahdavi, 2015, Jiang et al., 2015, Soltani et al., 2008). زمانی که نیمه رسانای اکسید روی



۲- مواد و روش‌ها

۱-۲- مواد مورد استفاده

در این پژوهش از کربنات سدیم با استاندارد شرکت مرک^۱ آلمان و محلول خالص سازی شده روی به دست آمده از کارخانه ذوب روی بافق به عنوان ماده اولیه استفاده شد. ماده رنگ‌زای استفاده شده، رنگ راکتیو (رنگ آنیونی محلول در آب) آبی NB مدل NAVY Blue 21 با علامت اختصاری NB21، با وزن مولکولی ۱۰۷۹/۵۳۵ C₄₀H₂₅CuN₉O₁₄S₅، فرمول شیمیایی تهیه شده از کارخانه نساجی گوهر چاپ است که ساختار شیمیایی آن در شکل ۱ مشاهده می‌شود.

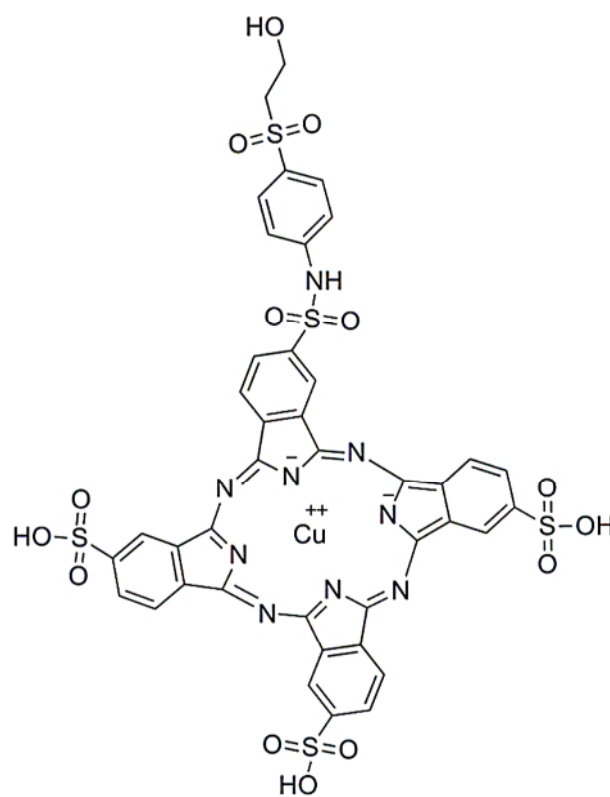


Fig. 1. Chemical structure NB21 color

شکل ۱- ساختار شیمیایی رنگ NB21

۲-۲- تجهیزات

تمام اندازه‌گیری‌ها در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. به منظور ساخت نانو اکسید روی، از بالن ژوژه، کاغذ صافی، بورت، بشر، دماسنج، pH متر، همزن مغناطیسی، همزن مکانیکی دور بالا، خشک کن آون، شیشه ساعت، قایق چینی، کوره دما بالا و لامپ UV-A

400w محصول شرکت فیلیپس^۲ از کشور آلمان، استفاده شد. نانوذرات به دست آمده توسط دستگاه FTIR مدل Tensor27 Bruker تأیید شد. همچنین برای اندازه‌گیری ابعاد نانوذرات و شکل آنها از میکروسکوپ الکترونی عبوری^۳ و برای بررسی شکل نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۴ استفاده شد. مشخصه‌یابی نانوذرات تشکیل شده توسط XRD انجام شد. همچنین اندازه متوسط نانوذرات اکسید روی با استفاده از معادله شرر توسط نرم افزار XPert محاسبه شد. از سوی دیگر برای اندازه‌گیری میزان جذب رنگ در این آزمایش‌ها، از دستگاه اسپکتروفتومتر با مدل UV-Visible Cary100 از شرکت Varian استرالیا، استفاده شد.

۲-۳- تولید نانو اکسید روی از محلول خالص سازی شده روی

برای آماده‌سازی نانوذرات اکسید روی، ابتدا محلول خالص سازی شده روی به دست آمده از پسماند کارخانه ذوب روی (کیک گرم صافی به دست آمده از مرحله حذف کبالت از واحد لیچینگ)، از کارخانه ذوب روی بافق تهیه شد. غلظت این محلول ۱۱۰ گرم در لیتر بود که باید غلظت محلول به ۰/۱ مولار برسد. pH محلول رقیق شده، ۶/۲۷ بود، لذا به آن اسید سولفوریک ۹۶ درصد اضافه شد تا pH آن به عددی بین ۱ تا ۲ برسد. سپس ۴۰۰ میلی‌لیتر از این محلول تا دمای ۵۴ درجه سلسیوس بر روی هیتر، گرم شد و در حالی که هیتر روشن بود، در زیر دستگاه همزن مکانیکی با دور ۱۰۰۰ rpm قرار داده شد و در حین هم زدن با همزن مکانیکی، کربنات سدیم ۰/۵ مولار را از طریق آنژیوکت متصل به بورت، به صورت قطره قطره (برای جلوگیری از درشت شدن ابعاد تولید نانوذرات) به محلول مورد نظر اضافه شد. در نهایت در pH برابر ۶/۳ رسوب‌گذاری محلول تکمیل شد. محلول به دست آمده از کاغذ صافی عبور داده شد و در پایان ته‌نشینی، دو مرتبه با آب مقطر شستشو شد. در نهایت کاغذ صافی را بر روی شیشه ساعت قرار داده شد و درون آون به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۷۰ درجه سلسیوس خشک شد (شکل ۲). سپس پیش ماده تولید شده، در کوره با دمای ۸۳۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت حرارت داده

² Philips³ Transmission Electron Microscope (TEM)⁴ Scanning Electron Microscope (SEM)¹ Merck

جدول ۱- پارامترها و سطوح انتخابی برای انجام آزمایش‌ها

Table 1. Parameters and selective surfaces for conducting the test

Variables	Level 1	Level 2	Level 3	Level 4
NB21 color concentration (15 ml of stock color solution)	30	50	70	95
pH	3	5	7	10
Amount of mineral nanoparticles	0.06	0.08	0.1	0.12

بهینه‌سازی سطوح عوامل، با بررسی یک پارامتر به صورت متغیر و بقیه پارامترها به شکل ثابت انجام پذیرفت. هر پارامتر در زمان‌های مختلف بررسی شد و با بهینه شدن یک پارامتر، در آزمایش بعدی مقدار پارامتر بهینه ثابت در نظر گرفته می‌شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصات نانوذره اکسید روی تولید شده از محلول

خالص‌سازی شده روی

مواد اولیه‌ای که برای تهیه نانوذرات به کار می‌رود باید دارای خلوص زیادی باشند تا محصول به دست آمده نیز خالص باشد و خواص یکسانی را از خود نشان دهد. بنابراین محلول خالص‌سازی شده، از کارخانه ذوب روی بافق گرفته شد.

نتیجه مربوط به آزمون FTIR از نمونه نانوذرات اکسید روی سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، طیف FTIR در شکل ۳ یک نوار در 3500 cm^{-1} نشان می‌دهد که مربوط به ارتعاش کششی گروه‌های هیدروکسیل (OH) مولکول‌های آب است که با پیوند هیدروژنی به سطح نانوذرات اکسید روی متصل هستند. سه پیک جذب در 1174 ، 1107 و 1221 cm^{-1} دیده می‌شود. در این محدوده با توجه به اینکه هدف، بررسی امکان تشکیل پیوند فلز با ساختار آلی نانوذره اکسید روی است، ظهور پیک قوی در محدوده زیر 1000 مؤید ادعای تشکیل نانوذره اکسید روی معدنی در تشکیل پیوند به منظور حذف آلاینده‌های رنگی است. پیک مشاهده شده در عدد موجی 459 cm^{-1} به عنوان ارتعاشات کششی اکسید روی شناخته شده است و ظهور این پیک با شدت زیاد نشان دهنده تشکیل ساختار نانوذره اکسید روی است. نتایج مشابهی در دیگر پژوهش‌های علمی آمده است (Shamhari et al., 2018, Jurablu et al., 2015).

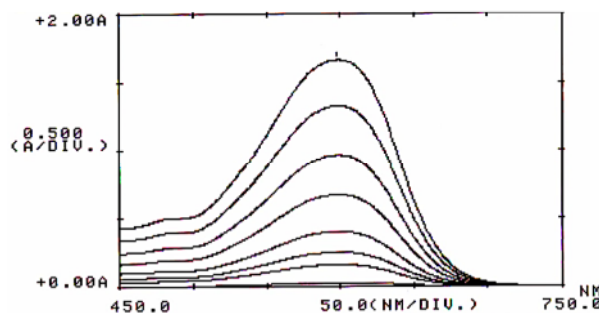


Fig. 2. Typical absorption spectra of NB21 color in presence of nano ZnO for 30-240 min

شکل ۲- طیف‌های جذبی نوعی رنگ NB21 در حضور کاتالیزور نانو اکسید روی در فاصله زمانی ۳۰ تا ۲۴۰ دقیقه

شد و نمونه به دست آمده برای ارزیابی و آنالیز با روش‌های XRD، SEM، FTIR و TEM شناسایی شد.

۲-۴- تخریب رنگ راکتیو NB21 به روش فوتوکاتالیستی در

پرتو UV

به منظور بررسی و امکان‌سنجی توانایی نانو اکسید روی حاصل شده در تخریب رنگ، ابتدا یک سری آزمایش‌های اولیه انجام شد که نتایج آن در شکل ۲ نشان داده شده است. بر اساس این شکل، میزان جذب رنگ با گذشت زمان کاهش یافت (از بالا به پایین) که بیانگر تخریب رنگ در حضور کاتالیزور پیشنهادی است.

در ابتدای شروع آزمایش‌های رنگ‌بری، یک محلول اولیه A از رنگ مورد نظر برای سهولت کار ساخته شد. به این صورت که ابتدا محلولی با غلظت 0.1912 گرم در لیتر از رنگ NB21 ساخته شد که مشابه غلظت رنگ NB21 موجود در پساب زرشکی راکتیو کارخانه نساجی گوهر چاپ بود. جذب این محلول در شروع کار، با دستگاه اسپکتروفوتومتر مقدار $1/6$ را نشان داده شد. از این محلول اولیه A نمونه‌هایی با غلظت‌های مشخص رنگ، برای انجام آزمایش‌ها رنگ‌بری تهیه شد. طراحی آزمایش‌های رنگ‌بری از رنگ NB21 بر اساس روش معمولی طراحی آزمایش‌ها انجام شد. با توجه به اینکه ماهیت واکنش‌ها در سطوح مختلف پارامترها عوض می‌شد، امکان استفاده از روش‌های آماری برای انجام آزمایش‌ها این بخش وجود نداشت. در نتیجه از روش‌های معمولی طراحی استفاده شد. به این منظور ۳ سری آزمایش در pH، غلظت رنگ NB21 و میزان نانوذره معدنی متفاوت در زمان‌های ۳۰ تا حداکثر ۲۴۰ دقیقه در ۴ سطح طراحی شد (جدول ۱).



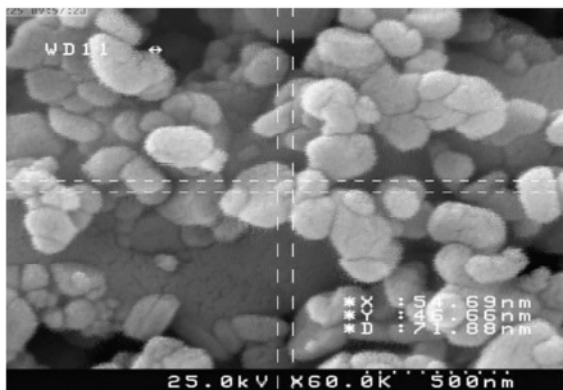


Fig. 5. SEM image of zinc oxide nanoparticles synthesized by thermal pyrolysis
شکل ۵- تصویر SEM نانوذرات اکسید روی سنتز شده به روش پیرولیز حرارتی

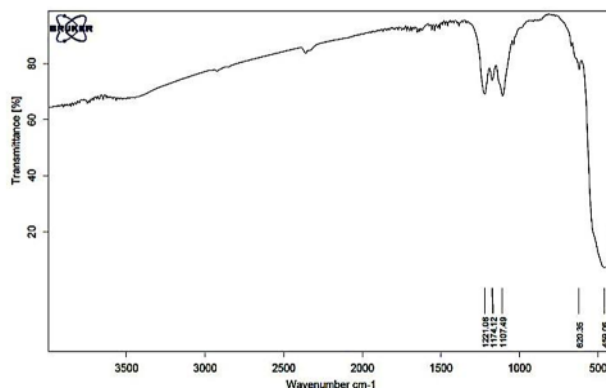


Fig. 3. FTIR spectrum of synthesized zinc oxide nanoparticles
شکل ۳- طیف FTIR نانوذرات اکسید روی سنتز شده

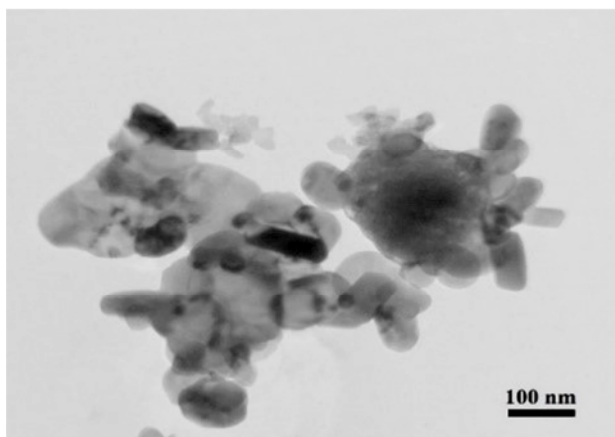


Fig. 6. TEM image of synthesized zinc oxide nanoparticles
شکل ۶- تصویر TEM نانوذرات اکسید روی سنتز شده

نتایج مربوط به XRD از نمونه نانوذرات اکسید روی سنتز شده در شکل ۴ نشان داده است. همانطور که شکل ۴ نشان می‌دهد ماده اولیه هنگامی که با دمای ۸۲۵ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت گرمادهی شود، به راحتی به فاز واحد کریستالیته اکسید روی تجزیه می‌شود. همچنین نتایج نشان می‌دهد که محصولات یک فاز خالص هستند. اندازه متوسط نانوذرات اکسید روی با استفاده از معادله شرر توسط نرم افزار XPert حدوداً ۸۵ نانومتر محاسبه شد.

تصویر SEM از نمونه نانوذرات اکسید روی سنتز شده در شکل ۵ نشان داده شده است. همانطور که در شکل نیز مشخص است بعضی از نانوذرات با هم آگلومره می‌شوند و در طول فرایند گرمادهی رسوب می‌کنند و مورفولوژی ذرات اکسید روی با سایز نانوشکل کروی را نشان می‌دهند.

بررسی‌های میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM مربوط به اندازه نانوذره استحصال شده در شکل ۶ نشان داده شده است.

همانطور که مشاهده می‌شود اندازه متوسط ذرات بین ۴۰ تا ۱۲۰ نانومتر بود که با نتایج به دست آمده از آنالیز XRD مطابقت داشت.

۳-۲- بهینه‌سازی پارامترهای غلظت رنگ، pH و میزان نانوذره در تخریب رنگ NB21

در این پژوهش pH، غلظت رنگ NB21 و میزان نانوذره پارامترهای مؤثر بر تخریب رنگ در حضور نانوکاتالیزور اکسید روی هستند که در ادامه نتایج مربوط به بررسی تأثیر آنها ارائه و نتایج بهینه گزارش می‌شوند.

۳-۲-۱- بهینه‌سازی pH در رنگ‌بری از رنگ NB21

در شکل ۷ نتایج آزمایش مربوط به زمان‌های ۳۰ تا ۲۴۰ دقیقه در

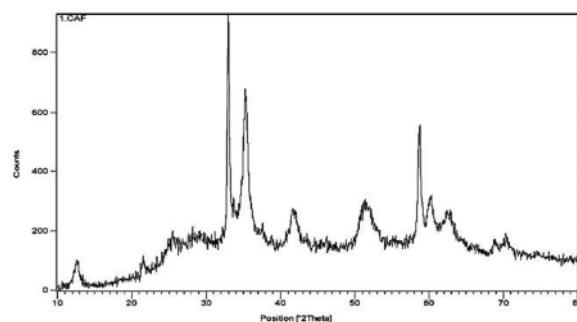


Fig. 4. XRD pattern of synthesized zinc oxide nanoparticles

شکل ۴- الگوی XRD نانوذرات اکسید روی سنتز شده



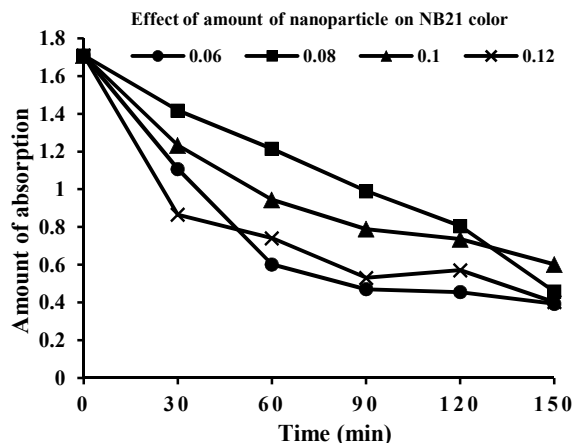


Fig. 8. Effect of the amount of nanoparticles on decolorization of NB21 dye from 30 to 150 minutes
شکل ۸- اثر میزان نانوذره بر رنگ‌بری NB21 از زمان ۳۰ تا ۱۵۰ دقیقه

مقدار ۰/۱۲ گرم نانوذره در ظاهر بیشتر از بقیه بود. از زمان ۶۰ تا ۱۵۰ دقیقه مشخص شد که نمونه با مقدار ۰/۰۶ گرم نانوذره عملکرد بهتری نسبت به بقیه نمونه‌ها داشت. بر اساس نتایج به دست آمده مشخص شد که نمونه با مقدار نانوذره ۰/۰۶ گرم، بهترین نتیجه را می‌دهد و در زمان ۱۵۰ دقیقه تا حدی نزدیک به بی‌رنگی کامل است. بنابراین آزمایش بیش از این ادامه داده نشد. ترتیب عملکرد نمونه‌ها از نظر میزان کمرنگ شدن در زمان‌های مختلف متفاوت بود و نمونه‌ها در زمان ۱۲۰ دقیقه تا حدی واجذب داشتند.

۳-۲-۳- بهینه‌سازی غلظت رنگ در رنگ‌بری از رنگ NB21

در شکل ۹ نتایج آزمایش مربوط به زمان‌های ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه در غلظت رنگ‌های مختلف برای نمونه رنگ NB21 با مقدار نانوذره ۰/۱۲ گرم و pH=۵ (بهینه) به دست آمده از دستگاه اسپکتروفتومتر نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود از زمان ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه، میزان کمرنگ شدن نمونه با غلظت ۱۵ میلی‌لیتر رنگ، بیشتر از همه است. همچنین مشاهده می‌شود که نمونه‌ها با غلظت ۳۵ و ۴۵ میلی‌لیتر از زمان ۹۰ تا ۱۲۰ دقیقه عدد جذب بیشتری را نشان دادند که به نظر می‌رسد نمونه واجذب دارد و واجذب نمونه با غلظت ۳۵ میلی‌لیتر بیشتر از واجذب نمونه با غلظت ۴۵ میلی‌لیتر است.

بر اساس نتایج به دست آمده مشخص شد که نمونه با غلظت ۱۵ میلی‌لیتر رنگ، بهترین نتیجه را می‌دهد. در زمان ۹۰ دقیقه

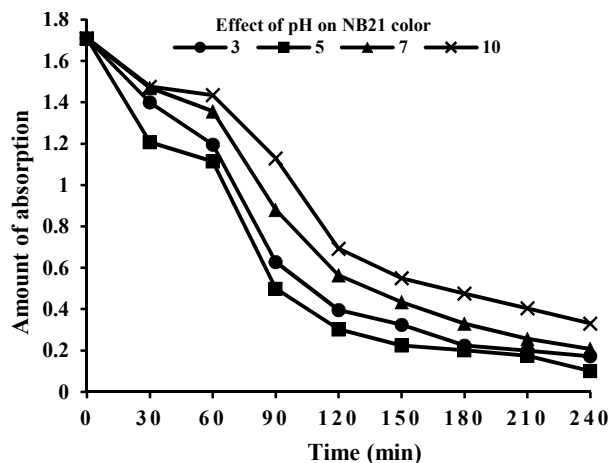


Fig. 7. Effect of pH on decolorization of NB21 dye from 30 to 240 minutes
شکل ۷- اثر pH بر رنگ‌بری رنگ NB21 از زمان ۳۰ تا ۲۴۰ دقیقه

pHهای مختلف به دست آمده از دستگاه اسپکتروفتومتر برای نمونه رنگ NB21 با غلظت رنگ ۲۵ میلی‌لیتر و مقدار نانوذره ۰/۰۶ گرم، نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود از زمان ۳۰ تا ۲۴۰ دقیقه میزان کمرنگ شدن نمونه با pH برابر ۵ از بقیه بیشتر بود. از این آزمایش نتیجه می‌شود که رنگ‌بری از رنگ NB21 با pH مختلف، در pH برابر ۵ بهینه بوده و بعد از آن pH برابر ۳ عملکرد بهتری داشت. این رابطه به صورت خطی نیست زیرا بعد از pH برابر ۵، pH برابر ۳ عملکرد بهتری را از خود نشان داد. با توجه به ساختار رنگ NB21 نشان داده شده در شکل ۱ در محیط اسیدی H^+ به زوج‌های آزاد اتم‌های نیتروژن و اکسیژن حمله می‌کند و پیوند داتیو تشکیل می‌شود که موجب تغییر ساختار و رفتار طیفی رنگ می‌شود، اما در محیط بازی با توجه به ساختار ارائه شده و جذب H^+ گروه‌های هیدروکسیل، این اتفاق در pHهای بالاتری (بازی قوی‌تر) یا به تعبیری دیرتر صورت می‌گیرد.

۳-۲-۲- بهینه‌سازی میزان نانوذره در رنگ‌بری از رنگ NB21

میزان جذب نسبت به زمان ۳۰ تا ۱۵۰ دقیقه با مقدار نانوذره معدنی متفاوت برای نمونه رنگ NB21 با غلظت رنگ ۲۵ میلی‌لیتر و pH برابر ۵ (بهینه)، به دست آمده از دستگاه اسپکتروفتومتر در شکل ۸ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در زمان ۳۰ دقیقه مشخص شد که میزان کمرنگ شدن نمونه‌ها خیلی کم بود و در این بین، میزان کم رنگ شدن نمونه با



لیچینگ کارخانه روی انجام شد. در این راستا محلول خالص سازی شده روی با غلظت ۱۱۰ گرم در لیتر از پسماندهای با ارزش کارخانه ذوب روی بافق تهیه شد و از آن برای تولید نانوذرات استفاده شد. نتایج بررسی های انجام شده به این شرح است:

(۱) با تجزیه حرارتی پیش ماده (رسوب ته نشین شده پس از خشک شدن در دستگاه آون) در دمای ۸۳۰ درجه سلسیوس به مدت ۳ ساعت، نانو اکسید روی با ابعاد بین ۴۰ تا ۱۲۰ نانومتر به دست آمد.

(۲) نتایج الگوهای XRD، نشان داد که ساختار حاصله ورتزیت شش وجهی است.

(۳) بررسی های TEM، نشان داد که نانوذره به دست آمده به شکل کروی است.

(۴) میزان بهینه pH، نانوذره و غلظت رنگ در بررسی اثر هرکدام بر رنگبری رنگ NB21، به ترتیب ۵، ۰/۰۶ گرم و ۱۵ میلی لیتر بود.

(۵) بازده حذف رنگ در آزمایش بررسی اثر pH در زمان ۲۴۰ دقیقه، اثر میزان نانوذره در زمان ۱۵۰ دقیقه و اثر غلظت رنگ NB21 در زمان ۱۲۰ دقیقه بر رنگبری رنگ NB21 به ترتیب ۹۴/۱، ۷۷/۰۲ و ۸۷/۵۹ درصد بود.

۵- قدردانی

در انجام این پژوهش از امکانات آزمایشگاهی دانشگاه آزاد اسلامی یزد استفاده شد. نویسندگان مقاله بر خود لازم می دانند که مراتب تقدیر و تشکر خود را اعلام نمایند.

References

- Abul, A., Samad, S., Huq, D., Moniruzzaman, M. & Masum, M. 2015. Textile dye removal from wastewater effluents using chitosan-ZnO nanocomposite. *Journal of Textile Sciences and Engineering*, 5, 3.
- Cengiz, S., Tanrikulu, F. & Aksu, S. 2012. An alternative source of adsorbent for the removal of dyes from textile waters: *Posidonia oceanica* (L.). *Chemical Engineering Journal*, 189, 32-40.
- Chaudhari, P. L. & Kale, P. C. 2017. Synthesis and characterization of nano zinc peroxide photocatalyst for the removal of brilliant green dye from textile waste water. *International Journal of Chem Tech Research*, 10(9), 477-486.
- Dalvand, A., Gholami, M., Joneidi, A. & Mahmoodi, N. M. 2011. Dye removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of textile wastewater as a clean process. *Clean-Soil, Air, Water*, 39, 665-672.

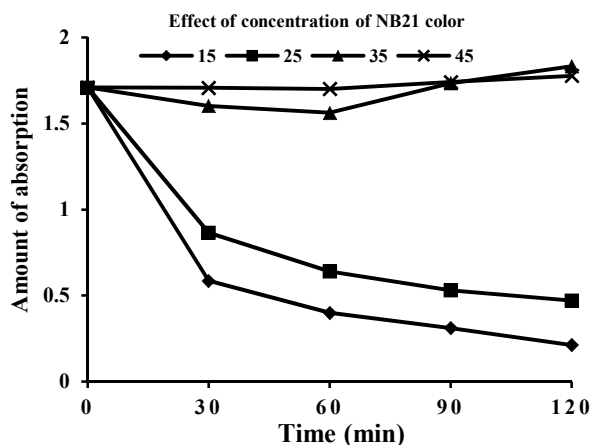


Fig. 9. Effect of color concentration on decolorization of NB21 dye from 30 to 120 minutes

شکل ۹- اثر غلظت رنگ بر رنگبری NB21 از زمان ۳۰ تا ۱۲۰ دقیقه

نمونه های ۳۵ و ۴۵ میلی لیتر، واجذب داشتند و همچنان حالت واجذب خود را تا زمان ۱۲۰ دقیقه حفظ کردند. در کل، رنگبری از رنگ NB21 با میزان غلظت رنگ، رابطه معکوس دارد. هر چه غلظت رنگ کمتر باشد، میزان رنگبری بیشتر و سریع تر خواهد بود. همچنین مطالعات سینتیکی واکنش در گستره زمانی صفر تا ۱۵۰ دقیقه نشان داد که فرایند تخریب رنگ از مرتبه دوم با ثابت سرعت ۰/۶۶ لیتر بر مول بر دقیقه است.

۴- نتیجه گیری

این پژوهش با هدف حذف رنگ NB21 تهیه شده از کارخانه گوهر چاپ، توسط نانوذرات اکسید روی استحصال شده از پسماند



- Daneshvar, N., Salari, D. & Khataee, A. R. 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, 317-322.
- Dehghani, M. H. & Mahdavi, P. 2015. Removal of acid 4092 dye from aqueous solution by zinc oxide nanoparticles and ultraviolet irradiation. *Desalination and Water Treatment*, 54, 3464-3469.
- El Nemr, A., Abdelwahab, O., El-Sikaily, A. & Khaled, A. 2009. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 102-110.
- Farbod, M. & Jafarpoor, E. 2014. Hydrothermal synthesis of different colors and morphologies of ZnO nanostructures and comparison of their photocatalytic properties. *Ceramics International*, 40, 6605-6610.
- Ferrero, F. 2007. Dye removal by low cost adsorbents: hazelnut shells in comparison with wood sawdust. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 144-152.
- Galindo, C., Jacques, P. & Kalt, A. 2001. Photooxidation of the phenylazonaphthol AO₂₀ on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations. *Chemosphere*, 45, 997-1005.
- Garg, V., Gupta, R., Yadav, A. B. & Kumar, R. 2003. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology*, 89, 121-124.
- Hameed, B., Ahmad, A. & Aziz, N. 2007. Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash. *Chemical Engineering Journal*, 133, 195-203.
- Hoda, N., Bayram, E. & Ayranci, E. 2006. Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth. *Journal of Hazardous Materials*, 137, 344-351.
- Hosseini, S., Khan, M. A., Malekbal, M. R., Cheah, W. & Choong, T. S. 2011. Carbon coated monolith, a mesoporous material for the removal of methyl orange from aqueous phase: adsorption and desorption studies. *Chemical Engineering Journal*, 171, 1124-1131.
- Jauris, I. M., Fagan, S. B., Adebayo, M. A. & Machado, F. M. 2016. Adsorption of acridine orange and methylene blue synthetic dyes and anthracene on single wall carbon nanotubes: a first principle approach. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1076, 42-50.
- Jiang, Y., Sun, Y., Liu, H., Zhu, F. & Yin, H. 2008. Solar photocatalytic decolorization of C.I. Basic Blue 41 in an aqueous suspension of TiO₂-ZnO. *Dyes and Pigments*, 78, 77-83.
- Jurablu, S., Farahmandjou, M. & Firoozabadi, T. 2015. Sol-gel synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles: study of structural and optical properties. *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, 26, 281-285. (In Persian)
- Kuznetsov, A., Lu, Y., Turner, S., Shestakov, M., Tikhomirov, V., Kirilenko, D., et al. 2012. Preparation, structural and optical characterization of nanocrystalline ZnO doped with luminescent Ag-nanoclusters. *Optical Materials Express*, 2, 723-734.
- Li, Q., Fan, Z.-L., Xue, D.-X., Zhang, Y.-F., Zhang, Z.-H., Wang, Q., et al. 2018. A multi-dye@MOF composite boosts highly efficient photodegradation of an ultra-stubborn dye reactive blue 21 under visible-light irradiation. *Journal of Materials Chemistry A*, 6, 2148-2156.

- Li, Y., Sun, S., Ma, M., Ouyang, Y. & Yan, W. 2008. Kinetic study and model of the photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) by a TiO₂-coated activated carbon catalyst: effects of initial RhB content, light intensity and TiO₂ content in the catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 142, 147-155.
- Lucas, M. S. & Peres, J. A. 2007. Degradation of reactive black 5 by fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes. *Dyes and Pigments*, 74, 622-629.
- Marahel, F., Ghaedi, M. & Ansari, A. 2015. Zinc oxide nanoparticles loaded on activated carbon and its application for adsorption removal of uric acid. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 45, 1387-1395.
- Moussavi, G. & Mahmoudi, M. 2009. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 806-812.
- Moziat, S., Tomaszewska, M. & Morawski, A. W. 2006. Removal of azo-dye acid red 18 in two hybrid membrane systems employing a photodegradation process. *Desalination*, 198, 183-190.
- Muthukumar, M., Karuppiyah, M. T. & Raju, G. B. 2007. Electrochemical removal of CI acid orange 10 from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 55, 198-205.
- Nandi, B. K., Goswami, A. & Purkait, M. K. 2009. Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 387-395.
- Neppolian, B., Choi, H., Sakthivel, S., Arabindoo, B. & Murugesan, V. 2002. Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4. *Chemosphere*, 46, 1173-1181.
- Noorimotlagh, Z., Darvishi Cheshmeh Soltani, R., Shams Khorramabadi, G., Godini, H. & Almasian, M. 2016. Performance of wastewater sludge modified with zinc oxide nanoparticles in the removal of methylene blue from aqueous solutions. *Desalination and Water Treatment*, 57, 1684-1692.
- Nourmoradi, H., Ghiasvand, A. & Noorimotlagh, Z. 2015. Removal of methylene blue and acid orange 7 from aqueous solutions by activated carbon coated with zinc oxide (ZnO) nanoparticles: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *Desalination and Water Treatment*, 55, 252-262.
- Özcan, A., Ömeroğlu, Ç., Erdoğan, Y. & Özcan, A. S. 2007. Modification of bentonite with a cationic surfactant: an adsorption study of textile dye reactive blue 19. *Journal of Hazardous Materials*, 140, 173-179.
- Padervand, M. 2016a. Facile synthesis of the novel Ag [1-butyl 3-methyl imidazolium] Br nanospheres for efficient photodisinfection of wastewaters. *Chemical Engineering Communications*, 203, 1532-1537.
- Padervand, M. 2016b. Visible-light photoactive Ag-AgBr/ α -Ag₃VO₄ nanostructures prepared in a water-soluble ionic liquid for degradation of wastewater. *Applied Nanoscience*, 6, 1119-1126.
- Padervand, M., Asgarpour, F., Akbari, A., Sis, B. E. & Lammel, G. 2019a. Hexagonal core-shell SiO₂ [-MOYI] Cl- Ag nanoframeworks for efficient photodegradation of the environmental pollutants and pathogenic bacteria. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 29, 1314-1323.
- Padervand, M., Fasandouz, F. M. & Beheshti, A. 2019b. [Cu-Ag₂] O-C₃N₄ nanoframeworks for efficient photodegradation of wastewaters. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism*, 44, 175-186.



- Padervand, M., Jalilian, E., Majdani, R. & Goshadezahn, M. 2019c. BiOCl/AgCl-BiOI/AgI quaternary nanocomposite for the efficient photodegradation of organic wastewaters and pathogenic bacteria under visible light. *Journal of Water Process Engineering*, 29, 100789.
- Padervand, M., Lammel, G., Bargahi, A. & Mohammad-Shiri, H. 2019d. Photochemical degradation of the environmental pollutants over the worm-like Nd₂CuO₄-Nd₂O₃ nanostructures. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 18, 100258.
- Qiu, M., Qian, C., Xu, J., Wu, J. & Wang, G. 2009. Studies on the adsorption of dyes into clinoptilolite. *Desalination*, 243, 286-292.
- Ravelli, D., Dondi, D., Fagnoni, M. & Albin, A. 2009. Photocatalysis. A multi-faceted concept for green chemistry. *Chemical Society Reviews*, 38, 1999-2011.
- Sadeghi-Kiakhani, M. & Arami, M. 2012. Elimination of CI basic violet 16 from colored textile effluent using chitosan-ethyl acrylate as a bio-adsorbent. *Journal of Advanced Materials and Novel Coatings*, 1, 15-26.
- Saeed, A., Iqbal, M. & Zafar, S. I. 2009. Immobilization of *Trichoderma viride* for enhanced methylene blue biosorption: batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 406-415.
- Sanoop, P. K., Anas, S., Ananthakumar, S., Gunasekar, V., Saravanan, R. & Ponnusami, V. 2016. Synthesis of yttrium doped nanocrystalline ZnO and its photocatalytic activity in methylene blue degradation. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, S1618-S1626.
- Shamhari, N. M., Wee, B. S., Chin, S. F. & Kok, K. Y. 2018. Synthesis and characterization of zinc oxide nanoparticles with small particle size distribution. *Acta Chimica Slovenica*, 65, 578-585.
- Soltani, R. D. C., Shams Khoramabadi, G., Godini, H. & Noorimotlagh, Z. 2015. The application of ZnO/SiO₂ nanocomposite for the photocatalytic degradation of a textile dye in aqueous solutions in comparison with pure ZnO nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*, 56, 2551-2558.
- Tsai, W., Chang, C., Ing, C. & Chang, C. 2004. Adsorption of acid dyes from aqueous solution on activated bleaching earth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, 72-78.
- Tseng, Y.-C., Lin, Y.-J., Chang, H.-C., Chen, Y.-H., Liu, C.-J. & Zou, Y.-Y. 2012. Effects of Ti content on the optical and structural properties of the Ti-doped ZnO nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 132, 491-494.
- Vafayi, L. & Gharibe, S. 2015. Enhancement of photocatalytic activity of ZnO-SiO₂ by nano-sized Pt for efficient removal of dyes from wastewater effluents. *Iranian Journal of Catalysis*, 5, 365-371.
- Wang, L. K., Hung, Y.-T., Lo, H. H. & Yapijakis, C. 2004. *Handbook of industrial and hazardous wastes treatment*, CRC Press, New York, USA.
- Xie, W., Li, Y., Sun, W., Huang, J., Xie, H. & Zhao, X. 2010. Surface modification of ZnO with Ag improves its photocatalytic efficiency and photostability. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 216, 149-155.
- Zazouli, M. A., Balarak, D., Mahdavi, Y. & Ebrahimi, M. 2013. Adsorption rate of 198 reactive red dye from aqueous solutions by using activated red mud. *Iranian Journal of Health Sciences*, 1, 36-43.

