

Journal of Water and Wastewater, Vol. 34, No. 4, pp: 22-43

# Application of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{BNPs}@\text{ZnS-CdS}$ as an Efficient Photocatalyst in the Visible Region for the Removal of Organic Dyes

M. Khodamorady<sup>1</sup>, K. Bahrami<sup>2\*</sup>

1. Postdoctoral Researcher, Dept. of Organic Chemistry, Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran
2. Prof., Nanoscience and Nanotechnology Research Center (NNRC), Faculty of Chemistry, Razi University, Kermanshah, Iran  
(Corresponding Author) [Kbahrami2@hotmail.com](mailto:Kbahrami2@hotmail.com) and [k.bahrami@razi.ac.ir](mailto:k.bahrami@razi.ac.ir)

(Received March 12, 2023 Accepted July 17, 2023)

#### To cite this article:

Khodamorady, M., Bahrami, K. 2023. "Application of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{BNPs}@\text{ZnS-CdS}$  as an efficient photocatalyst in the visible region for the removal of organic dyes" Journal of Water and Wastewater, 34(4), 22-43.  
<https://doi.org/10.22093/wwj.2023.388851.3330>.

## Abstract

Today, large amounts of wastewater containing dyes and toxic substances enter the environment through industries such as textile, printing, dyeing, spinning, and leather making; therefore, water pollution is one of the most serious environmental problems that affects the quality and health of water. For this reason, removing dyes and toxic substances from water is one of the researchers concerns. In this regard, in this study, magnetic boehmite nanocomposite modified with zinc sulfide-cadmium sulfide ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{BNPs}@\text{ZnS-CdS}$  (ZnS/CdS: 0.25:0.75)) was used as an efficient photocatalyst to remove direct red 16 and rhodamine B dyes in the visible region. This photocatalyst is able to remove anionic and cationic dyes. The properties of the synthesized photocatalyst were investigated using XRD, FTIR, BET, FESEM, VSM, TGA, DRS, zeta potential and EDX. The results showed that the direct red 16 dye was destroyed in a neutral pH with an efficiency of 95%, within 12 min. Regarding rhodamine B, the best result, 97% removal, was obtained at pH=3. Also, the amount of TOC decreased dramatically after dye degradation. Dye degradation for both DR16 and RhB follows first-order kinetics. The advantages of this photocatalyst include ease of separation from the environment, biocompatibility and excellent activity in visible light, recyclability, and ease of synthesis. The light source used in this research is high-pressure mercury lamp, which is cheap and durable and has excellent performance.

**Keywords:** Photocatalyst, Magnetic Boehmite, Dye Removal, ZnS-CdS, High Pressure Mercury Lamp.



## Extended Abstract

### 1. Introduction

Today, industrial wastewater is one of the most important problems of the modern world due to industrialization, population growth and the increase of unlimited human activities. Among the industrial effluents, we can mention the effluents of textile, spinning, dyeing, printing, plastic, paper, cosmetic-sanitary and pharmaceutical industries (Rani et al., 2016).

The presence of a very small amount of synthetic and carcinogenic dyes in industrial effluents has very serious effects on the environment and the health of living beings such as humans, aquatic animals and mammals (Ghosh and Bhattacharyya, 2002; Jamil et al., 2014; Mondal, 2008). Also, dyes in textile wastewater affect various natural processes in water such as photosynthesis, biodegradation, resistance to biological oxidation, and inhibition of light penetration (Bafana et al., 2011). Rhodamine B (RhB) is a nitrogen-containing dye that naturally undergoes anaerobic decomposition and turns into carcinogenic aromatic compounds (Horikoshi et al., 2004). Direct Red 16 is an azo dye that is used in textile and dyeing.

There are various methods to remove colored pollutants, including physical, chemical and biological methods. Some of these methods include membrane filtration, precipitation methods, advanced oxidation processes, the use of adsorbents, and electrolytic filtration, which are usually expensive and time-consuming (Jamil et al., 2014).

For soluble dyes such as rhodamine B and azo dyes, biological treatment methods are not suitable, but AOPs can be a suitable alternative (Guo et al., 2014). Nowadays, the use of cost-effective and efficient heterogeneous photocatalysts has become the focus of researchers' attention. So far, many heterogeneous photocatalysts such as  $SrO_2$ ,  $WO_3$  (Carcel et al., 2011),  $Fe_2O_3$  (Sharma et al., 2014; Song et al., 2008)  $ZrO_2$ , CdS, have been used to remove different types of dyes and pollutants from wastewater.

Heterogeneous metal oxides that have oxidation-reduction and acid-base properties are interesting candidates for the synthesis of photocatalysts. The band gap in metal sulfides is usually shorter than metal oxides and they have the ability to receive visible light directly. To increase the activity of semiconductors, they are combined with metal oxides or sulfides, various metals such as Ni, Fe, manganese and non-metals such as S, N, and F (Abdul Hassan et al., 2022). Among iron oxides,  $Fe_3O_4$  has attracted more attention than other iron oxides due to its good

electronic conductivity, low toxicity, superior magnetic properties, and high biocompatibility. Boehmite is another cheap, stable and recyclable solid nanomaterial whose surface can be easily modified due to the presence of a large number of hydroxyl groups.

In this study, novel magnetic boehmite nanocomposite whose surface was modified with zinc sulfide-cadmium sulfide ( $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$  (0.25:0.75)) was used to remove direct red 16 and rhodamine B dyes. It should be mentioned that the integration of boehmite with iron nanoparticles improves the chemical and mechanical properties of nanoparticles, and increases the hydrophilicity of the nanocomposite. Also, combining zinc sulfide with cadmium sulfide led to a decrease in the band gap of the photocatalyst (less than 1.5 based on DRS results) and an increase in its activity in the visible region.

### 2. Materials and Methods

The materials used in this study are: hydrated aluminum nitrate ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ), iron sulfate ( $FeSO_4$ ), iron chloride ( $FeCl_3$ ), sodium hydroxide (NaOH), sodium sulfide ( $Na_2S$ ), cadmium acetate ( $Cd(OAc)_2$ ), zinc acetate ( $Zn(OAc)_2$ ), potassium dichromate ( $K_2Cr_2O_7$ ), isopropyl alcohol, ammonium oxalate, sodium nitrate, rhodamine B dye  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ , MW: 479.02 g/mol, direct red 16 dye 637.55 g/mol ( $C_{26}H_{17}N_5Na_2O_8S_2$ ) MW: ethanol, etc., all of which were purchased from Merck, the visible light source used in this research is high pressure mercury lamp.

#### 2.1. Synthesis of $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$ photocatalysts

$Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$  photocatalyst was synthesized based on the method mentioned in the previous research (Khodamorady and Bahrami, 2023).

#### 2.2. Dye removal test in the presence of $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$

The performance of photocatalysts in the removal of color from DR16 and RhB synthetic effluents at concentrations of 10, 15 and 20 ppm was investigated. Then, important parameters such as photocatalyst amount, color concentration and pH of the environment were checked. After the studies, the best photocatalyst ( $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$  (0.25:0.75)) was selected. The amount of color removal was checked with the help of ultraviolet-visible spectrometer during the reaction.

### 3. Results and Discussion

In this study, in addition to  $Fe_3O_4@BNPs@CdS$  and  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS$ , three photocatalysts with different molar ratios of zinc sulfide-



cadmium sulfide were synthesized and their photocatalytic performance was investigated in visible light. After laboratory studies, the most efficient photocatalyst in the visible light region is  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{BNPs}@ZnS\text{-CdS}$  with a molar ratio of  $\text{ZnS}:\text{CdS}=0.25:0.75$ , which has unique photocatalytic activity. The optimal photocatalyst was fully identified by XRD, FTIR, BET, FESEM, VSM, TGA, DRS, zeta potential and EDX techniques (Khodamorady and Bahrami, 2023). Studies were conducted with aqueous solution of RhB and DR16 with a concentration of 10 ppm in the presence of the mentioned photocatalysts, and the results are summarized in Table 1. The photocatalytic effect of magnetic boehmite ( $\text{MnPs}@BNPs$ ) was also investigated in the degradation of rhodamine B and direct red 16 dyes in the presence of a high-pressure mercury lamp as a light source (Table 1, entries 1 and 2).

Also, the efficiency of the photocatalyst for the removal of RhB and DR16 dyes under sunlight was also investigated and the related results are given in Table 1 entries 13-14. The most efficient photocatalyst in the visible region is  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{BNPs}@ZnS\text{-CdS}$  with a molar ratio ( $\text{ZnS}/\text{CdS}=0.25/0.75$ ).

**Table 1.** Laboratory investigations to find the best photocatalyst in the UV-visible region

Photocatalyst	Dye	Light	Dye removal (%) <sup>*</sup>
MNPs@BNPs	DR16	Visible	2
MNPs@BNPs	RhB	Visible	4
MNPs@BNPs-CdS	DR16	Visible	45
MNPs@BNPs-CdS	RhB	Visible	24
MNPs@BNPs-ZnS	DR16	Visible	20
MNPs@BNPs-ZnS	RhB	Visible	12
MNPs@BNPs-ZnS-CdS (0.25:0.75)	DR16	Visible	95
MNPs@BNPs-ZnS-CdS (0.25:0.75)	RhB	Visible	70
MNPs@BNPs-ZnS-CdS (0.5:0.5)	DR16	Visible	69
MNPs@BNPs-ZnS-CdS (0.5:0.5)	RhB	Visible	50.5
MNPs@BNPs-ZnS-CdS (0.75:0.25)	DR16	Visible	45.2
MNPs@BNPs-ZnS-CdS (0.75:0.25)	RhB	Visible	25
MNPs@BNPs-ZnS-CdS (0.25:0.75)	DR16	Sun	17
MNPs@BNPs-ZnS-CdS (0.25:0.75)	RhB	Sun	5
MNPs@BNPs	DR16	UV	52
MNPs@BNPs	RhB	UV	30

\*: Time: 60 min

To investigate the photocatalytic activity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{BNPs}\text{-ZnS}\text{-CdS}$ , 10-20 ppm solutions of direct red 16 and rhodamine B dyes were

prepared. Next, the amount of photocatalyst was optimized, and for this purpose, amounts of 0.03, 0.05 and 0.08 gr of photocatalyst were examined, and 0.05 gr of catalyst was chosen as the optimal amount.

After optimizing the amount of photocatalyst and choosing the light source (high pressure mercury lamp), the removal tests of direct red 16 and rhodamine B dyes were performed under visible light. Direct red was removed in the presence of photocatalyst with an excellent efficiency of 95%, and rhodamine B showed an efficiency of 70 (Figures 1 and 2). The amount of photocatalytic removal of DR16 and RhB aqueous solutions was investigated at the maximum absorption wavelength for both dyes. Equation 1 was used to obtain the dye removal efficiency

$$\text{Removal (\%)}=(A_0-A_t/A_0)\times 100 \quad (1)$$

The rate constant was obtained from equation 2

$$\ln(A_t/A_0)=\ln(C_t/C_0)=-kt \quad (2)$$

Kinetic and  $K_{ap}$  (rate constant) graphs related to the photocatalytic dye removal of these dyes are shown in Figures 1 and 2. The removal rate constant of direct red dye was ( $0.0471 \text{ min}^{-1}$ ) (Fig. 1b) and for rhodamine B dye was ( $0.017 \text{ min}^{-1}$ ) (Fig. 2 b). Based on the obtained results, the photocatalytic dye removal process for both dyes follows the first-order rate equation.

pH is another important factor during the photocatalytic dye removal. For this reason, the removal of direct red 16 and rhodamine B dyes was also investigated in acidic and alkaline environments. As Fig. 1c shows, dye removal of direct red at pH=3, is 97%, and at pH=8, it is 48.5% (Fig. 1d).

Based on the zeta potential, the surface charge of the photocatalyst is negative at all pH levels, and at pH=3 the lowest amount of negative charge on the surface is seen, so the repulsion between the anionic dye direct red 16 and the surface of the photocatalyst is the lowest at pH=3, and the dye degradation is the greatest at this point.

The dye removal rate for rhodamine B is shown in Fig. 2. The removal of rhodamine B dye was also investigated in acidic and alkaline pHs. Based on the results (Fig. 2 c,d), the highest degradation rate for rhodamine B dye was obtained at pH=3, 97.5%.

Possible mechanism of photocatalytic degradation is shown in Fig. 3.



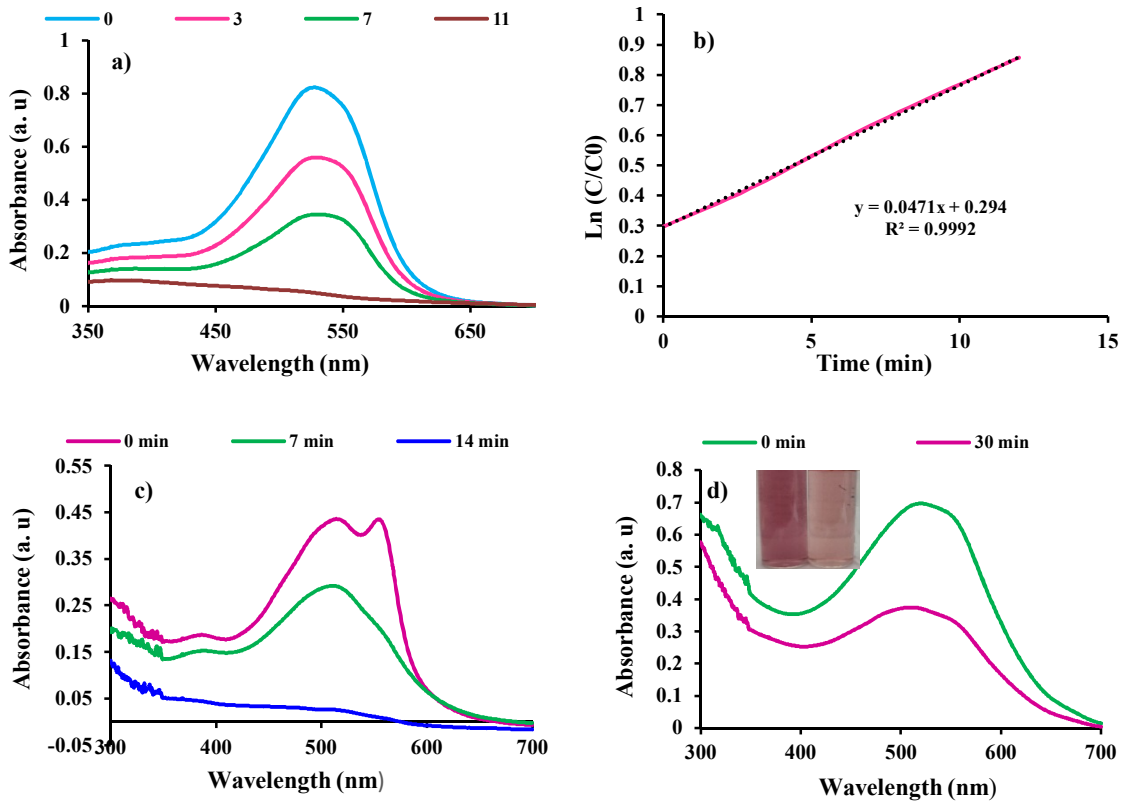


Fig. 1. Photocatalytic removal of a) DR 16, b) pseudo-first-order kinetic curve for DR 16, c) photocatalytic removal of DR 16 in pH=3 and d) in pH= 8

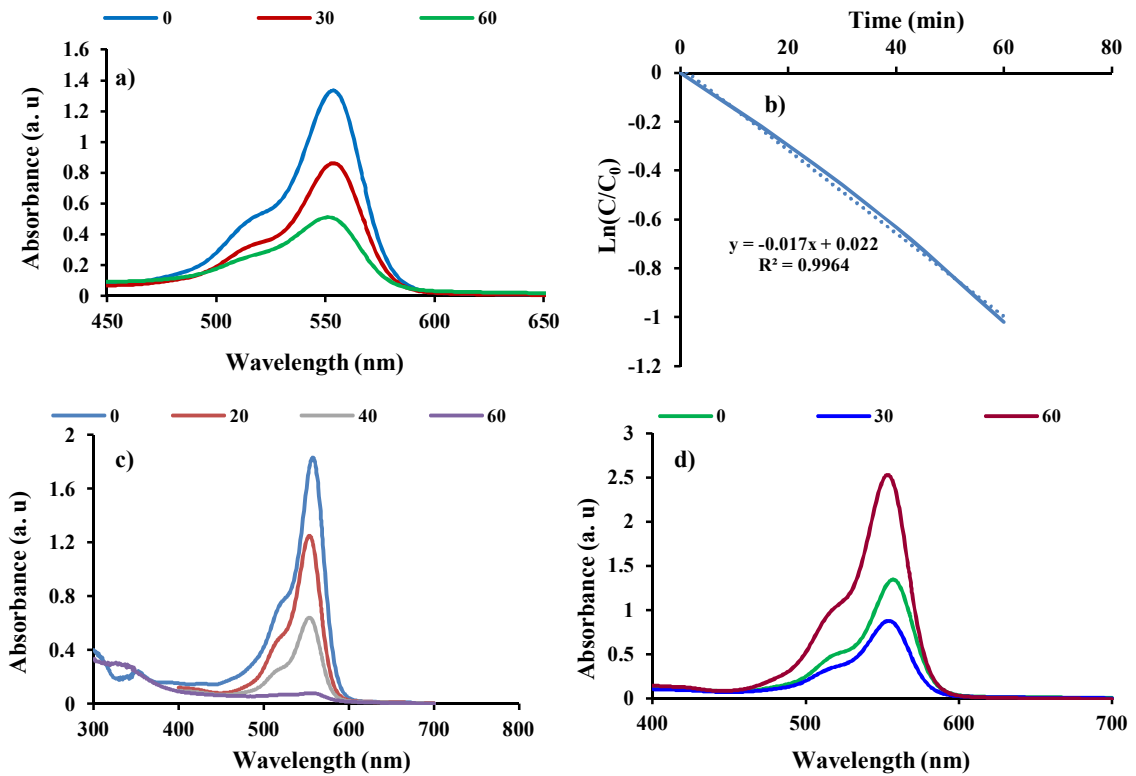


Fig. 2. Photocatalytic removal of a) RhB, b) pseudo-first-order kinetic curve for RhB, c) photocatalytic removal of RhB in pH=3 and d) in pH= 8



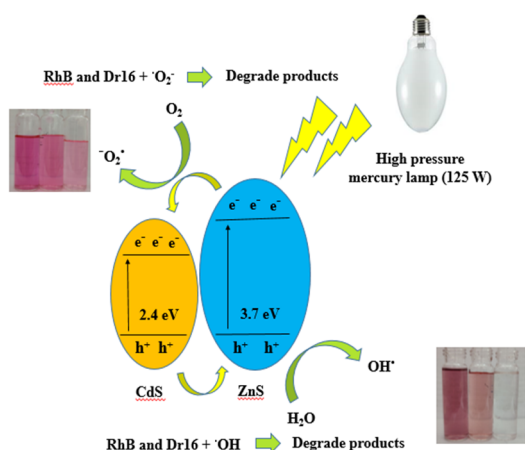


Fig. 3. Photocatalytic decomposition of organic dyes in the presence of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{BNPs}@ZnS\text{-CdS}$

The reusability of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{BNPs}\text{-ZnS}\text{-CdS}$  photocatalyst under visible light for DR16 and RhB solutions in optimal conditions (0.05 g of catalyst, pH=7 and dye concentration: 10 ppm) (Fig. 4).

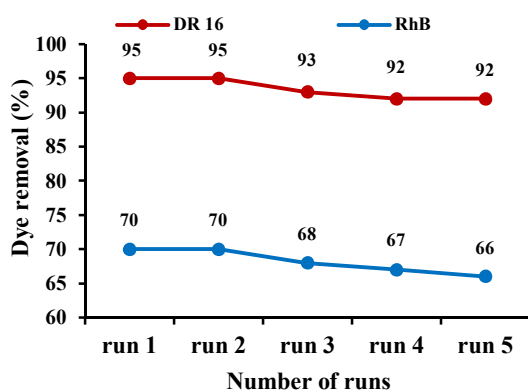


Fig. 4. Recoverability of photocatalyst in removing DR16 and RhB dyes

### 3.1. Discussion and comparison of photocatalyst efficiency with some other photocatalytic systems

The synthesized photocatalyst in this study has a negative charge on the surface, so it works more effectively in the degradation of cationic dyes. Also, high-pressure mercury lamps are cheap and durable compared to many other lamps and light sources. The introduced photocatalyst was synthesized by an easy method, under mild conditions and relatively short time.

The efficiency of the synthesized magnetic nanocomposite was compared with some other photocatalytic systems (Table 2). The hybrid photocatalyst ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{BNPs}@ZnS\text{-CdS}$ ) is superior to most reported photocatalysts in terms of dye degradation time and dye removal speed.

Table 2. Comparison of the photocatalytic activity of the synthesized nanocomposite with some other photocatalytic systems

Catalyst	Light source	Dye	Degradation	Reference
ZnO-ZnS nanowire	Uv-visible	MO	44.1%, 120min	(Gao et al., 2015)
ZnS-CdS	Visible light	MB	45%, 60 min	(Wang et al., 2018)
Ag-AgBr-ZnO	Visible light	MB	92%, 180 min	(Zhang et al., 2013)
ZnS-Cds-PANI	Visible light	MB	70%, 360 min	(Ali, 2020)
$\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@ZnO\text{-ZnS}$	Xe 300 W	RhB	82%, 180 min	(Xu et al., 2020)
MOS2/ZnS/ZnO	Visible light	MO	90%, 360 min	(Zhao et al., 2019)
Co@C-N-S triple doped $\text{TiO}_2$	LED	RhB	92%, 100 min	(Hamadani et al., 2016)
$\text{TiO}_2/\text{CdS}$	High pressure Hg lamp	DR 16	95%, 12 min	(Mittal et al., 2019)

### 3.2. The amount of TOC% after dye removal

In water treatment process, the goal is to reduce the amount of total organic carbon or TOC, because TOC has a great impact on the health, taste and smell of water. Therefore, the amount of total organic carbon was measured before and after the dye degradation for concentrations of 10 to 20 ppm and the results were summarized in Fig. 5.

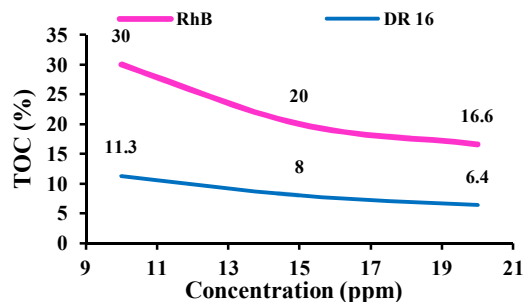


Fig. 5. The amount of TOC% after dye removal

### 4. Conclusions

In this research, magnetic boehmite nanocomposite modified with zinc sulfide-cadmium sulfide  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{BNPs}@ZnS\text{-CdS}$  (0.25:0.75) was used as a heterogeneous photocatalyst to remove direct red 16 and rhodamine B dyes. The results showed that the introduced photocatalyst is efficient, cheap, environmentally friendly, recyclable and sustainable. The photocatalyst is able to degrade both anionic and cationic dyes with high efficiency at pH=7, in the presence of 0.05 g of photocatalyst. Dye degradation for both DR16 and RhB dyes follows the pseudo-first order equation. The photocatalyst was recovered up to five consecutive times and no significant reduction in the dye degradation rate was observed.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۴، شماره ۴، صفحه: ۴۳-۲۲

## کاربرد $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{BNPs}@ \text{ZnS}-\text{CdS}$ به عنوان فوتوکاتالیست کارآمد در ناحیه مرئی برای حذف رنگ‌های آلی

مینو خدامرادی<sup>۱</sup>، کیومرث بهرامی<sup>۲\*</sup>

۱- محقق پسا دکترا، گروه شیمی آلی، دانشکده شیمی،  
دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

۲- استاد، مرکز تحقیقات علوم و فناوری نانو (NNRC)،  
دانشکده شیمی، دانشگاه رازی، کرمانشاه، ایران

(نویسنده مسئول) [Kbahrami2@hotmail.com](mailto:Kbahrami2@hotmail.com) and [k.bahrami@razi.ac.ir](mailto:k.bahrami@razi.ac.ir)

(دریافت ۱۴۰۱/۱۲/۲۱ پذیرش ۱۴۰۲/۴/۲۶)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام بفرمایید:

خدامرادی، م.، بهرامی، ک.، ۱۴۰۲، کاربرد  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{BNPs}@ \text{ZnS}-\text{CdS}$  به عنوان فوتوکاتالیست کارآمد

در ناحیه مرئی برای حذف رنگ‌های آلی "مجله آب و فاضلاب، ۳۴(۴)، ۴۳-۲۲. <https://doi.org/10.22093/wwj.2023.388851.3330>

### چکیده

امروزه مقدار زیادی فاضلاب حاوی رنگ و مواد سمی توسط صنایعی مانند نساجی، چاپ، رنگرزی، ریسندگی و چرم‌سازی وارد محیط‌زیست می‌شود، بنابراین آلودگی آب یکی از جدی‌ترین مشکلات محیط‌زیستی است که کیفیت و سلامت آب را تحت تأثیر قرار می‌دهد. به همین دلیل، حذف رنگ‌ها و مواد سمی از آب یکی از دغدغه‌های پژوهشگران است. در این راستا در این پژوهش، نانوکامپوزیت بوهمیت مغناطیسی اصلاح شده با سولفید روی - سولفید کادمیوم ( $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{BNPs}@ \text{ZnS}-\text{CdS}$  (ZnS/CdS: 0.25:0.75) به عنوان یک فوتوکاتالیست کارآمد برای حذف رنگ‌های DR16 و RhB در ناحیه مرئی، استفاده شد. این فوتوکاتالیست قادر به حذف رنگ‌های آنیونی و کاتیونی بود. خواص فوتوکاتالیست سنتز شده با استفاده از XRD (ساختار فوتوکاتالیست تأیید و حضور سولفید روی و سولفید کادمیوم روی سطح فوتوکاتالیست)، FTIR (تأیید حضور گروه‌های عاملی مختلف روی سطح فوتوکاتالیست)، BET (به دست آمدن مقدار سطح ویژه فوتوکاتالیست و تأیید ساختار مزوپور فوتوکاتالیست)، FESEM (نشان دادن ساختار نسبی فوتوکاتالیست و تخمین اندازه ذرات)، VSM (تعیین قدرت مغناطیسی فوتوکاتالیست)، TGA (تعیین میزان پایداری حرارتی فوتوکاتالیست)، DRS، پتانسیل زتا (تعیین بار سطحی فوتوکاتالیست در pHهای مختلف) و EDX (تأیید سنتز و حضور عناصر اصلی موجود در ساختار فوتوکاتالیست) بررسی شد. نتایج نشان داد که رنگ DR16 در pH خنثی با کارایی ۹۵ درصد در مدت ۱۲ دقیقه از بین رفت. در مورد RhB بهترین نتیجه یعنی حذف ۹۷ درصد در pH معادل ۳ به دست آمد. همچنین، میزان TOC بعد از تخریب رنگ به طور چشمگیری کاهش یافت. تخریب رنگ برای DR16 و RhB از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند. از مزایای این فوتوکاتالیست می‌توان به جدا شدن راحت از محیط، زیست‌سازگاری، فعالیت عالی در نور مرئی، قابلیت بازیافت و سهولت سنتز اشاره کرد. منبع نور استفاده شده در این پژوهش لامپ جیوه‌ای پرفشار بود که ارزان و بادوام است و عملکرد عالی دارد.

**واژه‌های کلیدی:** فوتوکاتالیست، بوهمیت مغناطیسی، حذف رنگ، سولفید روی - سولفید کادمیوم، لامپ جیوه فشار بالا





## ۱- مقدمه

استفاده از روش جذب، امکان حذف آلاینده‌های سمی را ندارد و فقط آنها را جذب می‌کند. روش انعقاد برای تصفیه رنگ‌های نامحلول مفید است. برای رنگ‌های محلول مانند RhB و رنگ‌های آزو روش‌های تصفیه بیولوژیکی مناسب نیست و روش جایگزین مناسب AOPs است (Guo et al., 2014).

AOPs مبتنی بر رادیکال‌های هیدروکسیل بسیار واکنش‌پذیر برای تصفیه فاضلاب هستند (Nidheesh and Gandhimathi, 2011; Kumar and Devi, 2012). این رادیکال‌ها با آلاینده‌های آلی واکنش می‌دهند و آنها را به ترکیبات معدنی مانند یون‌های معدنی، آب و دی‌اکسید کربن تبدیل می‌کنند.

بنابراین امروزه استفاده از فوتوکاتالیست‌های ناهمگن مقرون‌به‌صرفه و کارآمد به کانون توجه پژوهشگران تبدیل شده است. تاکنون فوتوکاتالیست‌های ناهمگن زیادی مانند  $WO_3$  (Carcel et al., 2011)،  $SrO_2$  (Neppolian et al., 2002)،  $Fe_2O_3$  (Sharma et al., 2014)،  $ZnO$  (Song et al., 2008)،  $ZnS$  (Eyasu et al., 2013) و  $CdS$  (Rani et al., 2016) مختلف رنگ‌ها و آلودگی‌ها از فاضلاب استفاده شده است (Rani et al., 2016).

اکسیدهای فلزی مکان‌های فعال، مساحت سطح زیاد، و سطح انرژی زیادی دارند که توانایی تولید تعداد زیادی فوتون در واکنش فوتوکاتالیستی دارند. تاکنون، اکسیدهای فلزی مختلفی مانند  $Fe_2O_3$ ،  $CeO$ ،  $Ag_2O$ ،  $ZnS$ ،  $ZnO$ ،  $Bi_2WO_6$ ،  $CuO$ ،  $SnO_2$ ،  $NiO$  و  $TiO_2$  در ابعاد نانو برای تخریب رنگ‌های آلی در تصفیه آب گزارش شده‌اند (Fatima et al., 2021).

برای افزایش فعالیت نیمه‌هادی‌ها، آنها را با اکسیدها یا سولفیدهای فلزی، فلزات مختلف مانند  $Fe$ ،  $Ni$ ، منگنز و غیرفلزات مانند  $F$ ،  $N$ ،  $S$  ادغام می‌کنند (Abdul Hassan et al., 2022). Zhang et al., 2022 ادغام شدن نیمه‌رساناها نه تنها شکاف باند را کاهش می‌دهد بلکه باعث فعالیت فوتوکاتالیست در ناحیه مرئی می‌شود.

یکی از مشکلات رایج در سیستم‌های تصفیه آب، جداسازی فوتوکاتالیست با استفاده از سانتریفیوژ و فیلتراسیون است. این روش‌ها نه تنها زمان‌بر و پرهزینه هستند، بلکه کاربرد فوتوکاتالیست‌ها را در مقیاس بزرگ محدود می‌کنند (Pang et al., 2016).

امروزه فاضلاب صنعتی با توجه به صنعتی شدن، رشد جمعیت و افزایش فعالیت‌های نامحدود انسانی، یکی از مهم‌ترین معضلات بزرگ دنیای مدرن است. از جمله پساب‌های صنعتی می‌توان به پساب‌های کارخانجات نساجی، ریسندگی، رنگرزی، صنایع چاپ، پلاستیک، کاغذ، آرایشی - بهداشتی و داروسازی اشاره کرد (Rani et al., 2016). تصفیه پساب‌های صنعتی به دلیل تجزیه‌پذیری زیستی کم و سمیت بالای رنگ‌های موجود در آنها، یکی از مهم‌ترین دغدغه‌های نگران‌کننده جهانی است. وجود مقدار بسیار کم رنگ‌های مصنوعی و سرطان‌زا در پساب‌های صنعتی تأثیرات بسیار جدی بر محیط‌زیست و سلامت جانداران مانند انسان‌ها، آبیان و پستانداران دارد (Ghosh and Bhattacharyya, 2002, Jamil et al., 2014).

همچنین رنگ‌های موجود در پساب نساجی بر روی فرایندهای طبیعی مختلف در آب مانند فتوسنتز، تجزیه زیستی، مقاومت در برابر اکسیداسیون بیولوژیکی و مهار نفوذ نور تأثیر می‌گذارند (Bafana et al., 2011).

رنگ‌ها از نظر حلالیت در آب به دو دسته محلول در آب و نامحلول در آب دسته‌بندی می‌شوند. قابل ذکر است که رنگ‌های مصنوعی حلالیت خوبی در آب دارند، بنابراین باید حتماً قبل از تخلیه در آب، آنها را از بین برد (Gürses et al., 2016, Velusamy et al., 2021).

RhB<sup>۱</sup> یک رنگ حاوی نیتروژن است که به‌طور طبیعی تحت تجزیه بی‌هوازی قرار می‌گیرد و به ترکیبات آروماتیک سرطان‌زا تبدیل می‌شود (Horikoshi et al., 2004). DR16<sup>۲</sup> یک رنگ آزو است که در نساجی و رنگرزی کاربرد دارد.

روش‌های مختلفی برای حذف آلاینده‌های رنگی وجود دارد شامل: روش‌های فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی. برخی از این روش‌ها شامل فیلتراسیون غشایی، روش‌های رسوب‌دهی، فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته<sup>۳</sup> استفاده از جاذب‌ها و فیلتراسیون الکترولیتی هستند که معمولاً هزینه‌بر و زمان‌بر هستند (Jamil et al., 2014).

<sup>1</sup> Rhodamine B (RhB)

<sup>2</sup> Direct Red 16 (DR16)

<sup>3</sup> Advanced Oxidation Processes (AOPs)



آسان و سازگاری با محیط زیست دارد (Khodamorady, 2019, Xu, 2020).

## ۲- مواد و روش‌ها

مواد استفاده شده در این پژوهش عبارت‌اند از: نیترات آلومینیم هیدراته  $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$ ، سولفات آهن  $(FeSO_4)$ ، کلرید آهن  $(FeCl_3)$ ، هیدروکسید سدیم  $(NaOH)$ ، سولفید سدیم  $(Na_2S)$ ، استات کادمیم  $(Cd(OAc)_2)$ ، استات روی  $(Zn(OAc)_2)$ ، پتاسیم دی کرومات  $(K_2Cr_2O_7)$ ، ایزوپروپیل الکل<sup>۲</sup>، آمونیوم اگزالات، نیترات سدیم، رنگ RhB،  $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ ، MW: 479.02، دو رنگ DR16،  $C_{26}H_{17}N_5Na_2O_8S_2$ ، 637.55 g/mol، اتانول که همگی از شرکت مرک<sup>۳</sup> خریداری شده‌اند، منبع نور مرئی استفاده شده در این پژوهش لامپ‌های فشار قوی جیوه‌ای بود. طیف‌های FTIR<sup>۴</sup> بر روی دستگاه Shimadzu IR-470 ثبت شد. TGA با STA504 در محدوده دمایی ۲۵ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس با سرعت افزایش حرارت ۱۰ درجه سلسیوس در دقیقه انجام شد. تصاویر FESEM<sup>۵</sup> و EDX<sup>۶</sup> توسط TESCAN MIRA3 انجام شد. الگوی XRD<sup>۷</sup> با استفاده از JEOL-JDX-8030 (۳۰ کیلوولت، ۲۰ میلی آمپر) به دست آمد. پتانسیل زتا با دستگاه SZ-100z Dynamic Light Scattering (Horiba Jobin) ثبت شد. خاصیت مغناطیسی فوتوکاتالیست توسط مغناطیس سنج نمونه ارتعاشی VSM+FORC به دست آمد. طیف DRS<sup>۸</sup> توسط Avaspec-2048-TEC ثبت شد. همچنین طیف فوتولومینسانس<sup>۹</sup> توسط Perkin Elmer LS55 به دست آمد. تخریب DR16 و RhB توسط طیف‌سنج UV-1650PC SHIMADZU- Columbia, MD, USA) بررسی شد.

## ۲-۱- سنتز فوتوکاتالیست‌های $Fe_3O_4@BNPs-ZnS$

### $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$ و $Fe_3O_4@BNPs-CdS$

برای سنتز بوهمیت مغناطیسی اصلاح شده با سولفید کادمیم،

برای حل این مشکل، امروزه در سنتز فوتوکاتالیست‌ها از نانوذرات آهن استفاده می‌شود که این امر منجر به جداسازی و بازیابی راحت فوتوکاتالیست از محیط می‌شود. در بین اکسیدهای آهن،  $Fe_3O_4$  به دلیل رسانایی الکترونیکی خوب، سمیت کم، اندازه ریز ذرات، خواص مغناطیسی برتر و زیست سازگاری بالا، توجه بیشتری را نسبت به سایر اکسیدهای آهن به خود جلب کرده است. خواص مغناطیسی بالای  $Fe_3O_4$  را می‌توان به ساختار اسپینل آن ربط داد (Khodamorady and Bahrami, 2019).

اسپینل‌ها، گروهی از اکسیدهای فلزی با ساختار  $AB_2O_4$  هستند که در آنها A و B کاتیون‌هایی با ساختار کریستالی متفاوت وجود دارد که در آن (A= Mn, Cu, Ni, Co, Fe, Zn) هستند. اکسیدهای فلزی با ساختار اسپینل دارای خواص فوق پارامغناطیسی هستند و کاربردهای زیادی مانند استفاده به عنوان کاتالیزور، استفاده در وسایل الکترونیکی مانند استفاده به عنوان حسگرها و ذخیره انرژی، کاربردهای زیست پزشکی و استفاده در تصفیه آب را دارند (Kefeni et al., 2017).

بوهمیت<sup>۱</sup> یکی دیگر از نانومواد جامد ارزان، پایدار و قابل بازیافت است که سطح آن به خاطر حضور تعداد زیادی از گروه‌های هیدروکسیل به راحتی قابلیت اصلاح دارد (Khodamorady and Bahrami, 2023).

در این پژوهش، از نانوکامپوزیت بوهمیت مغناطیسی که سطح آن با سولفید روی- سولفید کادمیم اصلاح شده،  $(Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS(0.25:0.75))$  برای حذف رنگ‌های DR16 و RhB استفاده شد. این نانوکامپوزیت قبلاً در گروه پژوهشی حاضر سنتز شده و در حذف رنگ‌های متیلن آبی و متیل نارنجی و پساب‌های صنعتی کارایی بسیار خوبی را نشان داده است (Khodamorady and Bahrami, 2023).

قابل ذکر است که ادغام بوهمیت با نانوذرات آهن باعث بهبود خواص شیمیایی و مکانیکی نانوذرات و افزایش خاصیت آب دوستی نانوکامپوزیت می‌شود. همچنین ترکیب شدن سولفید روی با سولفید کادمیم منجر به کاهش شکاف باند فوتوکاتالیست و افزایش فعالیت آن در ناحیه مرئی می‌شود. فوتوکاتالیست معرفی شده، مزایایی مانند ارزان بودن، پایداری، روش سنتز آسان، جداسازی سریع و

<sup>1</sup> Boehmite

<sup>2</sup> Isopropyl Alcohol (IPA)

<sup>3</sup> Merck

<sup>4</sup> Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

<sup>5</sup> Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM)

<sup>6</sup> Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX)

<sup>7</sup> X-Ray Diffraction (XRD)

<sup>8</sup> Diffuse Reflectance Spectroscopy (DRS)

<sup>9</sup> Photoluminescence





واکنش ثابت بماند، آب سرد به جداره راکتور وارد شد و آب گرم شده از سمت دیگر خارج شده و به درون ظرف آب یخ منتقل شد. قابل ذکر است برای جلوگیری از گرم شدن آب همواره تکه‌های یخ به ظرف آب اضافه و دما اندازه‌گیری شد، به این ترتیب دما حین انجام واکنش ثابت ماند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- شناسایی فوتوکاتالیست بهینه

طیف‌های XRD مربوط به نانوذرات بوهمیت مغناطیسی و نانوذرات  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$  (0.25:0.75) در شکل ۱ نشان داده شده‌اند. در الگوی XRD نانوذرات بوهمیت مغناطیسی، پیک‌های ظاهر شده در  $30/38$ ،  $35/79$ ،  $43/49$ ،  $53/92$ ،  $57/45$  و  $63/00$  (JCPDS No. 01-075-0449) که به ترتیب دارای ضریب میلرهای  $440$ ،  $511$ ،  $422$ ،  $400$ ،  $311$ ،  $220$  هستند، تأییدکننده ساختار مکعبی نانوذرات مغناطیسی هستند. پیک‌های ظاهر شده در  $37/51$  و  $72/72$  تأییدکننده حضور نانوذرات بوهمیت در ساختار هستند.

در الگوی XRD مربوط به فوتوکاتالیست  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$ ، پیک‌های ظاهر شده در  $27/12$  (۱۱۱)،  $45/62$  (۲۲۰) و  $64/01$  به CdS مربوط هستند (JCPDS No. 01-089-0440). همچنین پیک‌های دیده شده در  $57/03$  و  $72/02$  تأییدکننده حضور ZnS در ساختار فوتوکاتالیست است (JCPDS No. 01-080-0020).

بقیه پیک‌های دیده شده در  $30/44$ ،  $35/72$ ،  $43/38$ ،  $45/01$ ،  $53/53$  و  $74/57$  تأییدکننده حضور نانوذرات مغناطیسی در ساختار فوتوکاتالیست سنتز شده است (JCPDS No. 01-075-0449) تک پیک موجود در  $72/02$  به نانوذرات بوهمیت اشاره دارد. البته قابل ذکر است که بقیه پیک‌های مربوط به بوهمیت با پیک‌های مربوط به آهن و سولفید روی، هم‌پوشانی دارد.

اندازه نانوذرات با معادله معروف دبای شرر<sup>۲</sup> محاسبه شد. بر اساس معادله، اندازه کریستالی برای CdS بین ۶ تا  $39/7$  نانومتر محاسبه شد و اندازه بلوری برای ZnS بین  $26/7$  تا  $29/1$  نانومتر محاسبه شد. معادله دبای شرر در معادله ۱ نشان داده شده است

محلولی از استات کادمیم (۲۰ میلی‌لیتر محلول آبی ۲ مولار استات کادمیم) به  $Fe_3O_4@BNPs$  تحت سونیکیشن<sup>۱</sup> اضافه شد و مخلوط حاصله به مدت ۱ ساعت تحت رفلاکس در دمای اتاق قرار گرفت. سپس محلولی از سولفید سدیم (۲۰ میلی‌لیتر محلول ۰/۲ مولار سولفید سدیم) به مخلوط اضافه شد و مخلوط در دمای ۶۰ درجه سلسیوس مجدداً تحت رفلاکس قرار گرفت. در نهایت فوتوکاتالیست  $Fe_3O_4@BNPs@CdS$  بعد از جداسازی با آهن ربای خارجی قوی با آب شسته و در دمای ۶۰ درجه سلسیوس در آون خشک شد.

برای سنتز  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS$ ، ۲۰ میلی‌لیتر از محلول ۲ مولار استات روی تحت فراصوت  $Fe_3O_4@BNPs$  اضافه شد و مخلوط در دمای اتاق به مدت ۱ ساعت تحت همزن شدید رفلاکس شد. سپس ۲۰ میلی‌لیتر از محلول ۰/۲ مولار  $Na_2S$  اضافه شد و مخلوط دوباره در دمای ۶۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت رفلاکس شد. نانوذرات  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS$  سرد شده، توسط یک آهن ربای خارجی جدا شده و پس از شستشو با آب در دمای ۶۰ درجه سلسیوس خشک شدند. همچنین فوتوکاتالیست  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$  بر اساس روش بیان شده در پژوهش قبلی سنتز شد (Khodamorady and Bahrami, 2023).

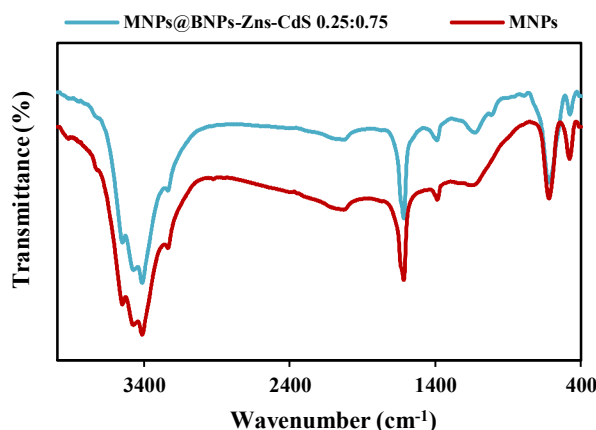
#### ۳-۲- آزمایش حذف رنگ در حضور $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$

عملکرد فوتوکاتالیست‌ها در حذف رنگ از پساب‌های مصنوعی DR16 و RhB در غلظت‌های ۱۰، ۱۵ و ۲۰ ppm بررسی شد. سپس پارامترهای مهمی مانند مقدار فوتوکاتالیست، غلظت رنگ و pH محیط بررسی شد. میزان حذف رنگ به کمک دستگاه طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی در حین واکنش بررسی شد. راکتور استفاده شده در این بررسی شامل یک بشر دوجداره ۲۰۰ میلی‌لیتری که شامل یک دهانه برای ورود آب و یک دهانه برای خروج آب بود و این دهانه‌ها با شلنگ به پمپی درون یک ظرف آب که جای تکه‌های یخ بود، متصل شدند. این راکتور بر روی استیرر به فاصله ۱۵ تا ۲۰ سانتی‌متری از لامپ‌های جیوه تعبیه شده درون یک جعبه قرار گرفت. وقتی محلول رنگ به همراه فوتوکاتالیست درون راکتور ریخته شد، برای اینکه دمای محیط

<sup>2</sup> Debye Scherrer

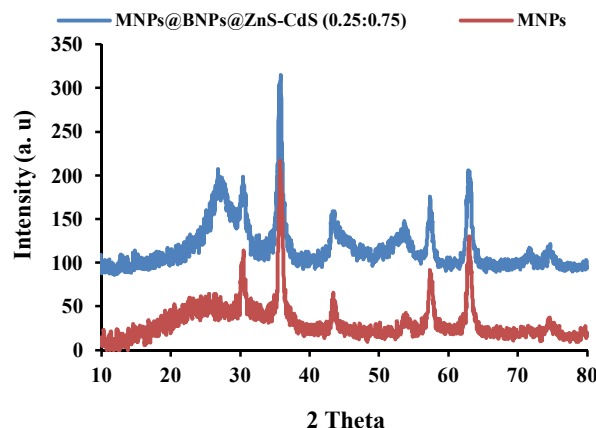
<sup>1</sup> Sonication





**Fig. 2.** FTIR spectra of MNPs and  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$

شکل ۲- طیف‌های مادون قرمز برای نانوذرات آهن و  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$



**Fig. 1.** XRD diagrams of  $Fe_3O_4@BNPs$  and  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$

شکل ۱- طیف فوتوکاتالیست  $Fe_3O_4@BNPs$  و  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$

متعلق به پیوند هیدروژنی بین صفحات بوهیمیت (Khodamorady et al., 2020) بود. ساختار نهایی نانوذرات سنتز شده و اندازه آنها با استفاده از تکنیک FESEM تعیین شد. بر اساس تصاویر FESEM ساختار بوهیمیت مغناطیسی کروی مانند و ذرات دارای توزیع تقریباً یکنواختی هستند (شکل ۳). همان طور که از شکل ۳-b قابل مشاهده است، ساختار کروی مانند نانوذرات حفظ شده و توزیع یکنواختی بر روی سطح بوهیمیت مغناطیسی دارند. همچنین برای تعیین اندازه دقیق ذرات و چگونگی فراوانی توزیع اندازه ذرات از هیستوگرام تعیین توزیع ذرات استفاده شد. بر اساس شکل ۳-c، نانوذرات دارای اندازه بین ۶۰ تا ۱۰۰ نانومتر بیشترین فراوانی را در نمودار توزیع دارند.

عناصر اصلی موجود در ساختار فوتوکاتالیست  $MNPs@BNPs@ZnS-CdS$  با استفاده از تکنیک EDX تعیین شد. همان طور که شکل ۴ نشان می‌دهد تمام عناصر اصلی Fe, Al, O, S, Zn, Cd در ساختار فوتوکاتالیست حضور دارند.

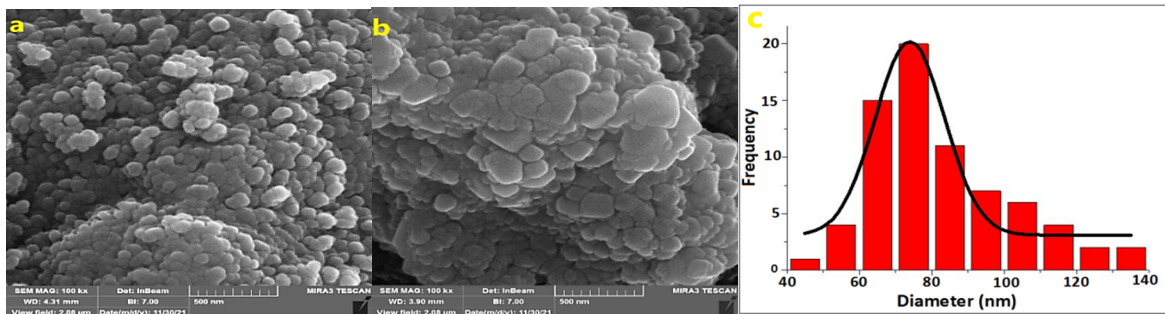
به منظور مقایسه میزان باز ترکیبی الکترون حفره در فوتوکاتالیست نهایی با فوتوکاتالیست‌های حاوی سولفید روی و سولفید کادمیم، از طیف‌سنجی فوتولومینسانس استفاده شد. بر اساس این طیف‌سنجی، هرچه ارتفاع طیف انتشار کوتاه‌تر شود، میزان باز ترکیبی الکترون - حفره کمتر و کارایی فوتوکاتالیست

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

شکل ۲ طیف مادون قرمز  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-$  و  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$  فوتوکاتالیست با نسبت مولی  $ZnS/CdS = 0.25/0.75$  را نشان می‌دهد. همان طور که از شکل ۳ قابل مشاهده است، فرکانس ارتعاشی ظاهر شده در  $480/1 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی Fe-O هشت وجهی و نوار جذب در  $621/9 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی چهاروجهی Fe-O بود. ارتعاش کششی که در  $1133/6 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شد، به گروه هیدروکسیل مولکول آب مربوط بود. پیک ظاهر شده در  $1618/5 \text{ cm}^{-1}$  نیز متعلق به ارتعاش خمشی گروه هیدروکسیل بود. ارتعاشات ظاهر شده در  $3416/1$  و  $3475/6 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نانوذرات آهن و مولکول‌های آب بود (Raleaooa et al., 2017).

در طیف مادون قرمز  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$ ، ارتعاشات ظاهر شده در  $476/9$  و  $622/9 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به Fe-O و Zn-S (Pathak et al., 2013) بود. پیکی که در  $1619/9 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شد به ارتعاش خمشی گروه هیدروکسیل اختصاص داشت. ارتعاشات ظاهر شده در  $3415/6$  و  $3474/8 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به گروه‌های هیدروکسیل روی سطح نانوکامپوزیت و مولکول آب بود. همچنین پیک‌هایی که در  $1135/2$  و  $1382/4 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر شدند،





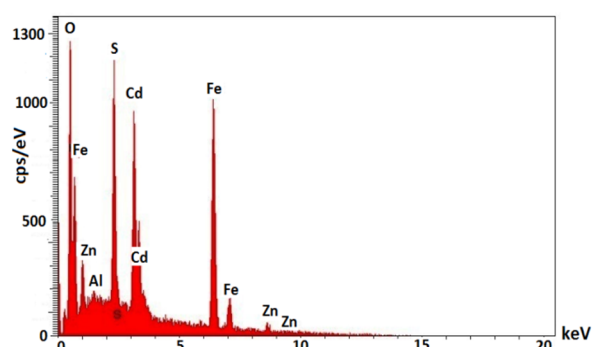
**Fig. 3.** FESEM images of a)  $Fe_3O_4@BNPs$ , b)  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$  and c) histogram size distribution of photocatalyst

شکل ۳- تصاویر FESEM از  $Fe_3O_4@BNPs$  (a) و  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$  (b) و توزیع اندازه هیستوگرام فوتوکاتالیست (c)

قطر منافذ (13.83 nm)، برای فوتوکاتالیست بهینه  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$  (0.25/0.75) به دست آمد. همچنین بر اساس آزمون لانگمیر، سطح ویژه و حجم ذرات (20.70  $cm^3/g$ ) به دست آمد. نمودارهای جذب و واجذب نیترژن (شکل ۶) نشان می‌دهد که فوتوکاتالیست سنتز شده دارای ایزوترم نوع (IV) و ساختار مزوپور است.

بر اساس نمودار TGA در کل ۷/۷۸ درصد از وزن فوتوکاتالیست در طی سه مرحله از دست می‌رود (شکل ۷). در ناحیه ۵۰ تا ۱۰۰ درجه سلسیوس اولین کاهش وزن رخ می‌دهد که مربوط به آب جذب شده و رطوبت به دام افتاده در ساختار فوتوکاتالیست است. کاهش وزن بعدی (۳/۱۵ درصد) در محدوده ۱۰۰ تا ۴۰۰ درجه سلسیوس مربوط به تغییرات شیمیایی و فیزیکی مانند تغییر ساختار سولفید روی به ساختار ورتزیت<sup>۱</sup> و جداسدن نانوذرات  $ZnS$  و  $CdS$  از سطح فوتوکاتالیست است (Qutub et al., 2015, Chen et al., 2019). آخرین کاهش وزن در ۴۰۰ تا ۸۰۰ درجه سلسیوس را می‌توان به جداسازی  $CdS$  و تغییر فاز کریستالی بوهیمیت ربط داد (Bahrami and Khodamorady, 2019).

برای به دست آوردن قدرت مغناطیسی فوتوکاتالیست و مقایسه قدرت مغناطیسی آن با بوهیمیت مغناطیسی از آنالیز VSM استفاده شد. همان طور که شکل ۸ نشان می‌دهد قدرت مغناطیسی  $Fe_3O_4@BNPs$  63.15 emu/g و قدرت مغناطیسی فوتوکاتالیست 42.91 emu/g است. فوتوکاتالیست قدرت مغناطیسی بالایی را



**Fig. 4.** EDX pattern of  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$   
شکل ۴- الگوی EDX فوتوکاتالیست  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$

$Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$  بیشتر می‌شود. شکل ۵-a-طیف فوتولومینسانس فوتوکاتالیست‌های  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS$  و  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$  را نشان می‌دهد. طیف انتشار  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$  در مقایسه با فوتوکاتالیست‌های سولفید روی و سولفید کادمیم ارتفاع کمتری دارد، بنابراین میزان باز ترکیبی الکترون-حفره برای این فوتوکاتالیست از همه کمتر است. برای به دست آوردن شکاف نوار فوتوکاتالیست بهینه از آنالیز DRS استفاده شد (شکل ۵-b). شکاف نوار با استفاده از نمودار  $Tauc$  محاسبه شد. فاصله مماس بر نمودار  $(\alpha h\nu)^{0.5}$  در مقابل  $(Eg)$  انرژی شکاف نوری را با تقریبی خوب بیان می‌کند. شکاف نوار برای نانوکامپوزیت سنتز شده در مقایسه با شکاف باند برای  $CdS$  و  $ZnS$  که به ترتیب 2.42 eV و 3.6eV هستند، بسیار کوتاه‌تر (حدود 1.5 eV) است (شکل ۵-c).

بر اساس آزمون BET سطح ویژه ( $77.66 m^2/g$ )، حجم کل منافذ ( $0.268 cm^3/g$ )، حجم ذرات ( $17.48 cm^3/g$ )، و میانگین

<sup>1</sup> Wurtzite



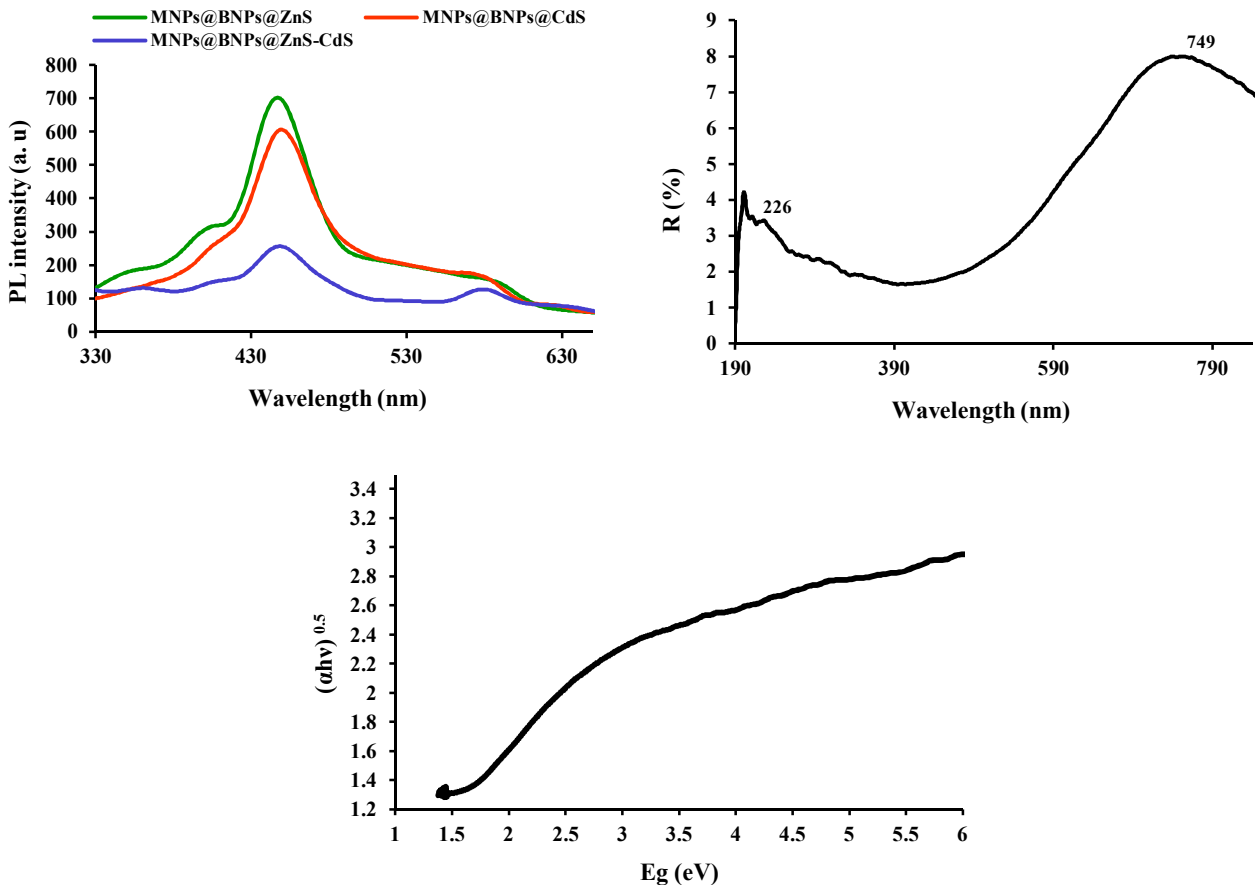


Fig. 5. a) PL spectra of  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$ ,  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS$  and  $Fe_3O_4@BNPs@CdS$ , b) DRS spectrum of nanocomposite and c) Tauc plots of the  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$

شکل ۵-ا) طیف‌های فوتولومینسانس فوتوکاتالیست‌های  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$ ،  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS$  و  $Fe_3O_4@BNPs@CdS$ ، ب) طیف DRS فوتوکاتالیست و ج) نمودار Tauc و شکاف باند فوتوکاتالیست

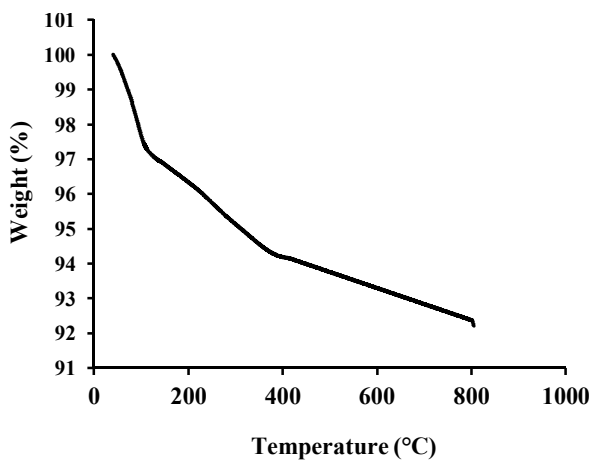


Fig. 7. TGA diagram for  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$   
شکل ۷- منحنی TGA برای فوتوکاتالیست  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$

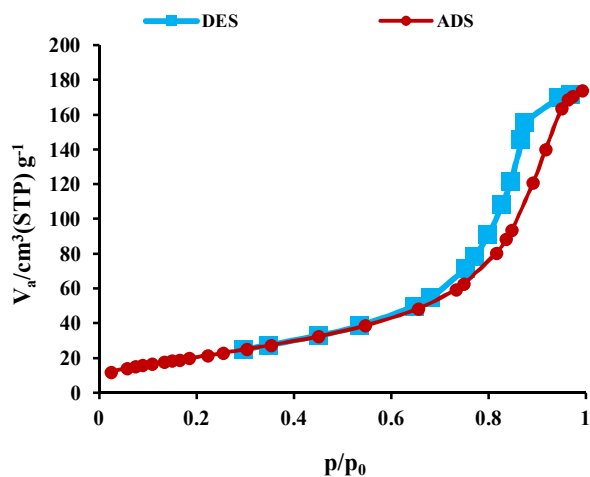


Fig. 6.  $N_2$  absorption and desorption diagrams of photocatalyst

شکل ۶- نمودارهای جذب و واجذب نیتروژن برای فوتوکاتالیست



داده شده است. بار روی سطح فوتوکاتالیست در تمام pHها برای فوتوکاتالیست معرفی شده، منفی است و ذرات یکدیگر را دفع می‌کنند و تجمع نمی‌یابند. در این پژوهش، علاوه بر  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS$  و  $Fe_3O_4@BNPs@CdS$ ، فوتوکاتالیست با نسبت‌های مولی مختلف سولفید روی-سولفید کادمیم سنتز و عملکرد فوتوکاتالیستی آنها در نور مرئی بررسی شد. پس از پژوهش‌های آزمایشگاهی، مشخص شد که کارآمدترین فوتوکاتالیست در ناحیه نور مرئی  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$  با نسبت مولی  $ZnS:CdS=0.25:0.75$  است که فعالیت فوتوکاتالیستی منحصر به فرد دارد. بررسی‌ها با محلول آبی RhB و DR16 با غلظت ۱۰ ppm در حضور فوتوکاتالیست‌های مذکور انجام شد و نتایج در جدول ۲ خلاصه شده است.

اثر فوتوکاتالیستی بوهمیت مغناطیسی (MNP@BNPs) نیز در تخریب رنگ‌های RhB و DR16 در حضور یک لامپ جیوه فشار بالا به عنوان منبع نور مرئی بررسی شد (جدول ۲، ورودی‌های ۱ و ۲).

بر اساس نتایج به دست آمده، در حضور MNP@BNPs، درصد حذف رنگ برای RhB، ۲ درصد و برای DR16، ۴ درصد به دست آمد. همچنین، کارایی فوتوکاتالیست برای حذف رنگ‌های RhB و DR16 تحت نور خورشید نیز بررسی شد و نتایج مربوط به آن در جدول ۲ ورودی‌های ۱۳ و ۱۴ آمده است. کارآمدترین فوتوکاتالیست در ناحیه مرئی  $MNP@BNPs@ZnS-CdS$  با نسبت مولی  $(ZnS/CdS=0.25/0.75)$  است. فعالیت فوتوکاتالیست بهینه در ناحیه نور فرابنفش نیز بررسی شد (جدول ۲، ورودی‌های ۱۵ و ۱۶).

### ۳-۲- بررسی‌های فوتوکاتالیستی

ابتدا، واکنش‌های رنگ‌زدایی RhB و DR16 در تاریکی (در غیاب لامپ جیوه فشار بالا) در حضور  $Fe_3O_4@BNPs-ZnS-CdS$  بررسی شد. پس از ۶۰ دقیقه به ترتیب حدود ۱ و ۳ درصد حذف رنگ مشاهده شد. همچنین، برای فهمیدن مقدار فوتولیز، واکنش‌های حذف رنگ RhB و DR16 به مدت ۱ ساعت در غیاب فوتوکاتالیست تحت تابش لامپ جیوه فشار بالا انجام شد.

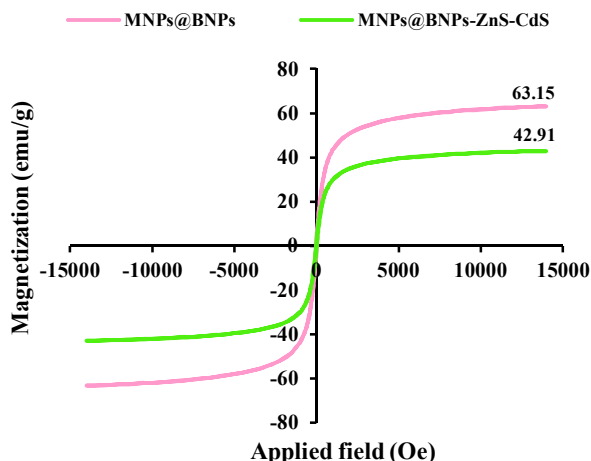


Fig. 8. VSM analysis for  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$  and  $Fe_3O_4@BNPs$

شکل ۸- آنالیز VSM برای  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$  و  $Fe_3O_4@BNPs$

نشان می‌دهد و به راحتی با استفاده از آهن‌ربای خارجی در زمان کم قابل جداسازی از محیط است.

یکی از فاکتورهای مهم در طول فرایند حذف رنگ، پایداری پراکندگی نانوذرات فوتوکاتالیست است. در فرایند حذف رنگ، ذرات سطح نانوکاتالیست نباید انباشته شوند و باید به‌طور مناسب پراکنده شوند تا میزان حذف رنگ افزایش یابد. پتانسیل زتا تکنیکی است که به کمک آن می‌توان پایداری پراکندگی را پیش‌بینی کرد. با اندازه‌گیری پتانسیل زتا نقطه ایزوالکتریک (نقطه‌ای که بار خالص سطح فوتوکاتالیست صفر می‌شود) را به دست آورد. قابل ذکر است که برخی از نانوکامپوزیت‌ها در تمام pHها فقط دارای بار سطحی منفی یا مثبت هستند و نقطه ایزوالکتریک دیده نمی‌شود. در نقطه ایزوالکتریک بار سطحی فوتوکاتالیست صفر است و ذرات انباشته می‌شوند که عملکرد فوتوکاتالیست کاهش می‌یابد (Larsson et al., 2012). پتانسیل زتا برای فوتوکاتالیست در pHهای ۳، ۵ و ۸ در جدول ۱ نشان

جدول ۱- پتانسیل زتا در pHهای مختلف

Table 1. Zeta potential at various pHs

Entry	pH	Zeta potential
1	3	-8.6 mv
2	5	-11.3 mv
3	8	-14.2 mv





جدول ۲- بررسی‌های آزمایشگاهی برای یافتن بهترین فوتوکاتالیست در ناحیه فرابنفش و مرئی

**Table 2.** Laboratory investigations to find the best photocatalyst in the UV-visible region

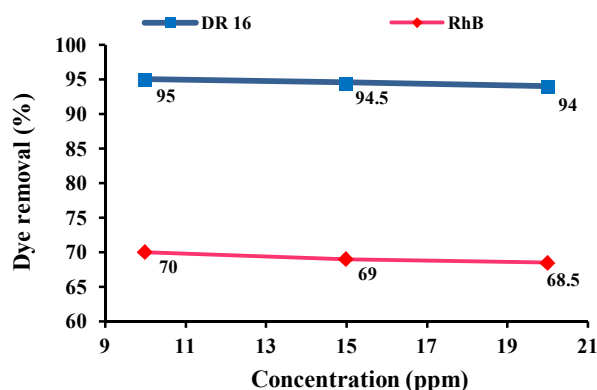
Entry	Photocatalyst	Dye	Light	Dye removal (%)	Time (min)
1	MNPs@BNPs	DR16	Visible	2	60
2	MNPs@BNPs	RhB	Visible	4	60
3	MNPs@BNPs-CdS	DR16	Visible	45	60
4	MNPs@BNPs-CdS	RhB	Visible	24	60
5	MNPs@BNPs-ZnS	DR16	Visible	20	60
6	MNPs@BNPs-ZnS	RhB	Visible	12	60
7	MNPs@BNPs-ZnS-CdS (0.25:0.75)	DR16	Visible	95	60
8	MNPs@BNPs-ZnS-CdS (0.25:0.75)	RhB	Visible	70	60
9	MNPs@BNPs-ZnS-CdS (0.5:0.5)	DR16	Visible	69	60
10	MNPs@BNPs-ZnS-CdS (0.5:0.5)	RhB	Visible	50.5	60
11	MNPs@BNPs-ZnS-CdS (0.75:0.25)	DR16	Visible	45.2	60
12	MNPs@BNPs-ZnS-CdS (0.75:0.25)	RhB	Visible	25	60
13	MNPs@BNPs-ZnS-CdS (0.25:0.75)	DR16	Sun	17	60
14	MNPs@BNPs-ZnS-CdS (0.25:0.75)	RhB	Sun	5	60
15	Photocatalyst	DR16	UV	52	60
16	MNPs@BNPs	RhB	UV	30	60

۰/۰۳، ۰/۰۵ و ۰/۰۸ گرم از فوتوکاتالیست بررسی شد که مقدار ۰/۰۵ گرم کاتالیست به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد. افزایش بیشتر مقدار فوتوکاتالیست تأثیری در افزایش بازده حذف رنگ ندارد.

بعد از بهینه‌سازی مقدار فوتوکاتالیست و انتخاب منبع نور (لامپ جیوه فشار بالا به عنوان منبع نور مرئی)، تست‌های حذف رنگ‌های DR16 و RhB تحت نور مرئی انجام شدند. محلول ۱۰ ppm رنگ DR16 با بازده بسیار عالی ۹۵ درصد و محلول ۱۰ ppm رنگ RhB با بازده خوب ۷۰ درصد در حضور فوتوکاتالیست MNPs@BNPs-ZnS-CdS (0.25:0.75) حذف رنگ را نشان دادند (شکل‌های ۱۰ و ۱۱).

بررسی میزان حذف فوتوکاتالیستی محلول‌های آبی DR16 و RhB در طول موج جذب ماکسیمم برای هر دو رنگ بررسی شد. برای به دست آوردن کارایی حذف رنگ از معادله ۲ استفاده شد

$$\text{Removal (\%)} = (A_0 - A_t / A_0) \times 100 \quad (2)$$



**Fig. 9.** The effect of increasing concentration on the amount of dye removal

شکل ۹- تأثیر افزایش غلظت بر روی میزان حذف رنگ

### ۳-۲-۱- تأثیر غلظت رنگ بر روی فرایند فوتوکاتالیستی

برای بررسی فعالیت فوتوکاتالیستی  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@BNPs-ZnS-CdS}$  محلول‌های ۱۰ تا ۲۰ ppm از رنگ‌های DR16 و RhB تهیه شدند. نتایج مربوط به تأثیر غلظت رنگ بر میزان تخریب در شکل ۹ نشان داده شده است.

### ۳-۲-۲- تأثیر مقدار فوتوکاتالیست بر روی فرایند حذف رنگ

در ادامه مقدار فوتوکاتالیست بهینه شد و برای این منظور مقدار



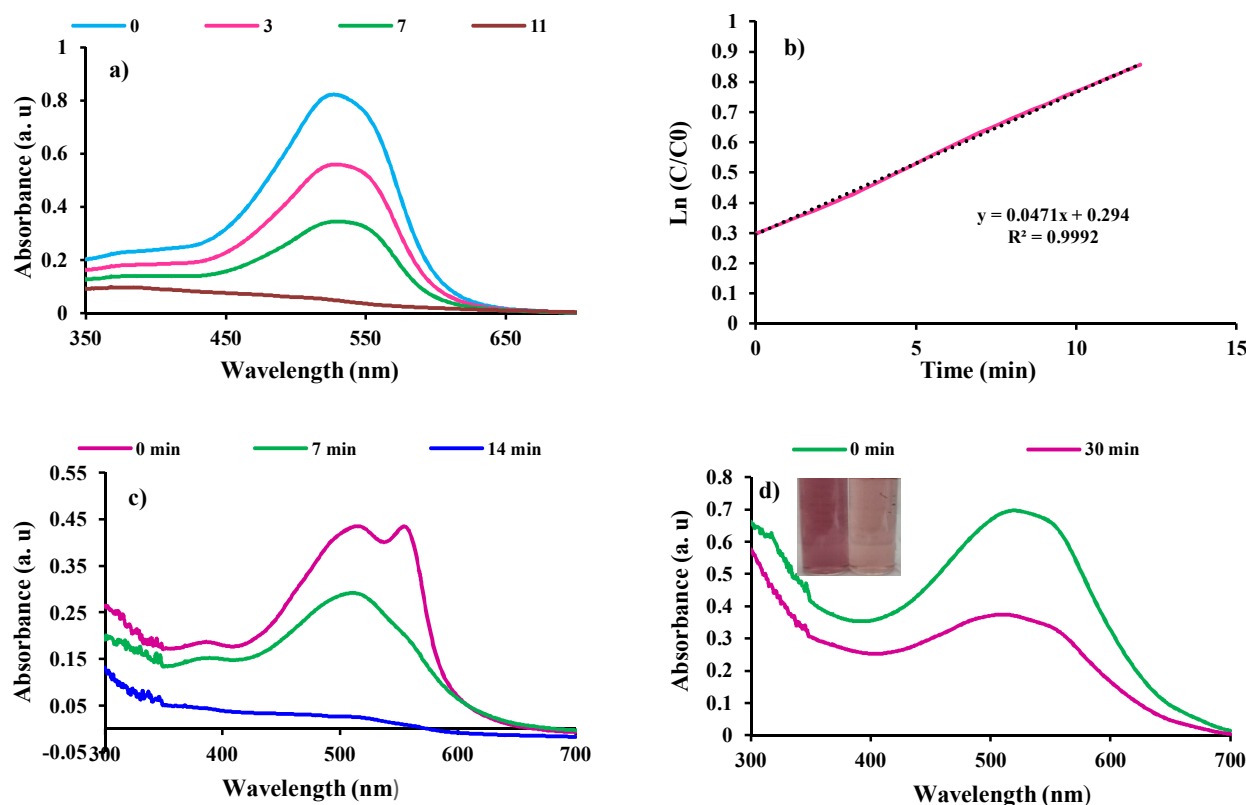


Fig. 10. Photocatalytic removal of a) DR16, b) pseudo-first-order kinetic curve for DR16, c) photocatalytic removal of DR16 in pH=3 and d) in pH= 8

شکل ۱۰- حذف فوتوکاتالیستی DR16 (a)، منحنی سنتیک شبه مرتبه اول برای DR16 (b)، حذف فوتوکاتالیستی DR16 در pH=3 (d) و pH=8 (c)

شده است. ثابت سرعت حذف رنگ DR16 ( $0.0471 \text{ min}^{-1}$ ) (شکل ۱۰-ب) و برای رنگ RhB ( $0.017 \text{ min}^{-1}$ ) (شکل ۱۱-ب) به دست آمد.

### ۳-۲-۳- تأثیر میزان pH بر روی حذف رنگ

عامل مهم دیگر، میزان pH حین فرایند فوتوکاتالیستی حذف رنگ است. برای بررسی نقش میزان pH محیط واکنش، حذف رنگ های DR16 و RhB در محیط های اسیدی و قلیایی هم بررسی شد. همان طور که شکل ۱۰-ج نشان می دهد حذف رنگ DR16 در pH معادل ۳، ۹۷ درصد به دست آمد. در pH معادل ۸، میزان حذف رنگ DR16، ۴۸/۵ درصد است (شکل ۱۰-د). بر اساس پتانسیل زتا بار سطح فوتوکاتالیست در تمامی pH ها منفی است که در pH معادل ۳ کمترین مقدار بار منفی روی سطح وجود دارد، پس دافعه

که در آن

$A_0$  جذب محلول رنگ در زمان صفر و  $A_t$  جذب نمونه نهایی در زمان  $t$  است. پس از محاسبات، سینتیک شبه مرتبه اول برای تخریب رنگ به دست آمد. همچنین ثابت سرعت از معادله ۳ به دست آمد

$$\ln(A_t/A_0) = \ln(C_t/C_0) = -kt \quad (3)$$

که در آن

$C_0$  غلظت رنگ آلی در زمان اولیه و  $C_t$  غلظت رنگ آلی در زمان  $t$  است.

نمودارهای سنتیکی و  $K_{ap}$  (ثابت سرعت) مربوط به حذف رنگ فوتوکاتالیستی این رنگ ها در شکل های ۱۰ و ۱۱ نشان داده



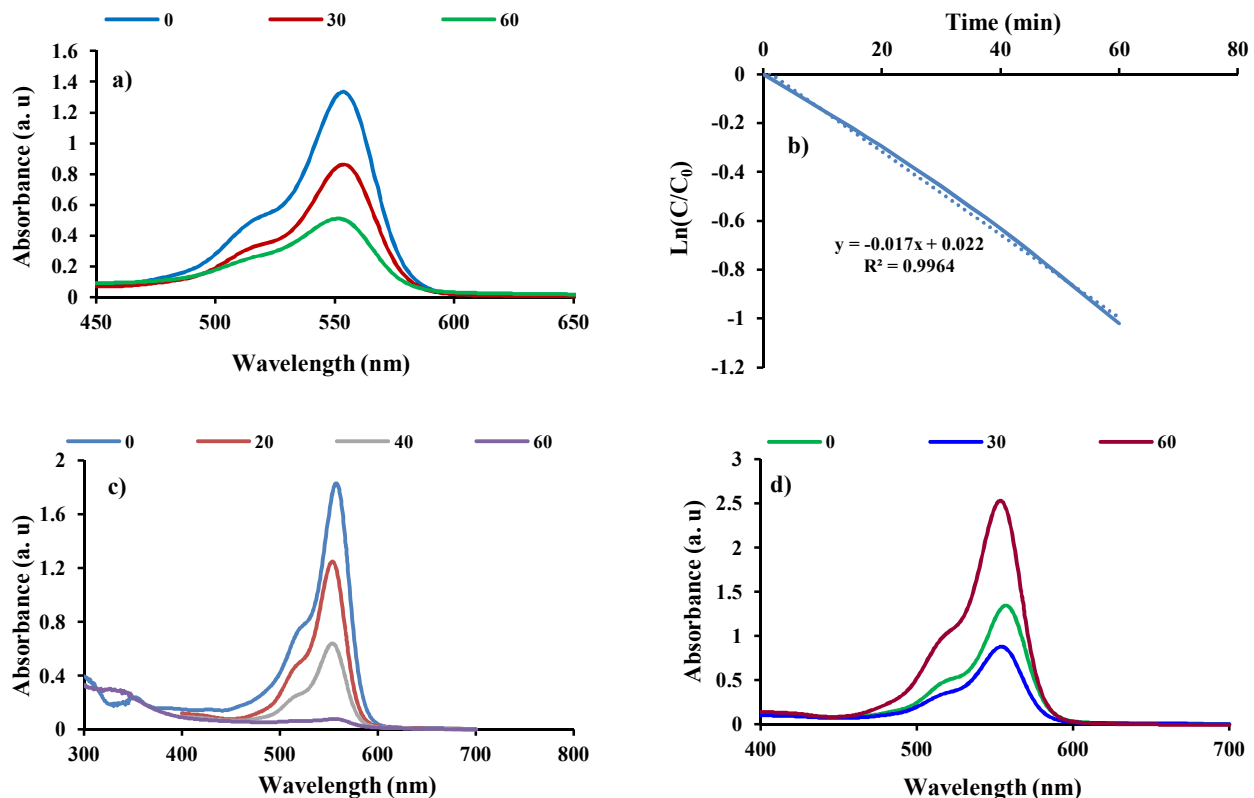


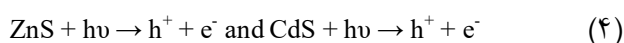
Fig. 11. Photocatalytic removal of a) RhB, b) pseudo-first-order kinetic curve for RhB, c) photocatalytic removal of RhB in pH=3 and d) in pH= 8

شکل ۱۱- حذف فوتوکاتالیستی RhB، b) منحنی سنتیک شبه مرتبه اول برای RhB، c) حذف فوتوکاتالیستی RhB در pH= 8 در (d و pH=3 در RhB حذف فوتوکاتالیستی

al., 2000) بنابراین در pHهای قلیایی بار روی سطح رنگ منفی شده و دافعه بین سطح فوتوکاتالیست و رنگ بیشتر می شود و میزان تخریب نیز کاهش می یابد. مولکول رنگ RhB در محیط اسیدی بار مثبت و در محیط قلیایی بار منفی می گیرد.

### ۳-۳- مکانیسم احتمالی و گونه های رادیکال فعال برای حذف رنگ در حضور MNPs@BNPs@ZnS-CdS

فرایندهای تخریب فوتوکاتالیستی در معادلات (۴ تا ۱۲) و شکل ۱۲ نشان داده شده است. ابتدا، الکترون ها و حفره ها با تابش فوتون نور به ZnS ایجاد می شوند. انتقال الکترون از VB سولفید روی به VB سولفید کادمیم و انتقال حفره از CB سولفید کادمیم به CB سولفید روی است

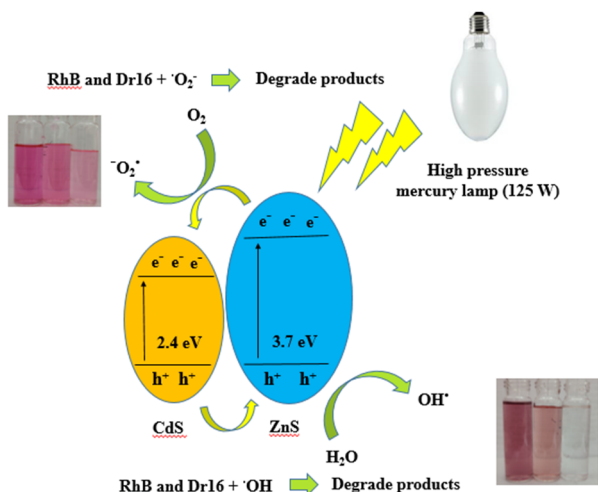


واکنش های اکسایش و کاهش به صورت زیر بیان می شوند

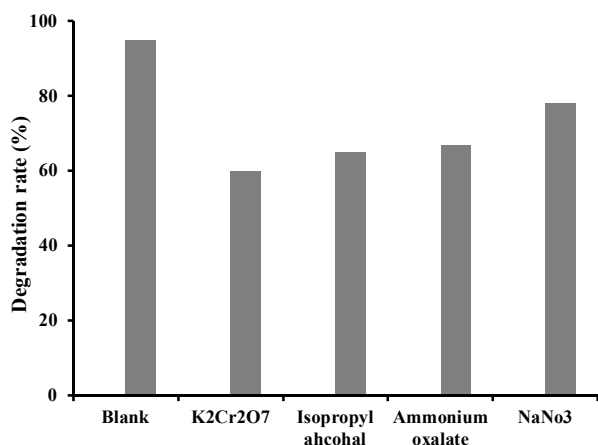
بین رنگ آنیونی DR16 و سطح فوتوکاتالیست در pH معادل ۳ کمترین مقدار است و بیشترین تخریب رنگ ۹۷ درصد در این نقطه رخ می دهد. هرچه به سمت pHهای بالاتر و قلیایی پیش می رویم (pH معادل ۸)، میزان بار منفی روی سطح فوتوکاتالیست زیاد شده و دافعه الکتروستاتیکی بین رنگ و سطح افزایش می یابد و نیز جذب رنگ بر روی سطح فوتوکاتالیست کم شده، بنابراین میزان تخریب رنگ کاهش می یابد.

میزان حذف رنگ برای RhB و معادله خط آن در شکل ۱۱-a- ۱۱-b نشان داده شده است. حذف رنگ RhB در pHهای اسیدی و قلیایی هم بررسی شد. بر اساس نتایج (شکل ۱۱-c و ۱۱-d)، بیشترین میزان تخریب برای رنگ RhB در pH معادل ۳، ۹۷/۵ درصد به دست آمد. کاهش در جذب، با افزایش pH پس از pH معادل ۳، در مورد RhB می تواند به وجود یک گروه اسیدی در ساختار رنگ نسبت داده شود که ممکن است با افزایش pH تجزیه شده و بار منفی روی سطح مولکول رنگ ایجاد می شود (Gupta et





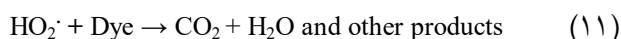
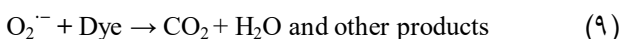
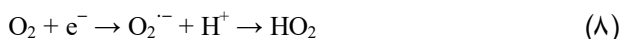
**Fig. 12.** Photocatalytic decomposition of organic dyes in the presence of  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$   
 شکل ۱۲- تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ‌های آلی در حضور  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$



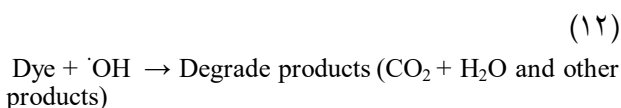
**Fig. 13.** The effect of different radical absorbers on photocatalytic degradation of DR16  
 شکل ۱۳- تأثیر جذب‌کننده‌های مختلف رادیکال بر تخریب فوتوکاتالیستی DR16

در ادامه، قابلیت استفاده مجدد از فوتوکاتالیست در  $Fe_3O_4@BNPs-ZnS-CdS$  تحت نور مرئی برای محلول‌های آبی رنگ‌های DR16 و RhB در شرایط بهینه (۰/۰۵ گرم کاتالیست، pH معادل ۷، تحت و غلظت ۱۰ ppm از رنگ‌ها) تا ۵ بار ارزیابی شد که نتایج آن در شکل ۱۴ نشان داده شده است. در فرایند تصفیه آب، هدف کاهش میزان کربن آلی کل<sup>۱</sup> است

<sup>1</sup> Total Organic Carbon (TOC)



آب جذب شده و آنیون هیدروکسیل منبع رادیکال‌های هیدروکسیل هستند. در فرایندهای فوتوکاتالیستی، گونه‌های فعالی مانند  $\cdot OH$ ،  $O_2^{\cdot -}$ ،  $\cdot HO_2$ ،  $h^+$ ،  $e^-$  مسئول تخریب رنگ‌ها و آلاینده‌های آلی هستند (Gao et al., 2015, Khan et al., 2016). وجود اکسیژن در فرایند فوتوکاتالیستی از ترکیب مجدد الکترون‌ها و حفره‌ها جلوگیری می‌کند



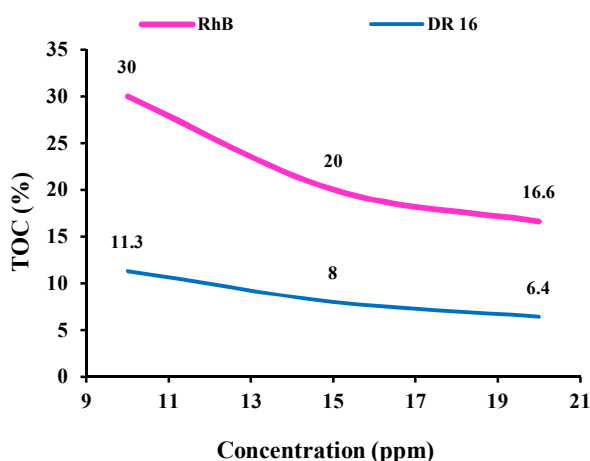
به منظور تعیین نقش گونه‌های فعال و تأثیر آنها در فرایند فوتوکاتالیستی، از ترکیباتی مانند  $K_2Cr_2O_7$ ، IPA، آمونیوم اگزالات و نیترات سدیم به ترتیب به عنوان جذب‌کننده برای  $O_2^{\cdot -}$ ،  $\cdot OH$ ، حفره‌ها ( $h^+$ ) و الکترون‌ها ( $e^-$ ) استفاده شد (شکل ۱۳). نتایج نشان داد که مهم‌ترین گونه‌های مسئول در تخریب فوتوکاتالیستی DR16 رادیکال‌های سوپر اکسید  $O_2^{\cdot -}$  و هیدروکسید  $\cdot OH$  هستند. میزان حذف رنگ در حضور  $K_2Cr_2O_7$  (به عنوان به دام اندازنده رادیکال سوپر اکسید) از ۹۵ به ۶۰ درصد کاهش یافت. در حضور IPA به عنوان جذب‌کننده رادیکال هیدروکسید، میزان تخریب از ۹۵ به ۶۵ درصد کاهش یافت.



جدول ۳- مقایسه فعالیت فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت سنتز شده با برخی سیستم‌های فوتوکاتالیستی دیگر

**Table 3.** Comparison of the photocatalytic activity of the synthesized nanocomposite with some other photocatalytic systems

Catalyst	Light source	Dye	Degradation	Reference
ZnO-ZnS nanowire	Hg-arc (300 W)	MO	90%, 40min	(Gao et al., 2015)
ZnS-CdS	Uv-visible	MO	44.1%, 120min	(Wang et al., 2018)
Ag-AgBr-ZnO	Sunlight	RhB	90%, 60 min	(Zhang et al., 2013)
ZnS-Cds-PANI	Visible light	MB	45%, 60 min	(Ali, 2020)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub> @ZnO-ZnS	Visible light	MB	92%, 180 min	(Xu et al., 2020)
MOS <sub>2</sub> /ZnS/ZnO	Xe 300 W	RhB	82%, 180 min	(Zhao et al., 2019)
Co@C-N-S triple doped TiO <sub>2</sub>	Visible light	MO	90%, 360 min	(Hamadani et al., 2016)
TiO <sub>2</sub> /CdS	LED	RhB	92%, 100 min	(Mittal et al., 2019)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @BNPs@ZnS-CdS (0.25:0.75)	High pressure Hg lamp	DR16	95%, 12 min	This work



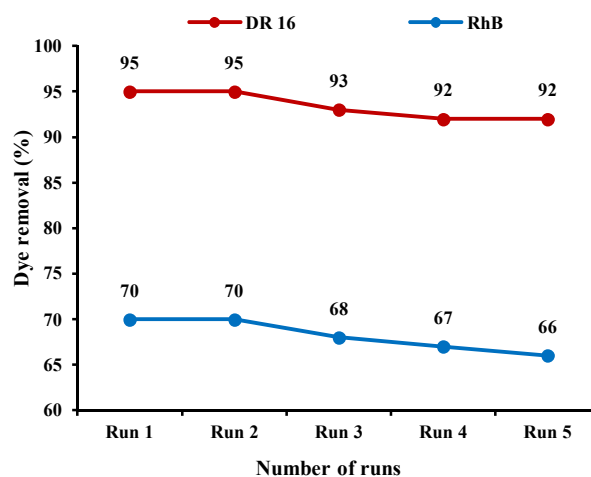
**Fig. 15.** The amount of TOC(%) after dye removal

شکل ۱۵- مقدار TOC بر اساس درصد بعد از حذف رنگ

۳-۴- بحث و مقایسه کارایی فوتوکاتالیست با برخی سیستم‌های فوتوکاتالیستی دیگر

فوتوکاتالیست سنتز شده در این پژوهش، دارای کارایی بسیار خوبی در حذف رنگ‌های آنیونی و کاتیونی بود و با توجه به اینکه سطح آن بار منفی داشت، در تخریب رنگ‌های کاتیونی مؤثرتر عمل کرد.

از دیگر مزیت‌های این پژوهش استفاده از لامپ‌های جیوه فشار بالا بود که نسبت به خیلی از لامپ‌ها و منبع نورهای دیگر



**Fig. 14.** Recoverability of photocatalyst in removing DR16 and RhB dyes

شکل ۱۴- قابلیت بازیابی فوتوکاتالیست در حذف رنگ‌های

RhB و DR16

زیرا TOC تأثیر زیادی بر سلامت، طعم و بوی آب دارد (Khodamorady et al., 2023). بنابراین مقدار TOC قبل از فرایند تخریب رنگ و بعد از فرایند تخریب برای غلظت‌های ۱۰ تا ۲۰ ppm اندازه‌گیری شد و نتایج بر اساس درصد TOC محاسبه شد (شکل ۱۵).





۷. در حضور ۰/۰۵ گرم فوتوکاتالیست و غلظت ۱۰ ppm از رنگ تخریب کند.

تخریب رنگ برای رنگ‌های DR16 و RhB از معادله شبه‌درجه اول تبعیت می‌کند. همچنین بعد از بررسی مشخص شد که گونه‌های رادیکال سوپراکسید و هیدروکسید موثرترین گونه‌های رادیکالی مسئول تخریب رنگ هستند. میزان TOC قبل و بعد از فرایند فوتوکاتالیستی حذف رنگ بررسی شد و به‌طور شاخصی کاهش یافت. فوتوکاتالیست تا ۵ بار متوالی بازیابی شد و کاهش چشمگیری در میزان تخریب رنگ مشاهده نشد. لامپ‌های جیوه‌ای فشار بالا که در این پژوهش به‌عنوان منبع نور مرئی استفاده شدند بسیار پایدار، ارزان و کارآمد هستند.

#### ۵- قدردانی

نویسندگان، از حمایت شورای پژوهشی دانشگاه رازی و بنیاد ملی علم ایران نهایت تشکر را دارند. همچنین این پژوهش پروژه‌ای با شماره ۹۹۰۲۶۷۴۱ تحت حمایت مالی بنیاد ملی علم ایران: INSF بود.

ارزان و بادوام هستند و طول عمر مفید این لامپ‌ها حداقل ۵۰۰۰ ساعت است. فوتوکاتالیست معرفی شده با روش آسان، در شرایط ملایم و زمان نسبتاً کوتاه سنتز شد. در ادامه کارآمدی نانوکامپوزیت مغناطیسی سنتز شده با برخی دیگر از سیستم‌های فوتوکاتالیستی مقایسه شد که نتایج در جدول ۳ نشان داده شده است. فوتوکاتالیست هیبریدی ( $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$ ) از نظر زمان تخریب رنگ و سرعت حذف رنگ نسبت به اکثر فوتوکاتالیست‌های گزارش شده برتری دارد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکامپوزیت بوهیمیت مغناطیسی اصلاح شده با سولفید روی - سولفید کادمیوم  $Fe_3O_4@BNPs@ZnS-CdS$  (0.25:0.75) به‌عنوان فوتوکاتالیست ناهمگن برای حذف رنگ‌های DR16 و RhB، همچنین AOPs برای تخریب رنگ به کار رفت. نتایج نشان داد که فوتوکاتالیست معرفی شده کارآمد، ارزان، سازگار با محیط‌زیست، بازیافت‌پذیر و پایدار است. فوتوکاتالیست قادر است رنگ‌های آنیونی و کاتیونی را با بازده بالا در pH معادل

## References

- Abdul Hassan, M. M., Hassan, S. S. & Hassan, A. K. 2022. Comparative of green-synthesis of bimetallic nanoparticles iron/nickel (Fe/Ni) and supported on zeolite 5A: heterogeneous fenton-like for dye removal from aqueous solutions. *Asian Journal of Water, Environment and Pollution*, 19, 53-66. <https://doi.org/10.3233/AJW220071>.
- Ali, H. 2020. Ternary system from mesoporous CdS-ZnS modified with polyaniline for removal of cationic and anionic dyes. *Research on Chemical Intermediates*, 46, 571-592. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03968-0>.
- Bafana, A., Devi, S. S. & Chakrabarti, T. 2011. Azo dyes: past, present and the future. *Environmental Reviews*, 19, 350-371.
- Bahrami, K. & Khodamorady, M. 2019. Design of BNPs-TAPC palladium complex as a reusable heterogeneous nanocatalyst for the O-arylation of phenols and N-arylation of amines. *Catalysis Letters*, 149, 688-698. <https://doi.org/10.1007/s10562-018-2627-6>.
- Carcel, R. A., Andronic, L. & Duta, A. 2011. Photocatalytic degradation of methyloange using  $TiO_2$ ,  $WO_3$  and mixed thin films under controlled pH and  $H_2O_2$ . *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11, 9095-9101. <https://doi.org/10.1166/jnn.2011.4283>.
- Chen, Y., Ren, X., Zhang, K. & Wang, L. 2019. Structure and photoluminescence of ZnS/CdS<sub>1-x</sub>Sex nanocomposite prepared by a two-step process. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 100, 42-47. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.04.041>.



- Eyasu, A., Yadav, O. P. & Bachheti, R. K. 2013. Photocatalytic degradation of methyl orange dye using Cr-doped ZnS nanoparticles under visible radiation. *International Journal of ChemTech Research*, 5, 1452-1461.
- Fatima, R., Warsi, M. F., Sarwar, M. I., Shakir, I., Agboola, P. O., Aboud, M. F. A., et al. 2021. Synthesis and characterization of hetero-metallic oxides-reduced graphene oxide nanocomposites for photocatalytic applications. *Ceramics International*, 47, 7642-7652. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.106>.
- Gao, X., Wang, J., Yu, J. & Xu, H. 2015. Novel ZnO–ZnS nanowire arrays with heterostructures and enhanced photocatalytic properties. *CrystEngComm*, 17, 6328-6337. <https://doi.org/10.1039/C5CE01078K>.
- Ghosh, D. & Bhattacharyya, K. G. 2002. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Science*, 20, 295-300. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00081-3](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00081-3).
- Guo, S., Zhang, G. & Wang, J. 2014. Photo-fenton degradation of rhodamine B using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kaolin as heterogeneous catalyst: characterization, process optimization and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 433, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.07.017>.
- Gupta, V. K., Mohan, D., Sharma, S. & Sharma, M. 2000. Removal of basic dyes (rhodamine B and methylene blue) from aqueous solutions using bagasse fly ash. *Separation Science and Technology*, 35, 2097-2113. <https://doi.org/10.1081/SS-100102091>.
- Gürses, A., Acikyildiz, M., Günes, K., Gürses, M. S., Gürses, A. 2016. Classification of dye and pigments. *Dyes and Pigments*, 31-45. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_3).
- Hamadani, M., Karimzadeh, S., Jabbari, V. & Villagran, D. 2016. Synthesis of cysteine, cobalt and copper-doped TiO<sub>2</sub> nanophotocatalysts with excellent visible-light-induced photocatalytic activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 41, 168-176. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.06.085>.
- Horikoshi, S., Hojo, F., Hidaka, H. & Serpone, N. 2004. Environmental remediation by an integrated microwave/UV illumination technique. 8. Fate of carboxylic acids, aldehydes, alkoxy-carbonyl and phenolic substrates in a microwave radiation field in the presence of TiO<sub>2</sub> particles under UV irradiation. *Environmental Science and Technology*, 38, 2198-2208. <https://doi.org/10.1021/es034823a>.
- Jamil, N., Khan, S. M., Ahsan, N., Anwar, J., Qadir, A., Zameer, M., et al. 2014. Removal of Direct Red 16 (textile dye) from industrial effluent by using feldspar. *Journal of The Chemical Society of Pakistan*, 36, 191.
- Kefeni, K. K., Msagati, T. A. & Mamba, B. B. 2017. Ferrite nanoparticles: synthesis, characterisation and applications in electronic device. *Materials Science and Engineering: B*, 215, 37-55. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.11.002>.
- Khan, M. E., Khan, M. M. & Cho, M. H. 2016. CdS-graphene nanocomposite for efficient visible-light-driven photocatalytic and photoelectrochemical applications. *Journal of Colloid and Interface Science*, 482, 221-232. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.070>.
- Khodamorady, M. & Bahrami, K. 2019. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@BNPs-CPTMS-Chitosan-Pd (0) as an efficient and stable heterogeneous magnetic nanocatalyst for the chemoselective oxidation of alcohols and homoselective synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles. *ChemistrySelect*, 4, 8183-8194. <https://doi.org/10.1002/slct.201901497>.
- Khodamorady, M. & Bahrami, K. 2023. A novel ZnS-CdS nanocomposite as a visible active photocatalyst for degradation of synthetic and real wastewaters. *Scientific Reports*, 13, 2177. <https://doi.org/10.1038/s41598-023-28725-7>.



- Khodamorady, M., Sohrabnezhad, S. & Bahrami, K. 2020. Efficient one-pot synthetic methods for the preparation of 3, 4-dihydropyrimidinones and 1, 4-dihydropyridine derivatives using  $BNPs@SiO_2$   $(CH_2)_3NHSO_3H$  as a ligand and metal free acidic heterogeneous nano-catalyst. *Polyhedron*, 178, 114340. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114340>.
- Kumar, S. G. & Devi, L. G. 2011. Review on modified  $TiO_2$  photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 115, 13211-13241. <https://doi.org/10.1021/jp204364a>.
- Larsson, M., Hill, A. & Duffy, J. 2012. Suspension stability; why particle size, zeta potential and rheology are important. *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*, 20, 6.
- Mittal, A., Sharma, S., Kumari, V., Yadav, S., Chauhan, N. S. & Kumar, N. 2019. Highly efficient, visible active  $TiO_2/CdS/ZnS$  photocatalyst, study of activity in an ultra low energy consumption LED based photo reactor. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30, 17933-17946. <https://doi.org/10.1007/s10854-019-02147-6>.
- Mondal, S. 2008. Methods of dye removal from dye house effluent-an overview. *Environmental Engineering Science*, 25, 383-396.
- Neppolian, B., Choi, H., Sakthivel, S., Arabindoo, B. & Murugesan, V. 2002. Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes. *Journal of Hazardous Materials*, 89, 303-317. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00329-6](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00329-6).
- Nidheesh, P. & Gandhimathi, R. 2012. Trends in electro-fenton process for water and wastewater treatment: an overview. *Desalination*, 299, 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.011>.
- Pang, Y. L., Lim, S., Ong, H. C. & Chong, W. T. 2016. Research progress on iron oxide-based magnetic materials: synthesis techniques and photocatalytic applications. *Ceramics International*, 42, 9-34. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.144>.
- Pathak, C., Mandal, M. K. & Agarwala, V. 2013. Synthesis and characterization of zinc sulphide nanoparticles prepared by mechanochemical route. *Superlattices and Microstructures*, 58, 135-143. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2013.03.011>.
- Qutub, N., Pirzada, B. M., Umar, K., Mehraj, O., Muneer, M. & Sabir, S. 2015. Synthesis, characterization and visible-light driven photocatalysis by differently structured  $CdS/ZnS$  sandwich and core-shell nanocomposites. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 74, 74-86. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2015.06.023>.
- Raleaooa, P. V., Roodt, A., Mhlongo, G. G., Motaung, D. E., Kroon, R. E. & Ntwaeaborwa, O. M. 2017. Luminescent, magnetic and optical properties of  $ZnO-ZnS$  nanocomposites. *Physica B: Condensed Matter*, 507, 13-20. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2016.11.031>.
- Rani, S., Aggarwal, M., Kumar, M., Sharma, S. & Kumar, D. 2016. Removal of methylene blue and rhodamine B from water by zirconium oxide/graphene. *Water Science*, 30, 51-60. <https://doi.org/10.1016/j.wsj.2016.04.001>.
- Sharma, P., Kumar, R., Chauhan, S., Singh, D. & Chauhan, M. 2014. Facile growth and characterization of  $\alpha-Fe_2O_3$  nanoparticles for photocatalytic degradation of methyl orange. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 14, 6153-6157. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.8734>.



- Song, S., Xu, L., He, Z., Ying, H., Chen, J., Xiao, X., et al. 2008. Photocatalytic degradation of CI Direct Red 23 in aqueous solutions under UV irradiation using SrTiO<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> composite as the catalyst. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 1301-1308. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.08.004>.
- Velusamy, S., Roy, A., Sundaram, S. & Kumar Mallick, T. 2021. A review on heavy metal ions and containing dyes removal through graphene oxide-based adsorption strategies for textile wastewater treatment. *The Chemical Record*, 21, 1570-1610. <https://doi.org/10.1002/tcr.202000153>.
- Wang, H. J., Cao, Y., Wu, L. L., Wu, S. S., Raza, A., Liu, N., et al. 2018. ZnS-based dual nano-semiconductors (ZnS/PbS, ZnS/CdS or ZnS/Ag<sub>2</sub>S<sub>2</sub>): a green synthesis route and photocatalytic comparison for removing organic dyes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 6771-6779. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.10.034>.
- Xu, T., Wang, P., Wang, D., Zhao, K., Wei, M., Liu, X., et al. 2020. Ultrasound-assisted synthesis of hyper-dispersed type-II tubular Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub>@ZnO/ZnS core/shell heterostructure for improved visible-light photocatalysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 838, 155689. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155689>.
- Zhang, Q., Li, J. & Xu, M. 2022. Ag decorated ZnO based nanocomposites for visible light-driven photocatalytic degradation: basic understanding and outlook. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 55, 483001. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155689>.
- Zhang, Q., Tian, C., Wu, A., Hong, Y., Li, M. & Fu, H. 2013. In situ oxidation of Ag/ZnO by bromine water to prepare ternary Ag-AgBr/ZnO sunlight-derived photocatalyst. *Journal of Alloys and Compounds*, 563, 269-273. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/ac941a>.
- Zhao, D., Wu, T. & Zhou, Y. 2019. Dual II heterojunctions metallic phase MoS<sub>2</sub>/ZnS/ZnO ternary composite with superior photocatalytic performance for removing contaminants. *Chemistry—A European Journal*, 25, 9710-9720. <https://doi.org/10.1002/chem.201901715>.



This work is licensed under a [Creative Commons Attribution 4.0 International License](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

