

## Effective Removal of Acid Blue 113 Dye Using Magnesium Oxide-based Nanocatalyst in Photocatalytic Ozonation Process

Nadia Garivani, Naz Chaibakhsh\*, Fatemeh Bagheri, Reyhaneh Rahimpour

Department of Applied Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Guilan, Rasht 41996-13776, Iran

### ARTICLE INFO

Article history:

Received: 24-04-2024

Accepted: 23-06-2024

Available online: 31-08-2024

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI: 10.30509/JCST.2024.167311.1227

### Keywords:

Photocatalytic ozonation

Acid Blue 113

Magnesium oxide

Three-component nanocomposite

Optimization

### ABSTRACT

*In this study, photocatalytic ozonation process was used to remove Acid Blue 113 dye from the dye solution. The catalyst applied in the process was the three-component nanocomposite  $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$ , which was synthesized by hydrothermal method for the first time and then identified by various methods. To analyze and optimize the parameters of the photocatalytic ozonation process, response surface methodology (RSM) was employed using the Box-Benken design. The results show that time, pH, and amount of the catalyst are the parameters that influence dye removal. The optimal conditions for these variables to remove dye solution with a concentration of 25 mg/l include pH 2.27, 8.6 mg of the catalyst, ozone flow of 0.2 mg/l.h in 26 min. Under these conditions, the proposed process removed 99.3 % of the dye. In addition, the nanocatalyst showed high reusability and stability (92 %) after eight consecutive use cycles. According to the results, the synthesized nanocomposite can be used in the catalytic ozonation process to treat industrial dye-containing effluents.*

\*Corresponding author: \* [nchaibakhsh@guilan.ac.ir](mailto:nchaibakhsh@guilan.ac.ir)





## حذف موثر رنگزای اسیدبلو ۱۱۳ با استفاده از نانوکاتالیزور بر پایه منیزیم اکسید در فرایند ازون‌زنی کاتالیزوری نوری

نادیا گریوانی<sup>۱</sup>، ناز جانی بخش لنگرودی<sup>۲\*</sup>، فاطمه باقری<sup>۱</sup>، ریحانه رحیم پور<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۳۳۵-۱۹۱۴۱

۲- دانشیار، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۳۳۵-۱۹۱۴۱

۳- دانشجوی دکترا، گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران، صندوق پستی: ۴۱۳۳۵-۱۹۱۴۱

### چکیده

در این تحقیق، از فرایند ازون‌زنی کاتالیزوری نوری برای حذف رنگزای اسید بلو ۱۱۳ از محلول رنگی استفاده شد. کاتالیزور مورد استفاده در فرایند، نانوکامپوزیت سه‌جزیی  $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$  بود که برای اولین بار با روش هیدروترمال سنتز شد و سپس با روش‌های مختلف مورد شناسایی قرار گرفت. برای آنالیز و بهینه‌سازی متغیرهای فرایند از روش سطح پاسخ با طراحی آزمایش باکس-بنکن استفاده شد. مطالعات نشان داد که زمان، pH و مقدار کاتالیزور متغیرهای تأثیرگذار بر حذف ماده رنگزا بوده است. شرایط بهینه برای این متغیرها برای محلول دارای ماده رنگزا با غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر، در pH برابر با ۲،۲۷، مقدار کاتالیزور ۸،۶ میلی‌گرم، شدت جریان ازون ۰،۲ میلی‌گرم در لیتر در ساعت، و زمان ۲۶ دقیقه به دست آمد. در این شرایط، ۹۹،۳ درصد ماده رنگزا توسط فرایند پیشنهادی حذف شد. علاوه بر این، نانوکاتالیزور قابلیت بازیابی و پایداری بالایی (۹۲،۰ درصد) پس از هشت چرخه متوالی استفاده نشان داد. مطابق نتایج، نانوکامپوزیت سنتز شده می‌تواند در فرایند ازون‌زنی کاتالیزوری نوری برای تصفیه پساب‌های صنعتی حاوی مواد رنگزا مورد استفاده قرار گیرد.

### اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۲/۰۵

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۴/۲۳

در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۳/۰۶/۱۰

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹

شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI: 10.30509/JCST.2024.167311.1227

### واژه‌های کلیدی:

ازون‌زنی کاتالیزوری نوری

اسید بلو ۱۱۳

منیزیم اکسید

نانوکامپوزیت سه‌جزیی

بهینه‌سازی

\*Corresponding author: \* nchaibakhsh@guilan.ac.ir

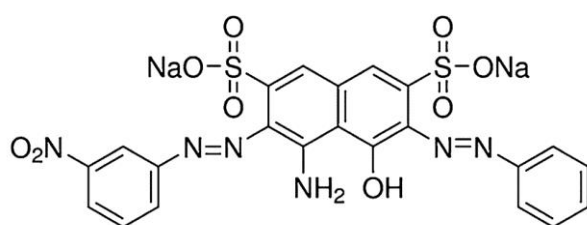


## ۱- مقدمه

ازون زنی با کاتالیزور نوری و نور باعث افزایش کارایی شده و به طور قابل توجهی زمان واکنش را کاهش می‌دهد (۹). در فرایند ازون‌زنی کاتالیزوری نوری، هر دو واکنش مستقیم و غیرمستقیم ازون رخ می‌دهد. علاوه بر این، در فرایند ازون‌زنی مستقیم، ازون می‌تواند رادیکال‌های هیدروکسیل را از طریق تشکیل رادیکال ازونید تولید کند. در این بین، استفاده از کاتالیزورهایی که با نور مرئی فعال می‌شوند در مقایسه با کاتالیزورهای نور UV به دلیل هزینه کمتر از اهمیت زیادی برخوردارند (۸). مطالعاتی که پیش از این انجام شده نشان می‌دهد روش ازون‌زنی کاتالیزوری نوری برای حذف مواد رنگزا بسیار کارآمد بوده است (۱۰، ۷).

در فرایندهای صنعتی عوامل متعددی وجود دارند که هر کدام ممکن است بر روی مشخصات فرایند تأثیرگذار باشند. در این تحقیق به منظور افزایش کارایی، متغیرها و سطوح مختلف بررسی می‌شود. روش سطح پاسخ یا RSM<sup>۱</sup>، مجموعه‌ای از روش‌های آماری و ریاضی برای ایجاد مدل‌های تجربی با کمترین تعداد آزمایش‌ها است. در روش سطح پاسخ، هدف بهینه‌سازی پاسخ (متغیر خروجی) است که تحت تأثیر متغیرهای مستقل (متغیرهای ورودی) است (۱۱).

در این تحقیق، از روش اکسایش پیشرفته ازون‌زنی کاتالیزوری نوری برای حذف ماده رنگزای اسیدبلو ۱۱۳ به عنوان مدل استفاده شده است. رنگزای اسیدبلو ۱۱۳ از نوع آنیونی دیس آزو است که ساختار آن در شکل ۱ قابل مشاهده است. از مزایای روش ازون‌زنی کاتالیزوری نوری، سهولت اجرا، مدت زمان واکنش کم، غیر سمی بودن واکنشگرها، ملاحظات اقتصادی مناسب، توانایی بازیابی کاتالیزور و عدم ایجاد لجن که با مشکل دفع همراه است، می‌باشد (۷).



شکل ۱: ساختار شیمیایی ماده رنگزای اسیدبلو ۱۱۳.  
Figure 1: Chemical structure of Acid Blue 113 dye.

## 1- Response Surface Methodology

آلودگی منابع آب یکی از مهم‌ترین عوامل تهدید کننده محیط‌زیست است که خسارات اقتصادی و اجتماعی زیادی را به همراه دارد. از بین انواع مختلف آلودگی، آلودگی فیزیکی ممکن است قابل تشخیص‌ترین باشد. به بیان ساده، آلودگی فیزیکی ورود مواد دور ریخته شده به محیط است. از مهم‌ترین آلودگی‌های فیزیکی آب می‌تواند مواردی مانند مواد رنگزا، مواد کمکی، شوینده‌ها و مواد رادیواکتیو باشند (۱). صنایع نساجی به دلیل حجم پساب بالا و وجود رنگزاها و آلاینده‌های مضر نیاز به تصفیه پساب‌های صنعتی دارند. یکی از فرایندهای مهم نساجی که منشا آلودگی آب است، رنگرزی می‌باشد. کاربردی‌ترین روش‌های حذف مواد رنگزا از پساب‌های نساجی شامل فرایندهای لجن فعال، غشایی، و اکسایش پیشرفته هستند (۲). طبق تحقیقات انجام شده، اگرچه فرایند لجن فعال مزایایی از قبیل بازده بالا در حذف مواد آلی قابل تجزیه زیستی، و طراحی و راهبری آسان دارد ولی به دلیل نیاز به تجهیزات مکانیکی، بالابودن هزینه‌های تصفیه‌خانه، مشکلات بهره‌برداری، عدم توانایی در حذف ترکیبات حلقوی پیچیده و مواد سمی دچار محدودیت‌هایی است (۳). در نتیجه به منظور حذف کامل این ترکیبات، نیاز به استفاده از فناوری‌های پیشرفته‌تری است. فرایندهای غشایی نیز به دلیل پدیده گرفتگی غشا و هزینه بالا نیز مشکلات خاص خود را دارند (۴). از جمله روش‌های موثر در تصفیه پساب‌های صنعتی، روش اکسایش پیشرفته است. در میان فرایندهای تصفیه پساب، فرایندهای اکسایش پیشرفته به دلیل اثربخشی زیاد، سهولت عملکرد، قابلیت انجام در دما و فشار محیط، هزینه‌های پایین‌تر، جداسازی کاتالیزور، عدم تشکیل محصول جانبی خطرناک و واکنش سریع برای حذف آلاینده‌های آلی از پساب‌های بسیاری از صنایع مورد استفاده قرار گرفته است (۵). فرایند اکسایش پیشرفته با ایجاد رادیکال‌های هیدروکسیل که ترکیبات آلی موجود در پساب را مورد حمله قرار می‌دهند، موجب تخریب سریع آلاینده‌ها می‌شود. در این روش با استفاده از تشعشع UV یا مرئی همراه با عوامل اکسند نظیر هیدروژن پراکسید و ازون، انواع مواد آلی موجود در پساب از بین می‌روند (۶). در میان فرایندهای اکسایش پیشرفته، استفاده از فرایندهای تصفیه کاتالیزوری مانند فرایند ازون‌زنی کاتالیزوری نوری به عنوان یکی از روش‌های تصفیه جدید و امیدوارکننده مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. ازون‌زنی کاتالیزوری نوری ناهمگن یک روش ترکیبی برای دستیابی به بالاترین عملکرد رادیکال هیدروکسیل و داشتن خاصیت اکسیدانی قوی‌تر و تخریب سریع‌تر آلاینده‌های آلی است (۷). کارایی فرایند کاتالیزوری نوری اساساً به متغیرهای زیادی مانند نوع کاتالیزور، طول موج و شدت نور بستگی دارد. این شرایط باید طوری باشد که بتواند شکاف باند کاتالیزور را فعال کند تا تشکیل رادیکال و تخریب آلاینده‌ها صورت گیرد (۸). ترکیب فرایند

طیف‌سنجی پراکندگی انرژی (EDX)، آزمون پراش پرتو ایکس (XRD) (فیلیپس ۱۸۳۰)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) (TESCAN MIRA-3 FEG) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (JEM-2100 F) شناسایی شد.

## ۲-۲- آماده‌سازی نمونه پساب رنگی

برای تهیه پساب مصنوعی، از ماده رنگزای اسید بلو ۱۱۳ استفاده شد. ابتدا محلولی با غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر با حل کردن ماده رنگزا در آب تهیه تهیه شد. سپس محلول‌های مختلف با pHهای مختلف با توجه به آزمایشات طراحی شده توسط روش سطح پاسخ آماده شد. برای تنظیم pH از محلول‌های رقیق سدیم هیدروکسید و هیدروکلریک اسید استفاده گردید. برای مشخص شدن بیشترین مقدار جذب اسید بلو ۱۱۳، جذب در طول موج بین ۸۰۰-۲۰۰ نانومتر به وسیله دستگاه طیف سنج نوری مدل (Shimadzu, UV-3600) اندازه‌گیری شد. مقدار بیشینه جذب در طول موج ۵۹۵ نانومتر تعیین گردید.

## ۲-۳- آماده‌سازی نمونه برای آزمون تخریب ماده رنگزای

### اسید بلو ۱۱۳

ابتدا در یک بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری، ۱۰۰ میلی‌لیتر از محلول ماده رنگزا با غلظت ۲۵ میلی‌گرم در لیتر اضافه گردید. با توجه به طراحی آزمایشات به روش سطح پاسخ، با محلول رقیق هیدروکلریک اسید یا سدیم هیدروکسید، pH محلول تنظیم شد و مقادیر مختلف نانوکامپوزیت سنتز شده  $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$  به محلول اضافه گردید. برای شروع واکنش، مقادیر مختلف ازون با استفاده از دستگاه ازون ژنراتور (آریا پاک، ایران) با پخش کننده سرامیکی متخلخل با اندازه منافذ ۱۵-۱۰ میکرون، به نمونه تزریق شد. مطابق با طراحی آزمایشات، نمونه‌هایی که در حال هم‌زدن در زمان‌های مختلف بودند، در داخل محفظه تابش نور مرئی حاصل از لامپ تجاری LED با توان ۴۰ وات قرار داده شدند. قبل از تابش، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه به منظور ایجاد تعادل جذب-واجذب بین سطح کاتالیزور و مولکول‌های ماده رنگزا به وسیله هم‌زن مغناطیسی هم‌زده شدند. جذب محلول به وسیله دستگاه طیف سنج نوری در طول موج بیشینه اسید بلو (۵۹۵ نانومتر) قبل از انجام آزمایش و پس از جداسازی کاتالیزور از محلول به وسیله گریزان، مورد اندازه‌گیری قرار گرفت. درصد حذف ماده رنگزا با استفاده از رابطه ۱ محاسبه شد (۷).

$$(1) \quad (\%) = \frac{Abs_0 - Abs}{Abs_0} \times 100$$

Abs<sub>0</sub> جذب نمونه قبل از عمل تصفیه و Abs جذب نمونه بعد از عمل تصفیه است. هر آزمایش سه بار تکرار شد و مقادیر میانگین به دست آمده مورد استفاده قرار گرفت.

در این مطالعه، نانوکاتالیزور سه‌جزیی  $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$  به عنوان یک کاتالیزور نوری و کاتالیزور برای ازون‌زنی برای اولین بار ساخته شد و برای حذف ماده رنگزای اسید بلو ۱۱۳، از محلول‌های آبی با روش ازون‌زنی کاتالیزوری نوری مورد استفاده قرار گرفت. در این مطالعه فرض بر این بوده است که ازون زنی کاتالیزوری نوری ناهمگن با نانوکاتالیزور ساخته شده، ماده رنگزای آلی را به طور موثری از پساب حذف می‌کند. همچنین اثر عوامل موثر بر حذف ماده رنگزا توسط روش سطح پاسخ با طراحی باکس-بنکن<sup>۱</sup> مورد بررسی قرار گرفت. روش طراحی باکس-بنکن نسبت به سایر روش‌های طراحی آزمایش که برای روش سطح پاسخ به کار می‌روند دارای کارایی بالاتری است (۱۲).

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- سنتز نانوکامپوزیت $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$

۴،۷ گرم نیترات آهن در ۸۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. برای تنظیم pH محلول در ۹، آمونیاک ۲۵ درصد به محلول اضافه شد. سپس محلول به مدت ۲۰ دقیقه هم‌زده شده و به داخل یک اتوکلاو منتقل شد. اتوکلاو به مدت ۵ ساعت در آن با دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. بعد از آن محلول با کاغذ صافی صاف شده و با اتانل و آب مقطر شستشو داده شد. محصول به مدت ۸ ساعت در آن قرار داده شد تا کاملاً خشک گردد. بدین ترتیب نانو ذره  $Fe_2O_3$  سنتز شد (۱۳).  
۰،۲ گرم سولفات منیزیم در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد و به مدت ۲۰ دقیقه هم‌زده شد. به این محلول، ۰،۰۵ گرم هماتیت ( $Fe_2O_3$ ) اضافه شد. برای تنظیم pH محلول در ۱۱، آمونیاک اضافه شد. رسوب حاصل به لوله آزمایش منتقل و با آب مقطر و اتانل شستشو و به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. در نهایت، محصول در آن به مدت ۱۲ ساعت قرار داده شد. در مرحله بعد رسوبات خشک شده برای تولید MgO داخل کوره با دمای ۴۷۵ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت و پس از آن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۳۰ دقیقه جهت تکلیس قرار داده شد. بدین ترتیب نانو ذره  $Fe_2O_3/MgO$  سنتز شد. ۰،۳۵ گرم آمونیم مولیبدات و ۰،۷۶ گرم تیواوره وزن شد و دو ماده در ۲۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل شد. سپس مقدار ۰،۲۵ گرم کامپوزیت سنتز شده  $Fe_2O_3/MgO$  به آن اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه هم‌زده شد. در مرحله بعد محلول در اتوکلاو به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. رسوبات حاصله، از محلول جدا شد و با آب مقطر و اتانل شستشو داده شد و در آن خشک گردید (۱۷-۱۴). بدین ترتیب نانوکامپوزیت  $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$  سنتز شد. نانوکامپوزیت حاصله با روش‌های طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FTIR) (اسپکتروفتومتر آلفا-بروکر)،

مدل شبه مرتبه دوم

$$\frac{t}{C} = \frac{t}{C_0} - \frac{1}{kC^2} \quad (5)$$

مدل نفوذ پارابولیک

$$\frac{(1-C/C_0)}{t} = kt^{-1/2} + \alpha \quad (6)$$

در این مدل‌ها K ثابت سرعت واکنش و C<sub>0</sub> و C<sub>t</sub> به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در زمان t هستند (۱۹-۲۰).

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- شناسایی نانوکامپوزیت Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO/MoS<sub>2</sub>

طیف FT-IR نانوکامپوزیت‌های سنتز شده Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO/MoS<sub>2</sub> و Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO در شکل ۲ قابل مشاهده است. در طیف مربوط به نانوکامپوزیت Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO، قله جذبی ظاهر شده در ۴۶۰ و ۵۶۰ cm<sup>-1</sup> به ترتیب مربوط به برهم‌کنش ارتعاش خمشی Fe-O-Fe و کششی Fe-O می‌باشد (۲۱). این قله در طیف FT-IR نانوکامپوزیت Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO/MoS<sub>2</sub> در ناحیه ۴۶۰ cm<sup>-1</sup> مشاهده شد. قله‌های ظاهر شده در ناحیه ۵۹۰ و ۷۵۴ cm<sup>-1</sup> در طیف مربوط به نانوکامپوزیت سه‌تایی Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO/MoS<sub>2</sub>، ارتعاش کششی پیوند Mo-S را نشان می‌دهد. پیک‌های مشاهده شده در ۸۵۴، ۴۴۷ و ۳۴۳۰ cm<sup>-1</sup> مربوط به MgO است (۲۲). قله قوی در ناحیه ۱۴۰۰ cm<sup>-1</sup> نیز قله موجود در محدوده ۱۶۳۰ cm<sup>-1</sup> به ارتعاشات کششی و خمشی مولکول‌های آب و گروه‌های هیدروکسیل سطحی مربوط است که در طیف هر دو ترکیب سنتز شده ظاهر شده‌اند (۲۳، ۲۴).

ابتدا ساختار بلوری نانوکاتالیزور Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شد. همان‌طور که در شکل (۳a) نشان داده شده است، پیک‌های ظاهر شده در زوایای ۲۴،۴۸°، ۳۳،۴۰°، ۳۵،۸۱°، ۴۱،۱°، ۴۹،۷۰°، ۵۴،۳۰° و ۶۴،۰۹° مربوط به صفحات (۱۰۲)، (۱۰۴)، (۱۱۰)، (۱۱۳)، (۰۲۴)، (۱۱۶) و (۳۰۰) نشان دهنده وجود Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و پیک‌های ظاهر شده در ۳۷،۱۱، ۴۳،۱۲، ۶۲،۶۹، ۷۴،۹۰، ۷۸،۷۹ و ۷۸،۷۹° مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) که دلالت بر وجود MgO دارد (۲۵،۲۶).

ساختار بلوری نانوکاتالیزور Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO/MoS<sub>2</sub> با استفاده از پراش پرتو ایکس شناسایی شد. همان‌طور که در شکل (۳b) نشان داده شده است، قله‌های پراکندگی پهن مربوط به MoS<sub>2</sub> در مقادیر ۲θ برابر ۱۳،۴۹°، ۳۲،۷۳°، ۵۷،۷۸° مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به صفحات انعکاس (۰۰۲) و (۱۰۰) و (۱۱۰) است که نشان دهنده وجود MoS<sub>2</sub> می‌باشد (۲۷). قله‌های ظاهر شده در زوایای ۴۱،۱° و ۳۵،۸۱° مربوط به صفحات (۱۱۳) و (۱۱۰) نشان دهنده وجود Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (۲۸) و قله ظاهر شده در ۴۳،۱۲ و ۶۲،۶۹° مربوط به

#### ۴-۲- تصفیه پساب واقعی با روش ازون‌زنی کاتالیزوری نوری

۱۰۰ میلی‌لیتر پساب صنعتی با COD برابر با ۱۵۳۸ میلی‌گرم در لیتر داخل بشر قرار داده شد و در شرایط بهینه به دست آمده برای حذف ماده رنگزای اسیدبلو ۱۱۳ مورد تصفیه قرار گرفت. میزان COD بعد از تصفیه با استفاده از راکتور هضم دی کرومات (مدل 200-DRB HACH) اندازه‌گیری و میزان درصد تخریب محاسبه شد.

#### ۵-۲- طراحی آزمایش و بهینه‌سازی فرایند ازون‌زنی کاتالیزوری

##### نوری با روش سطح پاسخ

با استفاده از طراحی آزمایشات باکس-بنکن (BBD)، ۲۶ آزمایش با چهار متغیر شامل pH (محدوده ۹-۲)، زمان (محدوده ۳۰-۵ دقیقه)، مقدار کاتالیزور (۲۰-۱ میلی‌گرم) و مقدار ازون (۰،۴-۰ گرم بر لیتر بر ساعت) در نظر گرفته شد. برای بهینه‌سازی فرایند ازون‌افزار دیزاین اکسپرت نسخه ۶/۰۶ استفاده شد. با بررسی مدل‌های مختلف شامل مدل‌های خطی تا درجه سوم، در نهایت یک مدل شبه درجه سوم برای بررسی اثر متغیرها بر روی پاسخ انتخاب شد. برای انتخاب مدل مناسب از روش آنالیز واریانس<sup>۱</sup> استفاده شد. بهینه‌سازی پاسخ با استفاده از تابع مطلوبیت نرم‌افزار انجام شد. آزمایشی که ارزش مطلوبیت آن برابر با ۱ بود به عنوان شرایط بهینه انتخاب گردید (۱۸).

#### ۶-۲- مطالعات سینتیکی

مدل‌سازی سینتیکی برای یک واکنش به منظور بزرگ‌سازی و طراحی راکتور انجام می‌شود. در این پژوهش، مدل‌سازی سینتیکی واکنش حذف ماده رنگزا از محلول‌های آبی با روش ازون‌زنی کاتالیزوری نوری با نانوکاتالیزور سه جزئی تهیه شده مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. در این مطالعه، از پنج نوع مدل سینتیکی که معمولاً در واکنش‌های تخریب کاتالیزوری نوری به کار برده می‌شوند، استفاده شد.

مدل مرتبه اول

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -kt \quad (2)$$

مدل مرتبه دوم

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt \quad (3)$$

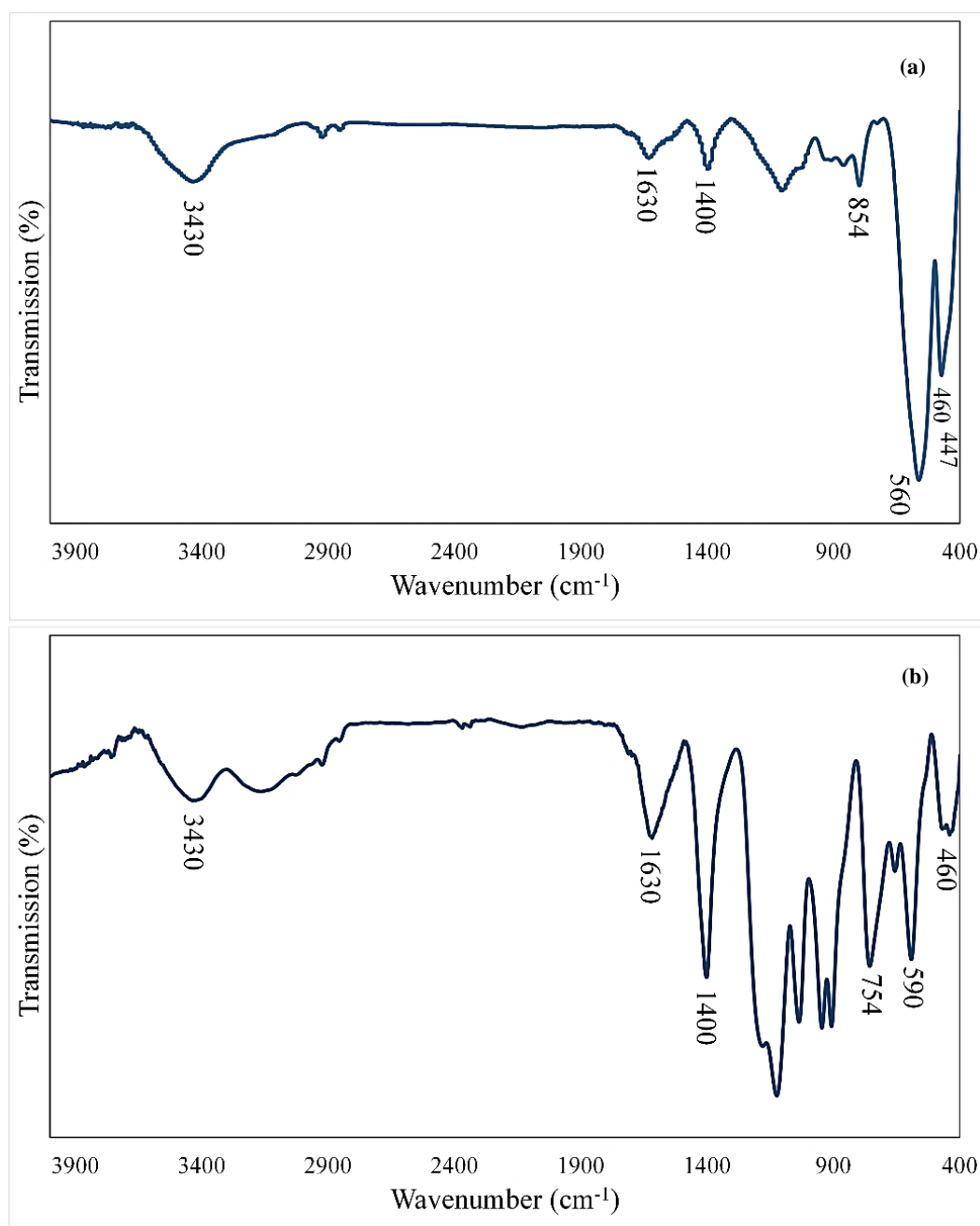
مدل شبه مرتبه اول

$$\ln(C-C_0) = -\ln C - kt \quad (4)$$

1- ANOVA

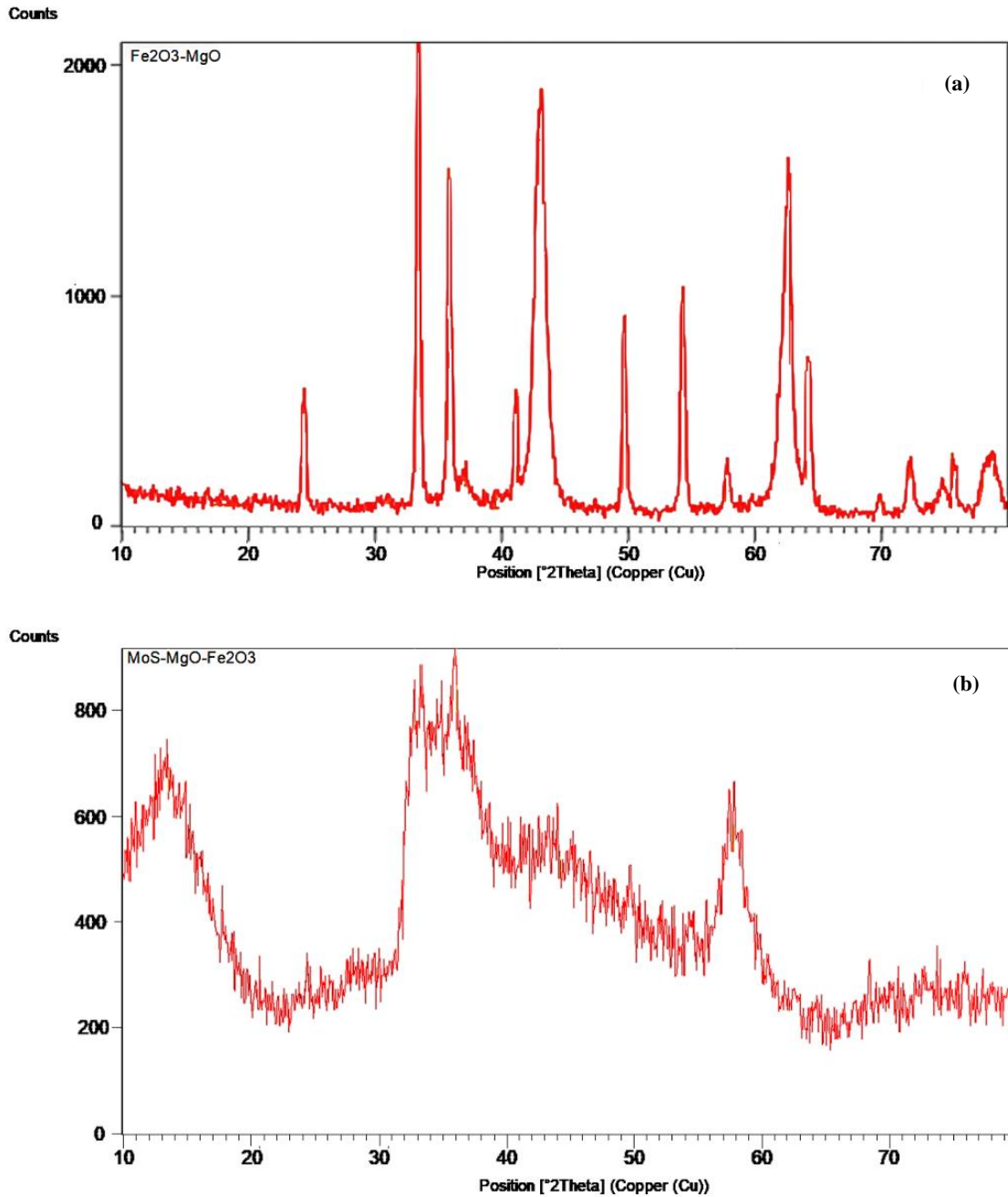
همچنین تخمین اندازه ذرات استفاده شده است. در شکل ۴ تصاویر SEM نانوذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$  در بزرگ‌نمایی‌های مختلف آمده است. همان‌طور که در تصاویر دیده می‌شود، نانوکامپوزیت سنتز شده گل مانند است. نانوصفحات  $\text{MoS}_2$ ، نانوذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  را احاطه می‌کنند که در تصاویر TEM قابل مشاهده است.

صفحات (۲۰۰) و (۲۲۰) که دلالت بر وجود  $\text{MgO}$  دارد (۲۴). هیچ نوع فاز دیگر یا ناخالصی مشاهده نشد. در این تحقیق، از میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) به منظور بررسی ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$  سنتز شده و

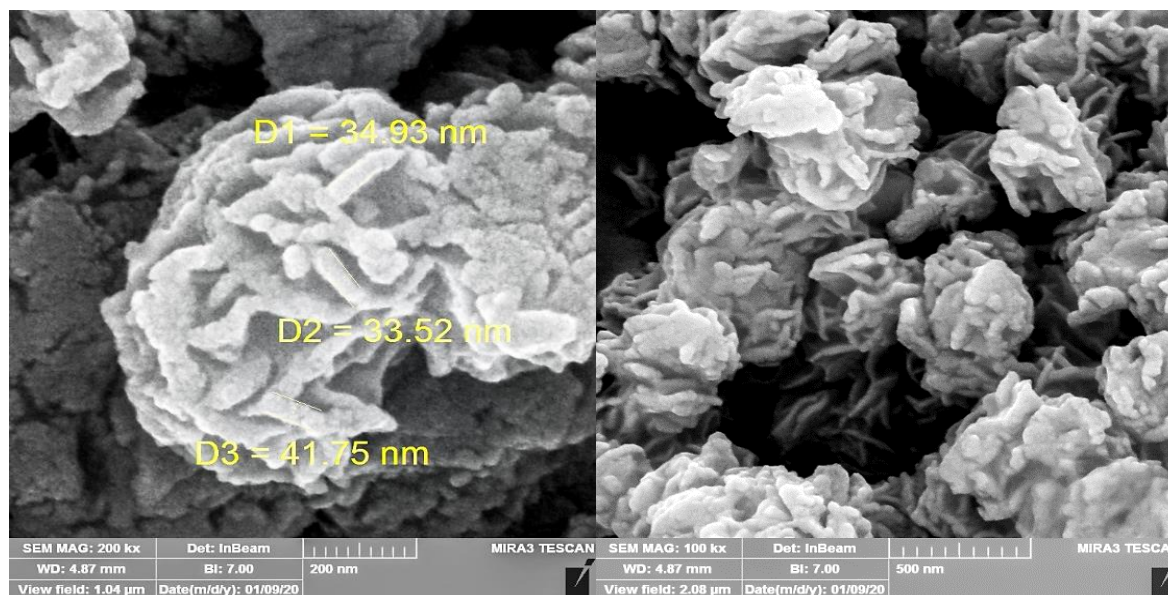


شکل ۲: طیف FT-IR نانوذرات (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  و (b) نانوذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$  سنتز شده در این مطالعه.

Figure 2: FT-IR spectra of (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ , and (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$  nanoparticles synthesized in this study.

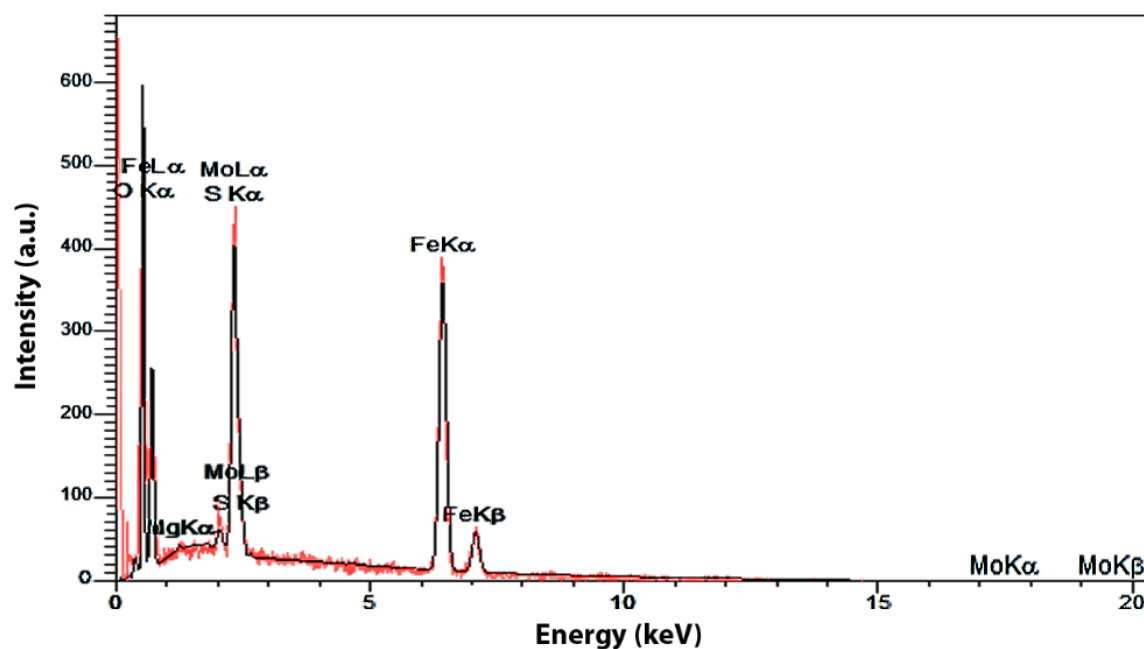


شکل ۳: الگوی پراش پرتو ایکس نانوکاتالیزور (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  و (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ .  
 Figure 3: X-ray diffraction pattern of (a)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  and (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$  nanocatalyst.



شکل ۴: تصاویر SEM نانو ذرات سنتز شده  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$  در بزرگ‌نمایی‌های مختلف.

Figure 4: SEM images of the synthesized  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$  nanoparticles with different magnifications.



شکل ۵: آنالیز EDX نانو کاتالیزور سنتز شده  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ .

Figure 5: EDX analysis of the synthesized  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$  nanocatalyst.

در شکل ۶، تصاویر TEM از نانو صفحات سنتز شده  $\text{MoS}_2$ ، نانو کامپوزیت دوتایی  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  و نانو کامپوزیت سنتز شده سه تایی  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$  را می‌توان مشاهده کرد. با توجه به تصاویر حاصل، ورقه‌ای بودن  $\text{MoS}_2$  مورد تایید است. ذرات کروی شکل  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  و نانوصفحات  $\text{MoS}_2$  در تصاویر TEM دیده می‌شود.

آنالیز EDX به منظور دستیابی به اطلاعات مربوط به عناصر ترکیب  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$  انجام شد که وجود عناصر  $\text{Mg}$ ،  $\text{Fe}$ ،  $\text{S}$ ،  $\text{Mo}$  و  $\text{O}$  در این ترکیب به وضوح در شکل ۵ مشاهده می‌شود. عدم وجود قله سایر عناصر در طیف، نشان دهنده خلوص بالای  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$  ساخته شده در این مطالعه است.



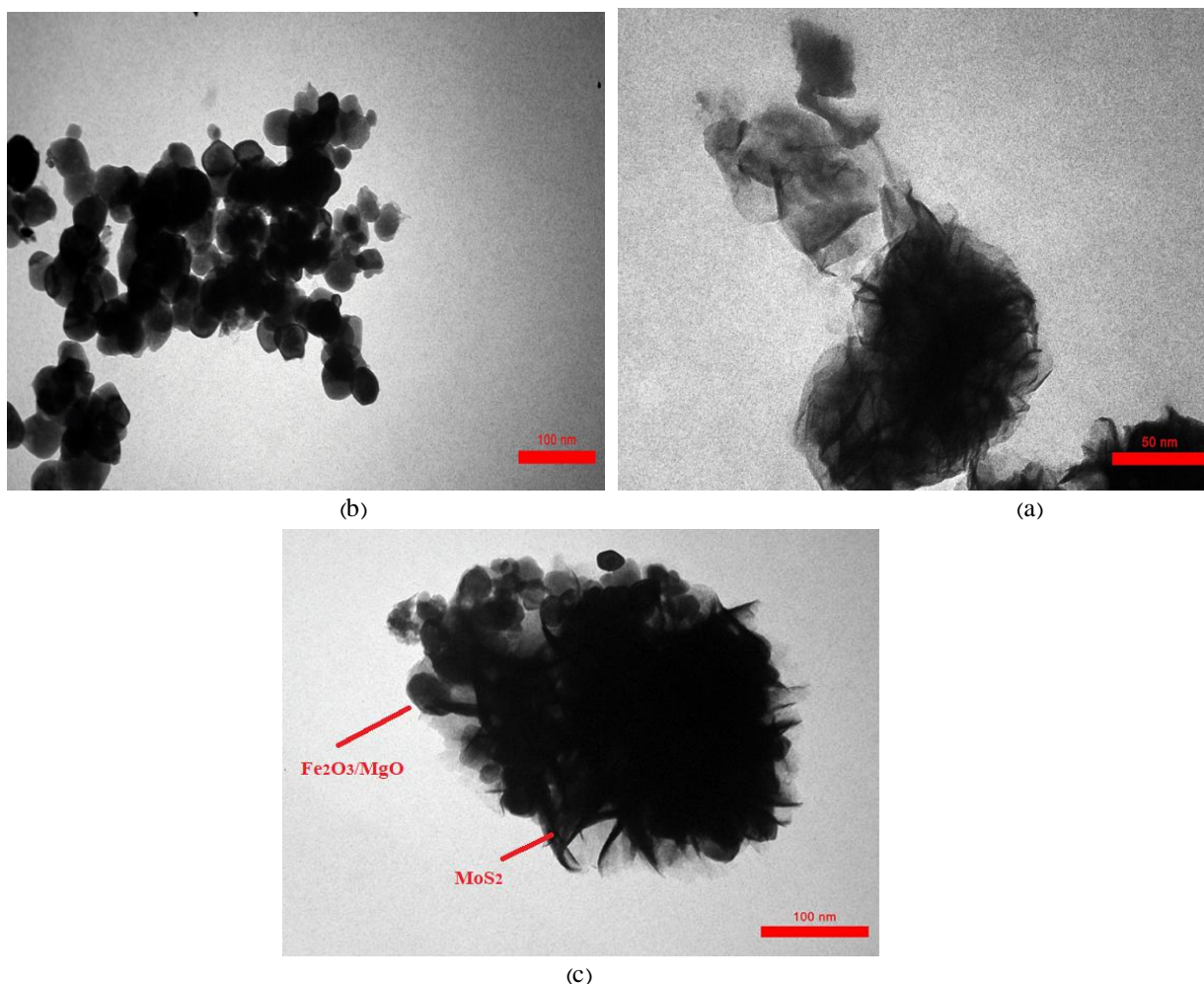
$$C - 0.50 + 19.38 B - 9.50 A + 81.88 = \text{درصد حذف ماده رنگزا} \\ + 34.00 D - 25.25 AB - 8.75 AC + 8.50 AD + 9.50 BC - 13.53 B^2 \\ - 20.53 D^2 - 18.62 A^2 B \quad (4)$$

که در آن A، B، C و D به ترتیب pH، زمان، مقدار کاتالیزور و شدت جریان ازون است. ضریب رگرسیون ( $R^2$ ) مدل به دست آمده ۰٫۹۷۴۶ بوده و مدل در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی دار می باشد. ضریب رگرسیون با مقدار بالا نشان دهنده این است که این مدل به خوبی با داده‌ها تطابق دارد و می تواند برای بیان رابطه واقعی بین متغیرها مورد استفاده قرار گیرد. تطابق پاسخ‌های تجربی و پیشگویی شده با مدل در شکل ۷ آمده است.

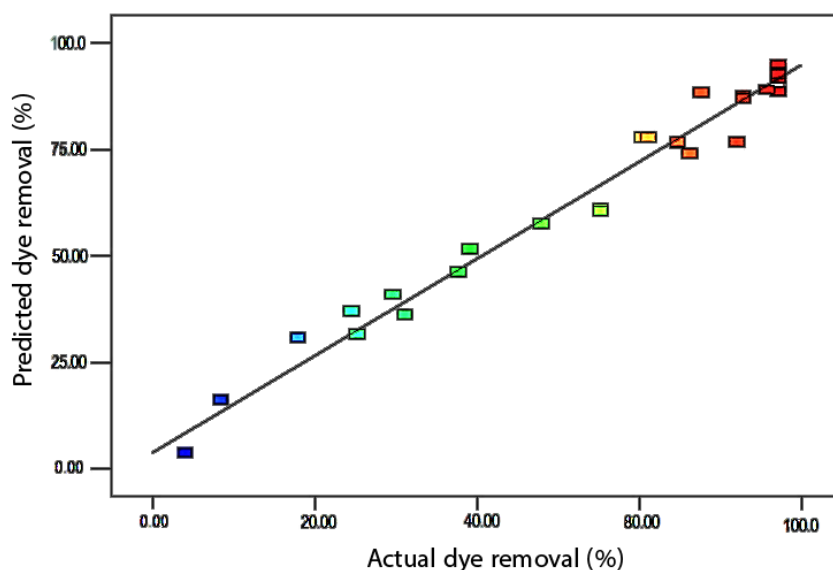
همان طور که قبلاً ذکر شد نانوصفحات  $\text{MoS}_2$ ، نانوذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  را احاطه می کنند. این تصاویر نشان می دهد که نانوصفحات  $\text{MoS}_2$  هنگام سنتز نانوکامپوزیت از بین نرفته اند و می توانند تجمع نانو ذرات  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  را کاهش دهند و عملکرد کاتالیزوری نانوکامپوزیت را افزایش می دهد.

### ۲-۳- مدل سازی و آنالیز آماری حذف ماده رنگزا در فرایند ازون زنی کاتالیزوری نوری

تطابق داده‌ها با مدل‌های مختلف و آنالیز واریانس مدل‌ها نشان می دهد که مدل درجه دوم با معادله زیر، بهترین مدل برای توصیف حذف ماده رنگزا است.



شکل ۶: تصاویر TEM از (a) نانوصفحات سنتز شده  $\text{MoS}_2$ ، (b) نانوذرات سنتز شده  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  و (c) نانوکامپوزیت سنتز شده  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ .  
**Figure 6:** TEM images of the synthesized (a)  $\text{MoS}_2$  nanosheets, (b)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  nanoparticles and (c)  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$  nanocomposite.



شکل ۷: نمودار تطابق پاسخ‌های تجربی و پیشگویی شده توسط مدل در فرایند ازن زنی فوتوکاتالیزوری.

Figure 7: Correlation diagram of the experimental responses and responses predicted by the model in the photocatalytic ozonation process.

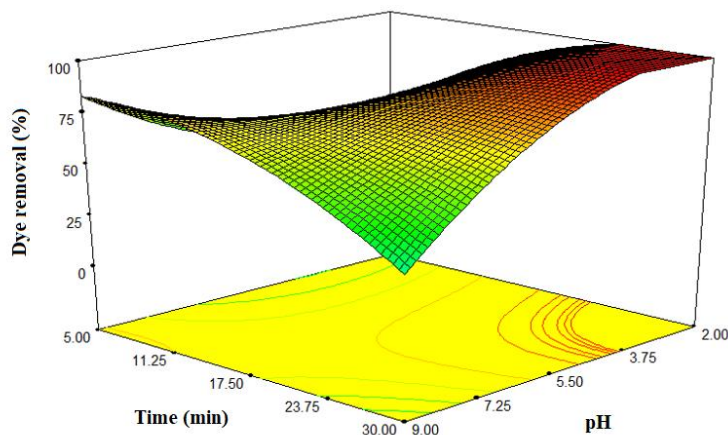
زمان ازن زنی/تابش بالا صورت می‌گیرد و pH بهینه در محدوده ۲ تا ۳٫۷۵ و در زمان ۲۵ دقیقه است.

در شکل ۹ اثر هم زمان pH و مقدار کاتالیزور روی حذف رنگزای اسید بلو ۱۱۳ نشان داده شده است. افزایش مقدار کاتالیزور باعث افزایش کارایی واکنش می‌شود. در حقیقت، همانطور که در شکل مشاهده می‌شود با افزایش مقدار کاتالیزور بازده حذف ماده رنگزا افزایش می‌یابد. این افزایش به این دلیل است که در نتیجه افزایش، میزان سطح و تعداد مکان‌های فعال واکنش در سطح کاتالیزور نوری، تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید شده و قابلیت حذف ماده رنگزا افزایش یافته است (۲۹). با زیاد شدن غلظت کاتالیزور در pH اسیدی، کاتالیزور بیشترین راندمان حذف را از خود نشان می‌دهد و محلول پس از ۱۷٫۵ دقیقه در pH=۲، ۹۲٫۳ درصد تخریب ماده رنگزا طی فرایند ازن زنی کاتالیزوری نوری را از خود نشان می‌دهد.

در شکل ۱۰ اثر هم زمان pH و مقدار ازن روی حذف ماده رنگزای اسید بلو ۱۱۳ نشان داده شده است. با افزایش غلظت ازن تا ۰٫۳ گرم بر لیتر بر ساعت، حذف ماده رنگزا افزایش می‌یابد. این امر به دلیل افزایش میزان رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده است. در این شرایط بازده حذف بهینه است. در مقادیر بالاتر از این مقدار بهینه ازن (حد اشباع)، تعداد مولکول‌های ماده رنگزا در دسترس برای واکنش با رادیکال‌های هیدروکسیل کافی نیستند. به علاوه با افزایش غلظت ازن، این ماده به اکسیژن و آب تجزیه شده و همچنین رادیکال‌های هیدروکسیل ایجاد شده نیز با یکدیگر واکنش می‌دهند. بنابراین حضور بیش از حد ازن باعث کاهش رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود (۳۰). بالاترین میزان حذف در pH برابر ۲ تا ۳٫۷۵ و میزان ۰٫۳ گرم بر لیتر بر ساعت ازن حاصل شده است.

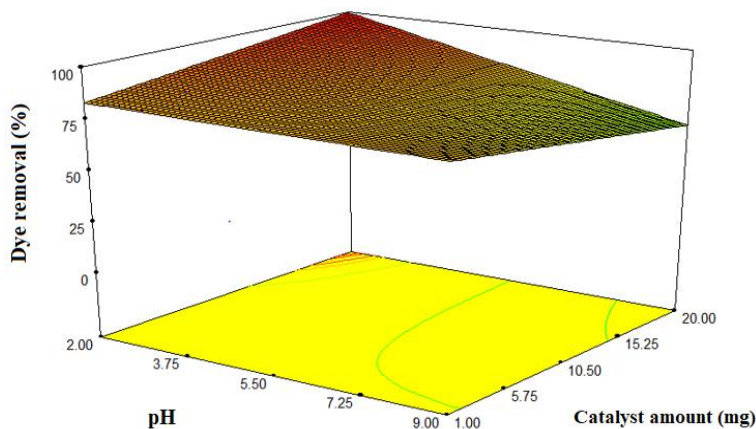
### ۳-۳- تاثیر متغیرهای واکنش برای حذف ماده رنگزای اسید بلو ۱۱۳ طی فرایند ازن زنی کاتالیزوری نوری

ازون می‌تواند آلاینده‌های آلی را با حمله مستقیم الکترون دوستی در pH اسیدی یا خنثی و یا با حمله غیرمستقیم از طریق تشکیل رادیکال هیدروکسیل در pH قلیایی تجزیه کند. از این رو برای فرایند ازن زنی کاتالیزوری نوری، pH باید بهینه شود (۲۸). شکل ۸ نمودار سه بعدی اثر هم زمان pH و زمان ازن زنی/تابش را روی حذف ماده رنگزای اسید بلو ۱۱۳ نشان می‌دهد. بیشترین میزان حذف ماده رنگزا در زمانی بیشتر از ۲۳ دقیقه و pH اسیدی حاصل می‌شود. مطابق با نتایج به دست آمده، با افزایش pH، کارایی حذف ماده رنگزا به میزان قابل ملاحظه‌ای کاهش یافت، به طوری که بیشترین میزان حذف در pH برابر ۲ تا ۳٫۷۵ مشاهده شد. این پدیده می‌تواند به دلیل تعامل الکترواستاتیک بین ماده رنگزا و بار سطح کاتالیزور نوری باشد. سطح کاتالیزور تحت شرایط اسیدی بار مثبت پیدا می‌کند، اما تحت شرایط بازی بار منفی دارد. از آنجایی که ماده رنگزای اسید بلو ۱۱۳ آنیونی است و در محلول اسیدی بار منفی دارد، در محیط اسیدی ماده رنگزا روی سطح کاتالیزور جذب می‌شود. بنابراین، رنگ‌زدایی در محلول اسیدی مؤثرتر خواهد بود. در pH خنثی، تجزیه ماده رنگزا کاهش می‌یابد زیرا مولکول‌های ماده رنگزا با بار منفی بر روی سطح کاتالیزور جذب نمی‌شود (۲۸). به علاوه رادیکال‌های هیدروکسیل در  $pH > 7$  فعالیت اکسایشی کمتری دارند، در نتیجه باعث می‌شود در pH‌های بالا حذف ماده رنگزا کمتر باشد (۲۹). در pH‌های پایین‌تر، اثر زمان بیشتر قابل توجه بوده است. با افزایش زمان از ۵ دقیقه به ۳۰ دقیقه در pH برابر ۲ تا ۳٫۷۵ درصد تخریب حدود ۵۰ درصد افزایش یافته است. نتایج نشان می‌دهد که بیشترین درصد تخریب در pH اسیدی و در



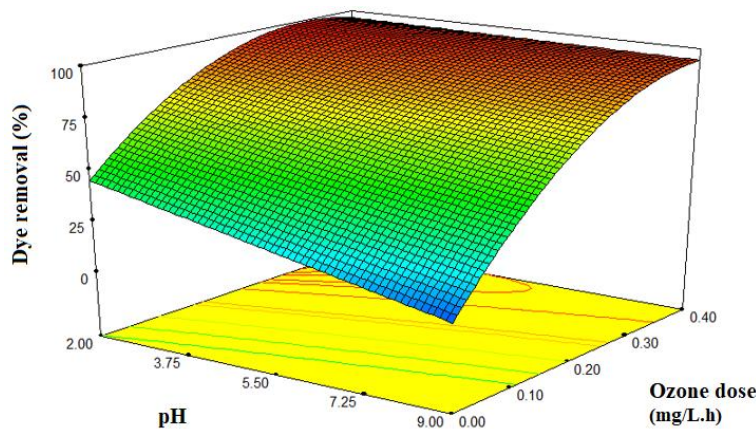
شکل ۸: نمودار سه‌بعدی اثر متقابل فاکتورهای زمان و pH بر روی حذف رنگزای اسید بلو ۱۱۳ طی فرایند ازن زنی فوتوکاتالیزوری.

**Figure 8:** 3D diagram of the interaction effect of time and pH factors on the removal of Acid Blue 113 dye during the photocatalytic ozonation process.



شکل ۹: نمودار سه‌بعدی اثر متقابل pH و مقدار کاتالیزور بر روی حذف رنگزای اسید بلو ۱۱۳ طی فرایند ازن زنی فوتوکاتالیزوری.

**Figure 9:** 3D diagram of the interaction effect of pH and catalyst amount on the removal of Acid Blue 113 dye during the photocatalytic ozonation process.



شکل ۱۰: نمودار سه‌بعدی اثر متقابل pH و مقدار ازن بر روی حذف رنگزای اسید بلو ۱۱۳ طی فرایند ازن زنی کاتالیزوری نوری.

**Figure 10:** 3D diagram of the interaction of pH and ozone dosage on the removal of Acid Blue 113 dye during the photocatalytic ozonation process.

مجددا استفاده شد. فعالیت بالای نانوکامپوزیت  $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$  در این ۸ آزمایش، نشان دهنده پایداری شیمیایی و قابلیت استفاده مجدد آن است. پس از هشتمین بار استفاده از نانوکاتالیزور، میزان تخریب ماده رنگزا برابر ۹۲ درصد شد. شکل ۱۲ قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور  $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$  را طی ۸ بار آزمایش نشان می‌دهد.

### ۳-۵- شرایط بهینه و مقایسه روش‌های مختلف حذف ماده رنگزا

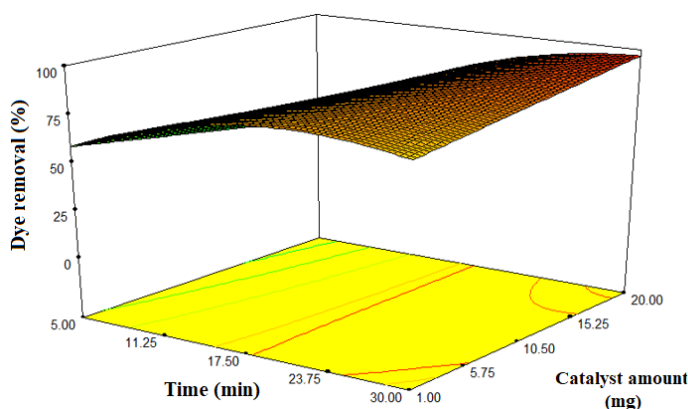
با استفاده از نرم‌افزار، شرایط بهینه از متغیرها برای حصول بالاترین میزان تخریب ماده رنگزا پیش بینی شد. مقدار جریان ازون در کم‌ترین مقدار تنظیم شد. از آنجا که افزایش دوز ازون منجر به افزایش هزینه‌ها می‌شود، در نتیجه شرایط بهینه برای مصرف ازون مشخص شد. همچنین برای کاهش هزینه، میزان کاتالیزور در مقدار کمینه تنظیم شد. بیشترین حذف ماده رنگزا، ۹۹٫۳ درصد به وسیله نانوکامپوزیت  $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$  تحت شرایط ۸٫۶ میلی‌گرم کاتالیزور، pH برابر ۲٫۲۷ و زمان ۲۶ دقیقه پیش‌بینی شد. در این شرایط، مقدار تجربی به‌دست آمده برابر با ۱۰۰ درصد بود.

در شرایط بهینه تعیین شده (pH=۲٫۲۷، شدت جریان ازون ۰٫۲ میلی‌گرم در لیتر در ساعت، مقدار نانوکاتالیزور ۸٫۶ میلی‌گرم و زمان ۲۶ دقیقه)، یک محلول با غلظت ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر از اسید بلو ۱۱۳ با روش‌های کاتالیز نوری و ازون‌زنی بطور مجزا و روش ترکیبی ازون‌زنی/کاتالیز نوری مورد تصفیه قرار گرفت. نتایج نشان داد که در مقایسه با ازون‌زنی کاتالیز نوری در حضور نانوکامپوزیت  $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$ ، روش‌های مجزا از بازده کمتری برخوردار هستند (شکل ۱۳). بازده بالاتر حذف ماده رنگزا در سیستم ترکیبی به دلیل اثر هم‌افزایی دو سیستم اکسایش کاتالیز نوری و ازون‌زنی در شرایط بهینه است.

در شکل ۱۱، اثر متقابل زمان و مقدار کاتالیزور بر حذف رنگزای اسید بلو ۱۱۳ نشان داده شده است. زمان یکی از مهم‌ترین متغیرهای موثر بر فرایندهای اکسایش است. افزایش زمان تماس باعث افزایش میزان ازون و تجزیه سریع رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود (۳۰). در نتیجه، کارایی حذف ماده رنگزا به طور مداوم و به طور قابل‌توجهی افزایش می‌یابد. در این مطالعه، مشاهده می‌شود درصد تخریب ماده رنگزا با افزایش زمان افزایش می‌یابد. براساس نتایج حاصل، در زمان‌های بالا فرصت کافی برای تولید رادیکال‌های آزاد و تماس آن‌ها با مولکول‌های ماده رنگزا وجود دارد که این امر موجب افزایش بازده حذف می‌شود. بازده حذف ماده رنگزا با افزایش زمان تا ۲۵ دقیقه به بیشترین مقدار ممکن می‌رسد و درصد حذف ماده رنگزا بعد از زمان بهینه ثابت می‌ماند، به دلیل اینکه پس از آن، تمام ماده رنگزا حذف شده و واکنش تخریب ماده رنگزا به اتمام می‌رسد. مطابق نتایج، بیشینه حذف ماده رنگزا با افزودن ۲۰ میلی‌گرم کاتالیزور به دست می‌آید. با افزایش مقدار کاتالیزور، میزان تولید رادیکال‌های آزاد افزایش پیدا کرده و در نتیجه میزان مکان‌های فعال برای انجام واکنش تخریب افزایش می‌یابد. در نتیجه بیشترین بازده حذف در زمان ۲۵ دقیقه و میزان کاتالیزور ۲۰ میلی‌گرم مشاهده می‌شود.

### ۳-۴- بررسی پایداری و استفاده مجدد از نانوکاتالیزور

فعالیت کاتالیزوری و پایداری بالا از مهم‌ترین شاخصه کاتالیزورها برای استفاده در فرایند ازون‌زنی کاتالیزوری نوری است. برای اثبات پایداری نانوکامپوزیت  $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$ ، آزمایش تخریب ماده رنگزا، ۸ بار در شرایط بهینه (pH= ۲٫۲۷، شدت جریان ازون ۰٫۲ میلی‌گرم در لیتر در ساعت، زمان ۲۶ دقیقه و مقدار نانوکاتالیزور ۸٫۵۶ میلی‌گرم) انجام شد. پس از هر آزمایش، کاتالیزور توسط گریزانه‌سازی و پس از شستشو با اتانل و آب در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت در آون خشک شد. سپس کاتالیزور خشک شده در آزمایش بعدی



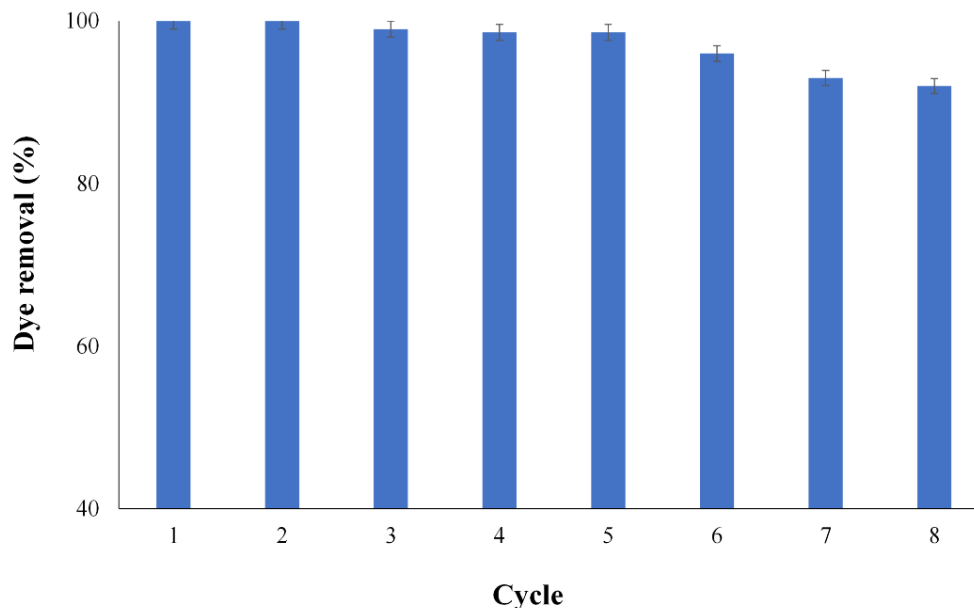
شکل ۱۱: نمودار سه‌بعدی اثر متقابل زمان و مقدار کاتالیزور بر روی حذف رنگزای اسید بلو ۱۱۳ طی فرایند ازون‌زنی فوتوکاتالیزوری.

Figure 11: 3D diagram of the interaction of time and catalyst amount on the removal of Acid Blue 113 dye during the photocatalytic ozonation process.

تصفیه پساب‌های واقعی حاوی مواد رنگزا، بهینه‌سازی فرایند مورد نیاز است. استفاده از مقادیر بالاتر کاتالیزور و دوز ازن ممکن است منجر به عملکرد بهتر شود. این سیستم همچنین می‌تواند به عنوان یک گزینه قبل یا بعد از تصفیه برای حذف آلاینده‌های آلی از پساب‌های صنعتی استفاده شود.

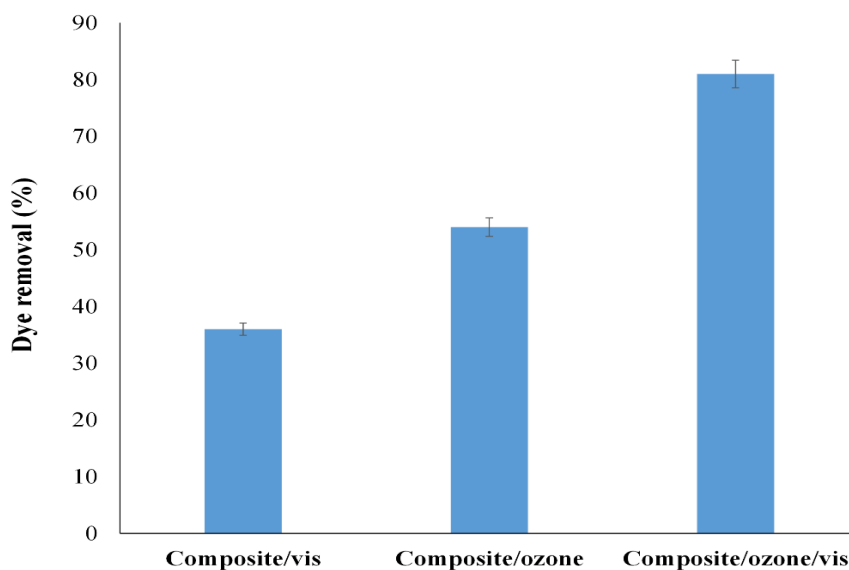
### ۳-۶- ازن زنی کاتالیزوری نوری بر روی پساب واقعی

تصفیه پساب نساجی واقعی با COD برابر با ۱۵۳۸ میلی گرم در لیتر توسط فرایند ازن زنی کاتالیزوری نوری در شرایط بهینه (pH= ۲,۲۷) شدت جریان ازن ۰,۲ میلی گرم در لیتر در ساعت، مقدار نانوکاتالیزور ۸,۵۶ میلی گرم و زمان ۲۶ دقیقه) انجام شد. در این شرایط، ۴۲ درصد کاهش COD حاصل شد. برای افزایش کارایی روش پیشنهادی در



شکل ۱۲: قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور  $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$  طی ۸ بار آزمایش.

Figure 12: Reusability of  $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$  catalyst during 8 cycles of experiments.



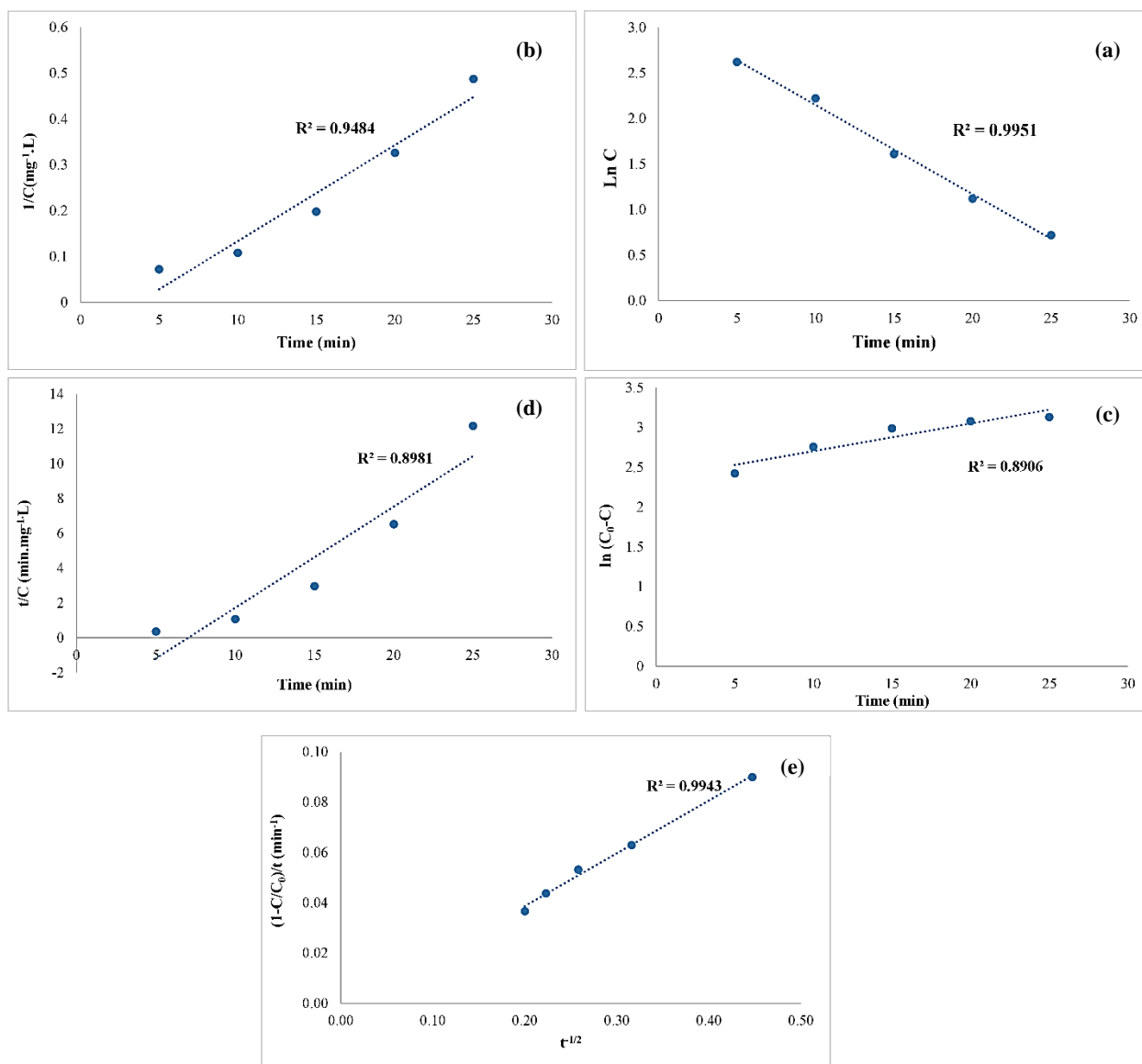
شکل ۱۳: مقایسه روشهای مختلف برای حذف اسید بلو ۱۱۳.

Figure 13: Comparison of different methods in the removal of Acid Blue 113.

از نمودارهای حاصله می‌توان دریافت که روند تخریب رنگ روی ذرات نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$  با استفاده از مدل درجه اول و مدل نفوذ پارابولیک با دقت زیاد می‌تواند توصیف شود. سینتیک مرتبه اول و همچنین نفوذ پارابولیک نشان می‌دهند که مرحله محدود کننده سرعت (انتقال الکترون) توسط نفوذ مولکول‌های رنگ از محلول به جایگاه‌های فعال در سطح  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$  کنترل می‌شود (۳۱-۳۲).

### ۷-۳- مدل‌سازی سینتیکی فرایند حذف رنگ

مدل‌های سینتیکی ابزار مناسبی برای طراحی راکتورهای کاتالیزوری نوری در مقیاس نیمه صنعتی یا صنعتی هستند. برای بررسی سازوکار حذف ماده رنگزا با استفاده از کاتالیزور  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$  پنج نوع مدل سینتیکی (مرتبه اول، مرتبه دوم، شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ پارابولیک) به کار گرفته شد (۲۰-۱۹). در شکل ۱۴ مدل‌های مورد استفاده و ضرایب تعیین مربوطه ( $R^2$ ) آمده است.



شکل ۱۴: مدل‌های سینتیکی برای تخریب رنگ با استفاده از نانوکامپوزیت  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$  (a) مرتبه اول (b) مرتبه دوم (c) شبه مرتبه اول (d) شبه مرتبه دوم (e) نفوذ پارابولیک.

**Figure 14:** Kinetic models for dye removal using  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$  nanocomposite (a) first-order, (b) second-order, (c) pseudo-first-order, (d) pseudo-second-order, (e) parabolic diffusion models.

#### ۴- نتیجه گیری

شرایط بهینه است. نتایج نشان می‌دهد ازون زنی کاتالیزوری نوری با نانوکامپوزیت طراحی و سنتز شده قادر به حذف ماده رنگزا با کارایی بالا از پساب‌های رنگی است. همچنین نتایج حاصل از مدل‌سازی و مطالعه سینتیکی در این تحقیق می‌تواند در طراحی سیستم‌های تصفیه پساب برای حذف سایر آلاینده‌های آلی نیز مورد استفاده قرار گیرد.

#### تشکر و قدردانی

نویسندگان مقاله مراتب تقدیر و تشکر خود را از دانشگاه گیلان برای حمایت از این پروژه تحقیقاتی ابراز می‌دارند.

#### تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

در این تحقیق، فرایند ازون زنی کاتالیزوری نوری با استفاده از نانوکامپوزیت سه جزئی  $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$  با موفقیت برای حذف ماده رنگزای اسیدبلو ۱۱۳ از محلول رنگی استفاده شد. با توجه به نتایج حاصل، روش مورد استفاده روشی بسیار کارآمد محسوب می‌شود. در شرایط بهینه (pH برابر با ۲٫۲۷، ۸٫۶ میلی‌گرم کاتالیزور، غلظت ازون ۰٫۲ میلی‌گرم در لیتر در ساعت و زمان ۲۶ دقیقه) که با استفاده از روش سطح پاسخ با طراحی باکس-بنکن به دست آمد، حذف تقریباً کامل ماده رنگزا حاصل شد. کاتالیزور سنتز شده کارایی و قابلیت استفاده مجدد بسیار عالی در سیستم کاتالیزور/ازون/نور مرئی نشان داد. راندمان بالاتر حذف ماده رنگزا توسط سیستم ترکیبی ازون زنی کاتالیزوری نوری در مقایسه با سیستم‌های ازون زنی و کاتالیزوری نوری به تنهایی، به دلیل اثر هم‌افزایی دو سیستم در

#### ۵- مراجع

- Tanaka K, Padermpole K, Hisanaga T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Res.* 2000; 34(1):327-33. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00093-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00093-7)
- Tabaraki R, Sadeghinejad N, Poorajam H. Study of dyes removal from binary system by hazelnut husk as agricultural waste by response surface methodology. *J Color Sci Tech.* 2020;14(1):13-23. <https://doi.org/10.1016/j.jstec.2020.11.2.5.5> [In Persian].
- Khajeh Mehrizi M. Investigation of environmental problems caused by dyeing effluent with natural dyes. *J Stud Color World.* 2021;11(2):53-62. <https://doi.org/10.1016/j.jstec.2021.11.2.5.5> [In Persian].
- Tafreshi J, Fashandi H, Amini Ershad G. Modification of polysulfone membrane using basil seed gum nanoparticles for removal of methylene blue from wastewater. *J Color Sci Tech.* 2020;14(1):25-39. <https://doi.org/10.1016/j.jstec.2020.11.2.5.5> [In Persian].
- Kusvuran E, Gulnaz O, Irmak S, Atanur OM, Yavuz HI, Erbatur O. Comparison of several advanced oxidation processes for the decolorization of Reactive Red 120 azo dye in aqueous solution. *J Hazard Mater.* 2004;109(1-3):85-93. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.03.009>.
- Ershadi Afshar L, Chaibakhsh N, Moradi-Shoeili Z. Optimization of Fenton advanced oxidation process for decolorization of dye-containing wastewater by copper ferrite nanocatalyst. *J Color Sci Tech.* 2017;11(2):91-8. <https://doi.org/10.1016/j.jstec.2017.11.2.2.1> [In Persian].
- Pourmoheb Hosseini SM, Chaibakhsh N. Efficient dye removal using  $Fe_3O_4$ .  $MnO_2$ .  $MoS_2$  nanocomposite in optimized photocatalytic ozonation process. *Ozone: Sci Eng.* 2023;45(4):346-60. <https://doi.org/10.1080/01919512.2022.2109590>.
- Zhang H, He Y, Lai L, Yao G, Lai B. Catalytic ozonation of Bisphenol A in aqueous solution by  $Fe_3O_4$ - $MnO_2$  magnetic composites: Performance, transformation pathways and mechanism. *Sep Purif Technol.* 2020; 245:116449. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116449>.
- Pourmoheb Hosseini SM, Chaibakhsh N. Application of plant-based coagulant with a novel  $MnO_2$ .  $MoS_2$  nanocatalyst in coagulation/photocatalytic ozonation process for wastewater treatment. *Sep. Sci Technol.* 2023; 58(5):961-83. <https://doi.org/10.1080/01496395.2023.2166844>.
- Mahmoodi NM. Photocatalytic ozonation of dyes using copper ferrite nanoparticle prepared by co-precipitation method. *Desalin.* 2011;279(1-3):332-7. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.027>.
- Shokoofehpoor F, Chaibakhsh N, Ghanadzadeh Gilani A. Optimization of sono-Fenton degradation of Acid Blue 113 using iron vanadate nanoparticles. *Separat Sci Technol.* 2019;54(17):2943-58. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1556299>.
- Ferreira SC, Bruns RE, Ferreira HS, Matos GD, David JM, Brandão GC, da Silva EP, Portugal LA, Dos Reis PS, Souza AS, Dos Santos WN. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Anal Chim Acta.* 2007;597(2):179-86. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011>.
- Dehbi A, Dehmani Y, Omari H, Lammini A, Elazhari K, Abdallaoui A. Hematite iron oxide nanoparticles ( $\alpha$ - $Fe_2O_3$ ): synthesis and modelling adsorption of malachite green. *J Environ Chem Eng.* 2020; 8(1):103394. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103394>.
- Bagheri F, Chaibakhsh N. Efficient visible-light photocatalytic ozonation for dye degradation using  $Fe_2O_3/MoS_2$  nanocomposite. *Separation Sci Technol.* 2021;56 (17):3022-32. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1861018>.
- Pilarska A, Wysokowski M, Markiewicz E, Jesionowski T. Synthesis of magnesium hydroxide and its calcinates by a precipitation method with the use of magnesium sulfate and poly (ethylene glycols). *Powder Technol.* 2013; 235:148-57. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.10.008>.
- Azhari A, Sh MS, Golestanifard F, Saberi A. Phase evolution in  $Fe_2O_3/MgO$  nanocomposite prepared via a simple precipitation method. *Mater Chem Phys.* 2010; 124(1):658-63. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.07.030>.

17. Wang H, Chen P, Wen F, Zhu Y, Zhang Y. Flower-like Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ MoS<sub>2</sub> nanocomposite decorated glassy carbon electrode for the determination of nitrite. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2015; 220:749-54. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.06.016>
18. Cho IH, Zoh KD. Photocatalytic degradation of azo dye (Reactive Red 120) in TiO<sub>2</sub>/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design. *Dyes pigm*. 2007; 75(3):533-43. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.06.041>.
19. Nadavala SK, Swayampakula K, Boddu VM, Abburi K. Biosorption of phenol and o-chlorophenol from aqueous solutions on to chitosan-calcium alginate blended beads. *J Hazard Mater*. 2009;162(1):482-9. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.05.070>.
20. Talebi S, Chaibakhsh N, Moradi-Shoeili Z. Application of nanoscale ZnS/TiO<sub>2</sub> composite for optimized photocatalytic decolorization of a textile dye. *J Appl Res Technol*. 2017; 15(4):378-85. <https://doi.org/10.1016/j.jart.2017.03.007>.
21. Dissanayake DM, Mantilaka MM, Paliawadana TC, Chandrakumara GT, De Silva RT, Pitawala HM, De Silva KN, Amaratunga GA. Facile and low-cost synthesis of pure hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoparticles from naturally occurring laterites and their superior adsorption capability towards acid-dyes. *RSC adv*. 2019;9(37):21249-57. <https://doi.org/10.1039/C9RA03756J>.
22. Manikandan S, Rajan KS. Rapid synthesis of MgO nanoparticles & their utilization for formulation of a propylene glycol based nanofluid with superior transport properties. *RSC Adv*. 2014;4(93):51830-7. <https://doi.org/10.1039/C4RA09173F>.
23. Lakmal Jayarathna LJ, Athula Bandara AB, Ng WJ, Rohan Weerasooriya RW. Fluoride adsorption on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *J Environ Health Sci Eng*. 2015; 13: 54-63. <https://doi.org/10.1186/s40201-015-0210-2>.
24. Sangpour P, Behtaj M. Enhanced Photocatalytic Activity of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles Using 2D MoS<sub>2</sub> Nanosheets. *Advanced Ceramics Progress*. 2017;3(4):34-40. <https://doi.org/10.30501/ACP.2017.90763>.
25. Joshi DP, Pant G, Arora N, Nainwal S. Effect of solvents on morphology, magnetic and dielectric properties of ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@ SiO<sub>2</sub>) core-shell nanoparticles. *Heliyon*. 2017;3(2). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00253>
26. Essien ER, Atasié VN, Okeafor AO, Nwude DO. Biogenic synthesis of magnesium oxide nanoparticles using Manihot esculenta (Crantz) leaf extract. *Int Nano Lett*. 2020; 10(1):43-8. <https://doi.org/10.1007/s40089-019-00290-w>.
27. Kouchakpour F, Chaibakhsh N, Naeemi AS. Efficient removal of cytotoxic drugs from wastewater by single-stage combined photocatalysis-algae treatment process. *Environ Technol*. 2021;42(20):3178-90. <https://doi.org/10.1080/09593330.2020.1725139>.
28. Mano T, Nishimoto S, Kameshima Y, Miyake M. Investigation of photocatalytic ozonation treatment of water over WO<sub>3</sub> under visible light irradiation. *J Ceram Soc Japan*. 2011;119(1395):822-7. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.822>.
29. Asgari E, Farzadkia M, Esrafil A, Badi MY, Jokandan SF, Sobhi HR. Application of a photocatalytic ozonation process using TiO<sub>2</sub> magnetic nanoparticles for the removal of Cefazidime from aqueous solutions: Evaluation of performance, comparative study and mechanism. *Optik*. 2020;212:164667. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.164667>.
30. Ye M, Chen Z, Liu X, Ben Y, Shen J. Ozone enhanced activity of aqueous titanium dioxide suspensions for photodegradation of 4-chloronitrobenzene. *J Hazard Mater*. 2009;167(1-3):1021-7. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.01.091>.
31. Nozar S, Hosseini SM, Chaibakhsh N, Amini M. Light-assisted catalytic ozonation for efficient degradation of ciprofloxacin using NiO/MoS<sub>2</sub> nanocomposite. *J Photochem Photobiol A*. 2024; 448: 115343. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115343>.
32. Amini M, Hosseini SM, Chaibakhsh N. High-performance NiO@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic core-shell nanocomposite for catalytic ozonation degradation of pharmaceutical pollution. *Environ Sci Pollut Res*. 2023; 30 (43):98063-75. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-29326-7>.

**How to cite this article:**

Garivani N, Chaibakhsh N, Bagheri F, Rahimpour R. Effective Removal of Acid Blue 113 Dye Using Magnesium Oxide-based Nanocatalyst in Photocatalytic Ozonation Process. *J Color Sci Tech*. 2024;18(2):105-120. <https://doi.org/10.30509/JCST.2024.167311.1227> [In Persian].