

مقاله پذیرفته شده

عنوان مقاله: حذف موثر رنگزای اسیدبلو ۱۱۳ با استفاده از نانوکاتالیزور بر پایه منیزیم اکسید در فرایند ازن زنی فتوکاتالیزوری

نویسندگان: نادیا گریوانی، ناز چائی بخش لنگرودی، فاطمه باقری، ریحانه رحیم پور

JCST-2404-1227

شماره مقاله:

۱۴۰۳-۲-۵

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳-۳-۲۶

تاریخ اصلاح:

۱۴۰۳-۴-۳

تاریخ پذیرش:

این فایل pdf مقاله ویرایش نشده است که برای چاپ پذیرفته شده است. مکتب مقاله توسط دفتر نشریه علوم و فناوری رنگ تهیه شده و قبل از چاپ برای ویرایش نهایی به نویسنده مسئول مقاله ارسال می‌شود.

Accepted Manuscript

Title: Effective removal of Acid Blue 113 dye using magnesium oxide-based nanocatalyst in photocatalytic ozonation process

Authors: N Garivani, N Chaibakhsh, F Bagheri, R Rahimpour



To appear in: Journal of Color Science and Technology

Receives date: 24-04-2024

Revises date: 15-06-2024

Accepted date: 23-06-2024

Please cite this article as:

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): JCST-2404-1227.

This is a PDF file of an unedited manuscript that has been accepted for publication. The manuscript will undergo copyediting, typesetting, and review of the resulting proof before it is published in its final form.

حذف موثر رنگزای اسیدبلو ۱۱۳ با استفاده از نانوکاتالیزور بر پایه منیزیم اکسید در

فرایند ازن زنی فتوکاتالیزوری

نادیا گریوانی^۱، ناز چائی بخش لنگرودی^{۲*}، فاطمه باقری^۳، ریحانه رحیم پور^۴

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

*ایمیل: nchaibakhsh@guilan.ac.ir

چکیده:

در این تحقیق، از فرایند ازن زنی فتوکاتالیزوری برای حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ از محلول رنگی استفاده شد. کاتالیزور مورد استفاده در فرایند، نانوکامپوزیت سه جزئی $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$ بود که برای اولین بار با روش هیدروترمال سنتز شد و سپس با روش های مختلف مورد شناسایی قرار گرفت. برای آنالیز و بهینه سازی پارامترهای فرآیند از روش سطح پاسخ با طراحی آزمایش باکس-بنکن استفاده شد. مطالعات نشان داد که زمان، pH و مقدار کاتالیزور پارامترهای تأثیرگذار بر حذف رنگ بوده و شرایط بهینه برای این متغیرها برای محلول رنگی با غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر، در pH ۲/۲۷، ۸/۶ میلی گرم کاتالیزور، غلظت ازن ۰/۲ میلی گرم در لیتر در ساعت، و زمان ۲۶ دقیقه بدست آمد. در این شرایط، ۹۹/۳ درصد رنگ توسط فرآیند 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 می تواند در فرایند ازن زنی فتوکاتالیزوری برای تصفیه پسابهای صنعتی حاوی مواد رنگزا مورد استفاده قرار گیرد. کلمات کلیدی: ازن زنی فتوکاتالیزوری، اسیدبلو ۱۱۳، منیزیم اکسید، نانوکامپوزیت سه جزئی، بهینه سازی

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

Abstract

In this study, the 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 showed that time, pH and amount of the catalyst are the influencing parameters on the dye removal, and the optimal conditions for these variables for a dye solution with concentration of 25 mg.L⁻¹, include pH 2.27, 8.6 mg of the catalyst, ozone concentration of 0.2 mg.L⁻¹.h⁻¹, at 26 min. Under these conditions, 99.3% of the dye was removed by the proposed process. In addition, the nanocatalyst showed high reusability and stability (0.92%) after eight consecutive cycles of use in the process. According to the results, the synthesized nanocomposite can be used in the catalytic ozonation process to treat industrial dye-containing effluents.

Keywords: Photocatalytic ozonation, Acid Blue 113, Magnesium oxide, Three-component nanocomposite Optimization

مقاله پذیرفته شده

مقدمه

آلودگی منابع آب یکی از مهمترین عوامل تهدید کننده محیط زیست است که خسارات اقتصادی و اجتماعی زیادی را به همراه دارد. از بین انواع مختلف آلودگی، آلودگی فیزیکی ممکن است قابل تشخیص ترین باشد. به بیان ساده، آلودگی فیزیکی ورود مواد دور ریخته شده به محیط است. مهم ترین آلودگی های فیزیکی آب عبارتند از: رنگ، کدورت، حرارت، شوینده ها و مواد رادیواکتیو (۱). صنایع نساجی به دلیل حجم پساب بالا و وجود رنگ ها و آلاینده های مضر از صنایع قابل توجه در تصفیه پساب های صنعتی به شمار می روند. در صنایع نساجی منشا آلودگی آب، فرایند رنگرزی است. کاربردی ترین روش های حذف رنگ از پساب های نساجی عبارتند از: فرآیند لجن فعال، فرآیند غشایی، و فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (۲). طبق تحقیقات انجام شده، اگرچه فرآیند لجن فعال مزایایی از قبیل بازدهی بالا در حذف مواد آلی قابل تجزیه زیستی، و طراحی و راهبری آسان دارد ولی به دلیل نیاز به تجهیزات مکانیکی، بالابودن هزینه های تصفیه خانه، مشکلات بهره برداری، عدم توانایی در حذف ترکیبات حلقوی پیچیده و مواد سمی دچار محدودیت هایی است (۳). در نتیجه به منظور حذف کامل این ترکیبات نیاز به استفاده از تکنولوژی های پیشرفته تری می باشد. فرآیندهای غشایی نیز به دلیل پدیده گرفتگی غشا و هزینه بالا نیز مشکلات خاص خود را دارند (۴). از جمله روش های موثر در تصفیه پساب های صنعتی، روش اکسیداسیون پیشرفته است. در میان فرآیندهای تصفیه ی پساب، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به دلیل اثربخشی زیاد، سهولت عملکرد، قابلیت انجام در دما و فشار محیط، هزینه های پایین تر، جداسازی کاتالیزور، عدم تشکیل محصول جانبی خطرناک و واکنش سریع برای حذف آلاینده آلی از پساب های بسیاری از صنایع مورد استفاده قرار گرفته است (۵). فرآیند اکسیداسیون پیشرفته با ایجاد رادیکال های هیدروکسیل که ترکیبات آلی موجود در پساب را مورد حمله قرار می دهند موجب تخریب سریع آلاینده ها می شود. در این روش با استفاده از نور UV یا مریبی همراه با عوامل اکسندة نظیر هیدروژن پروکسید و ازن، انواع مواد آلی موجود در پساب از بین می روند (۶). در میان فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته، استفاده از فرآیندهای تصفیه کاتالیزوری مانند فرآیند ازن زنی فتوکاتالیزوری به عنوان یکی از روش های تصفیه مدرن و امیدوار کننده مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. ازن زنی فتوکاتالیزوری ناهمگن پیشرفته یک تکنیک ترکیبی برای دستیابی به بالاترین عملکرد رادیکال هیدروکسیل و داشتن خاصیت اکسیدانی قوی تر و تخریب سریعتر آلاینده های آلی است (۷). کارایی فرآیند فتوکاتالیزوری اساساً به پارامترهای 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 آلاینده ها صورت گیرد (۸). ترکیب فرآیند ازوناسیون با فتوکاتالیزور و نور باعث افزایش کارایی شده و به طور قابل توجهی زمان واکنش را کاهش می دهد (۹). در فرآیند ازن زنی فتوکاتالیزوری، هر دو واکنش مستقیم و غیرمستقیم ازن رخ می دهد. علاوه براین در فرآیند ازوناسیون مستقیم، ازن می تواند رادیکال های هیدروکسیل را از طریق تشکیل یک رادیکال

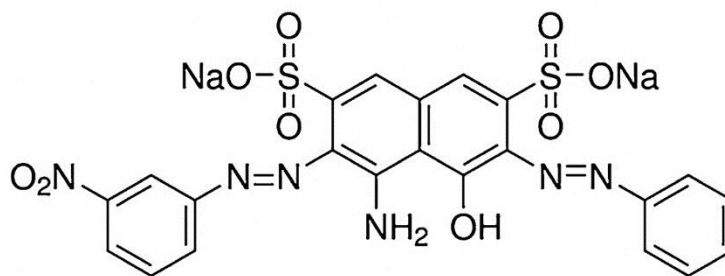
مقاله پذیرفته شده

اوزونید 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 می دهد روش ازن زنی فتوکاتالیزوری برای حذف رنگ بسیار کارآمد بوده است (۷، ۱۰).

در فرآیندهای صنعتی عوامل متعددی وجود دارند که هر کدام ممکن است بر روی مشخصات فرایند تأثیرگذار باشند. در این تحقیق به منظور افزایش کارایی، پارامترها و سطوح مختلف بررسی می شود. روش سطح پاسخ یا RSM^۱، مجموعه ای از روش های آماری و ریاضی برای ایجاد مدل های تجربی با کمترین تعداد آزمایش ها است. در روش سطح پاسخ، هدف بهینه سازی پاسخ (متغیر خروجی) است که تحت تاثیر متغیرهای مستقل (متغیرهای ورودی) است (۱۱).

در این تحقیق، از روش اکسیداسیون پیشرفته ازن زنی فتوکاتالیزوری برای حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ به عنوان رنگ مدل استفاده شده است. این رنگ، یک رنگ آنیونی دی آزو است که ساختار آن در شکل ۱ قابل مشاهده است. از مزایای روش ازن زنی فتوکاتالیزوری، 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، می باشد (۷).

در این تحقیق، نانوکاتالیزور سه جزئی Fe₂O₃/MgO/MoS₂ به عنوان یک فتوکاتالیزور و کاتالیزور برای ازن زنی برای اولین بار ساخته شد و برای حذف رنگ اسیدبلو ۱۱۳، از محلول های آبی با روش ازن زنی فتوکاتالیزوری مورد استفاده قرار گرفت در این مطالعه فرض بر این بوده است که ازن زنی فتوکاتالیزوری ناهمگن با نانوکاتالیزور ساخته شده، رنگ آلی را به طور موثری از پساب حذف می کند. همچنین اثر عوامل موثر بر حذف رنگ توسط روش سطح پاسخ با طراحی باکس-بنکن^۲ مورد بررسی قرار گرفت. روش طراحی باکس-بنکن نسبت به سایر روش های طراحی آزمایش که برای روش سطح پاسخ به کار می روند دارای کارایی بالاتری است (۱۲).



شکل ۱: ساختار شیمیایی رنگ اسیدبلو ۱۱۳

Figure 1: Chemical structure of Acid Blue 113 dye

^۱ Response Surface Methodology

^۲ Box-Behnken

سنتز نانوکامپوزیت $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$

۴/۷ گرم نیترات آهن در ۸۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد. جهت رساندن pH محلول به ۹، آمونیاک ۲۵ درصد به محلول اضافه شد. سپس محلول به مدت ۲۰ دقیقه روی استیرر قرار داده شد. سپس محلول در اتوکلاو ریخته شد و درآون با دمای ۷۰ درجه سانتی گراد به مدت ۵ ساعت قرار داده شد. بعد از آن محلول از کاغذ صافی عبور داده شد و با اتانول و آب مقطر شستشو داده شد. سپس به مدت ۸ ساعت در آون قرار داده شد تا کاملاً خشک گردد. بدین ترتیب نانو ذره Fe_2O_3 سنتز شد (۱۳).

۰/۲ گرم سولفات منیزیم در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد و به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شد. سپس ۰/۰۵ گرم هماتیت (Fe_2O_3) به محلول اضافه شد. جهت رساندن pH محلول به ۱۱، آمونیاک اضافه شد. سپس رسوب حاصل به لوله آزمایش منتقل شد و با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد و به مدت ۵ دقیقه سانتریفیوژ شد. در نهایت در آون به مدت ۱۲ ساعت جهت خشک شدن قرار داده شد. در مرحله بعد رسوبات خشک شده جهت تولید MgO داخل کوره با دمای ۴۷۵ درجه سانتی گراد به مدت ۱ ساعت و پس از آن در دمای ۶۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه جهت کلسینه شدن قرار داده شد. بدین ترتیب نانو ذره Fe_2O_3/MgO سنتز شد. ۰/۳۵ گرم آمونیوم مولیبدات و ۰/۷۶ گرم تیواوره توزین شد و دو ماده در ۲۰ میلی لیتر آب مقطر حل شد. سپس مقدار ۰/۰۲۵ گرم کامپوزیت سنتز شده Fe_2O_3/MgO به آن اضافه شد و به مدت ۲۰ دقیقه هم زده شد. در مرحله ی بعد محلول در اتوکلاو به مدت ۱۰ ساعت در دمای ۱۸۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس رسوبات حاصله، از محلول جدا شد. با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد و در آون جهت خشک شدن قرار داده شد (۱۴-۱۷). بدین ترتیب نانوکامپوزیت $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$ سنتز شد. نانوکامپوزیت حاصله با روشهای طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) (اسپکتروفتومتر آلفا-بروکر)، طیف سنجی پراکندگی انرژی (EDX)، آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) (فیلیپس ۱۸۳۰)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (FESEM) (TESCAN MIRA-3 FEG) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) (JEM-2100 F) شناسایی شد.

آماده سازی نمونه پساب رنگی

برای تهیه ی پساب مصنوعی از رنگ اسید بلو ۱۱۳ استفاده شد. ابتدا محلول با غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر با حل کردن رنگ در آب تهیه شده شد. سپس محلول های مختلف با pH های مختلف با توجه به دیزاین طراحی شده توسط روش سطح پاسخ آماده شد. جهت تنظیم pH از محلول های 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 ی دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل (Shimadzu, UV-3600) اندازه گیری شد. مقدار ماکزیمم جذب در طول موج ۵۹۵ نانومتر تعیین گردید.

آماده سازی نمونه برای آنالیز تخریب رنگ اسید بلو ۱۱۳

ابتدا در یک بشر ۲۵۰ میلی لیتری، ۱۰۰ میلی لیتر از محلول رنگ با غلظت ۲۵ میلی گرم در لیتر اضافه گردید. سپس، با توجه به طراحی آزمایشات به روش سطح پاسخ، با محلول رقیق هیدروکلریک اسید یا سود، pH محلول تنظیم شد و مقادیر مختلف نانوکامپوزیت سنتز شده $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$ به محلول اضافه گردید سپس، برای شروع واکنش با استفاده از دستگاه ازن ژنراتور (آریا پاک، ایران) با پخش کننده سرامیکی متخلخل با اندازه منافذ ۱۰-۱۵ میکرون، مقادیر مختلف ازن به نمونه تزریق شد. نمونه ها تحت همزدن در زمان های مختلف مطابق با طراحی آزمایشات در داخل محفظه ی تابش نور مرئی حاصل از لامپ تجاری LED با توان ۴۰ وات قرار داده شدند. قبل از تابش، نمونه ها به مدت ۵ دقیقه به منظور ایجاد تعادل جذب-واجذب بین سطح کاتالیزور و مولکول های رنگ به وسیله همزن مغناطیسی همزده شدند. جذب محلول به وسیله ی دستگاه اسپکتروفوتومتر در طول موج ماکزیمم اسید بلو (۵۹۵ نانومتر) قبل از انجام آزمایش و پس از جداسازی کاتالیزور از محلول به وسیله ی سانتریفیوژ، مورد اندازه گیری قرار گرفت. درصد حذف رنگ با استفاده از معادله زیر محاسبه شد (۷):

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

Abs_0 جذب نمونه قبل از عمل تصفیه و Abs جذب نمونه بعد از عمل تصفیه می باشد. هر آزمایش سه بار تکرار شد و مقادیر میانگین بدست آمده مورد استفاده قرار گرفت.

تصفیه پساب واقعی با روش ازن زنی فتوکاتالیزوری

۱۰۰ میلی لیتر پساب صنعتی با COD برابر با ۱۵۳۸ میلی گرم در لیتر داخل بشر قرار داده شد و در شرایط بهینه بدست آمده برای حذف رنگ اسیدبلو ۱۱۳ مورد تصفیه قرار گرفت. میزان COD بعد از تصفیه با استفاده از راکتور هضم دی کرومات (مدل DRB HACH 200-) اندازه گیری شد و میزان درصد تخریب محاسبه شد.

طراحی آزمایشات و بهینه سازی فرآیند ازن زنی فتوکاتالیزوری با روش سطح پاسخ

با استفاده از طراحی آزمایشات باکس-بنکن (BBD)، ۲۶ آزمایش با چهار متغیر شامل pH (محدوده ۲-۹)، زمان (محدوده ۵-۳۰ دقیقه)، مقدار کاتالیزور (۱-۲۰ میلی گرم) و دوز ازن (۰/۴-۰ گرم بر لیتر بر ساعت) در نظر گرفته شد. برای بهینه سازی فرآیند ازن نرم افزار دیزاین اکسپرت نسخه ۶/۰/۶ استفاده شد. با بررسی مدل های مختلف شامل مدل های 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 (ANOVA) استفاده شد. بهینه سازی پاسخ با استفاده از تابع مطلوبیت نرم افزار انجام شد. آزمایشی که ارزش مطلوبیت آن برابر با ۱ بود به عنوان

شرایط بهینه انتخاب گردید (۱۸).

مطالعات سینتیکی

مدلسازی سینتیکی برای یک واکنش به منظور بزرگسازي و طراحی راکتور انجام می شود. در این پژوهش، مدل سازی سینتیکی واکنش حذف رنگ از محلول های آبی با روش ازن زنی فوتوکاتالیزوری با نانوکاتالیزور سه جزیی تهیه شده مورد بررسی و مطالعه قرار گرفت. در این مطالعه، از پنج نوع مدل سینتیکی که معمولاً در واکنش های تخریب فوتوکاتالیزوری به کار برده می شوند، استفاده شد.

مدل مرتبه اول (۲)

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

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = kt$$

مدل مرتبه دوم (۳)

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

مدل شبه مرتبه اول (۴)

$$\frac{t}{C} = \frac{t}{C_0} - \frac{1}{kC^2}$$

مدل شبه مرتبه دوم (۵)

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

مدل نفوذ پارابولیک (۶)

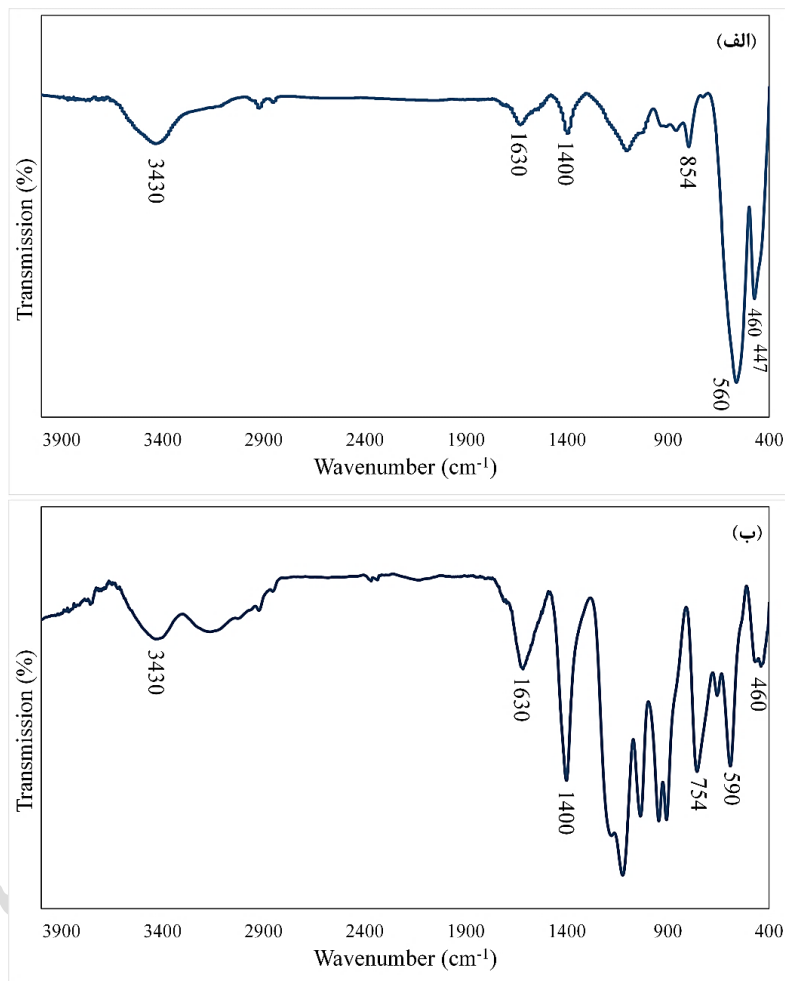
در این مدلها K ثابت سرعت واکنش و C و C₀ به ترتیب غلظت اولیه و غلظت در زمان t هستند (۱۹-۲۰).

نتایج و بحث

شناسایی نانوکامپوزیت Fe₂O₃/MgO/MoS₂

طیف FT-IR نانوکامپوزیت های سنتز شده ی Fe₂O₃/MgO/MoS₂ و Fe₂O₃/MgO در شکل ۲ قابل مشاهده است. در طیف مربوط به نانوکامپوزیت Fe₂O₃/MgO خالص، پیک جذبی ظاهر شده در ۴۶۰ و ۵۶۰ cm⁻¹ به ترتیب مربوط به برهمکنش ارتعاش خمشی Fe-O-Fe و کششی Fe-O در هماتیت می باشد (۲۱). این پیک در طیف FT-IR نانوکامپوزیت Fe₂O₃/MgO/MoS₂ در ناحیه ۴۶۰ cm⁻¹ مشاهده شد. پیک های ظاهر شده در ناحیه ی ۵۹۰ و ۷۵۴ cm⁻¹ در طیف مربوط به نانوکامپوزیت سه تایی Fe₂O₃/MgO/MoS₂، ارتعاش کششی پیوند Mo-S را نشان می دهد. پیک های مشاهده شده در ۴۴۷، ۸۵۴ و ۱۴۰۰ cm⁻¹ مربوط به MgO است (۲۲).

پیکه‌های نظیر در طیف نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ نیز در طول موجهای مشابه، قابل مشاهده است. پیک قوی در ناحیه cm^{-1} ۳۴۳۰ و نیز پیک موجود در محدوده cm^{-1} ۱۶۳۰ به ارتعاشات کششی و خمشی مولکول‌های آب و گروه‌های هیدروکسیل سطحی مربوط است که در طیف هر دو ترکیب سنتز شده ظاهر شده اند (۲۳-۲۴).



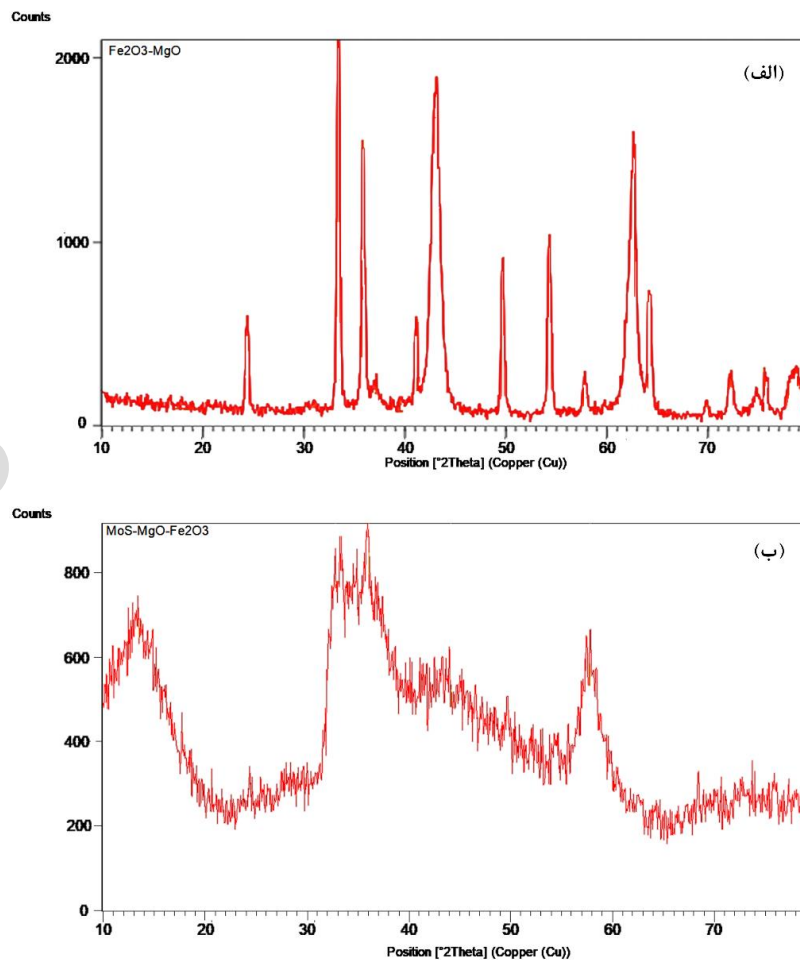
شکل ۲: طیف FT-IR (الف) نانوذرات $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ و (ب) نانوذرات $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ سنتز شده در این مطالعه

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

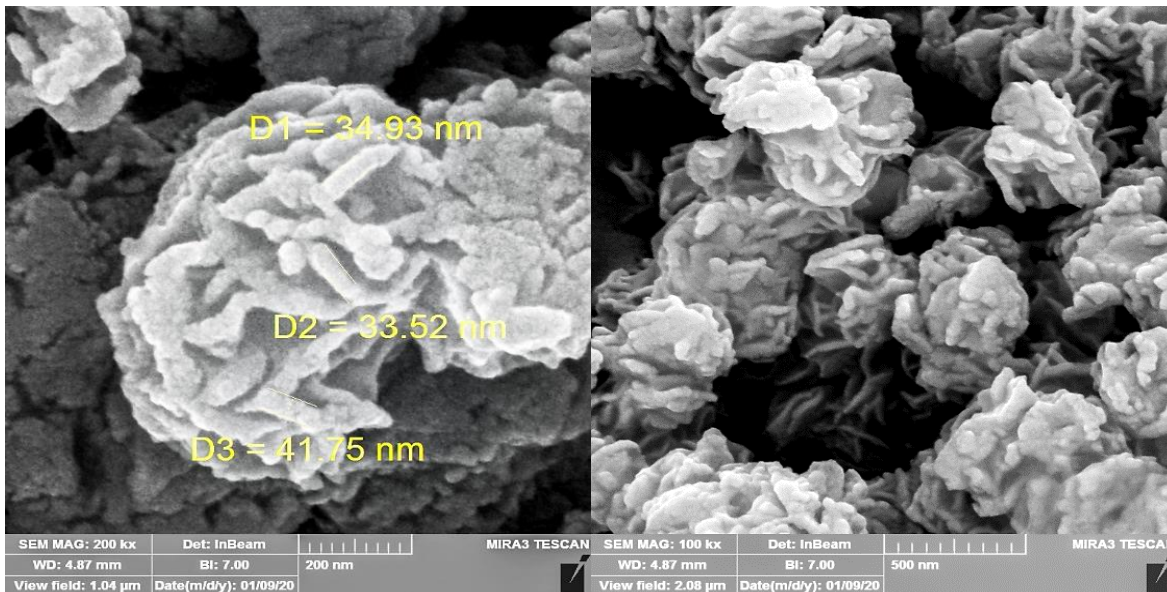
ابتدا ساختار کریستالی نانوکاتالیزور $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) شناسایی شد. همانطور که در شکل (۳-الف) نشان داده شده است، پیک‌های ظاهر شده در زوایای 2θ از $33/40^\circ$ ، $24/48^\circ$ ، $35/81^\circ$ ، $41/1^\circ$ ، $49/70^\circ$ ، $54/30^\circ$ و $64/09^\circ$ مربوط به صفحات (۰۱۲)، (۱۰۴)، (۱۱۰)، (۱۱۳)، (۰۲۴)، (۱۱۶) و (۳۰۰) نشان دهنده ی وجود Fe_2O_3 و پیک‌های ظاهر شده در $37/11$ ، $43/12$ ، $62/69$ ، $74/90$ ، $78/79$ مربوط به صفحات (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) که دلالت بر وجود MgO دارد (۲۵-۲۶).

مقاله پذیرفته شده

ساختار کریستالی نانوکاتالیزور $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ با استفاده از پراش پرتو ایکس شناسایی شد. همانطور که در شکل (۳-ب) نشان داده شده است، پیک‌های پراکندگی پهن مربوط به MoS_2 در مقادیر 2θ برابر $13/49^\circ$ ، $32/73^\circ$ ، $57/78^\circ$ مشاهده می‌شود که به ترتیب مربوط به صفحات انعکاس (۰۰۲) و (۱۰۰) و (۱۱۰) است که نشان دهنده وجود MoS_2 می‌باشد (۲۷). پیک‌های ظاهر شده در زوایای $41/1^\circ$ و $35/81^\circ$ مربوط به صفحات (۱۱۳) و (۱۱۰) نشان دهنده ی وجود Fe_2O_3 (۲۸) و پیک ظاهر شده در $43/12^\circ$ و $62/69^\circ$ مربوط به صفحات (۲۰۰) و (۲۲۰) که دلالت بر وجود 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 ریخت شناسی نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ سنتز شده و همچنین تخمین اندازه ذرات استفاده شده است. در شکل ۴ تصاویر SEM نانو ذرات $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ در بزرگنمایی‌های مختلف آمده است. همانطور که در تصاویر دیده می‌شود، نانوکامپوزیت سنتز شده گل مانند است. نانوصفحات MoS_2 ، نانوذرات $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ را احاطه می‌کنند که در تصاویر TEM قابل مشاهده است.

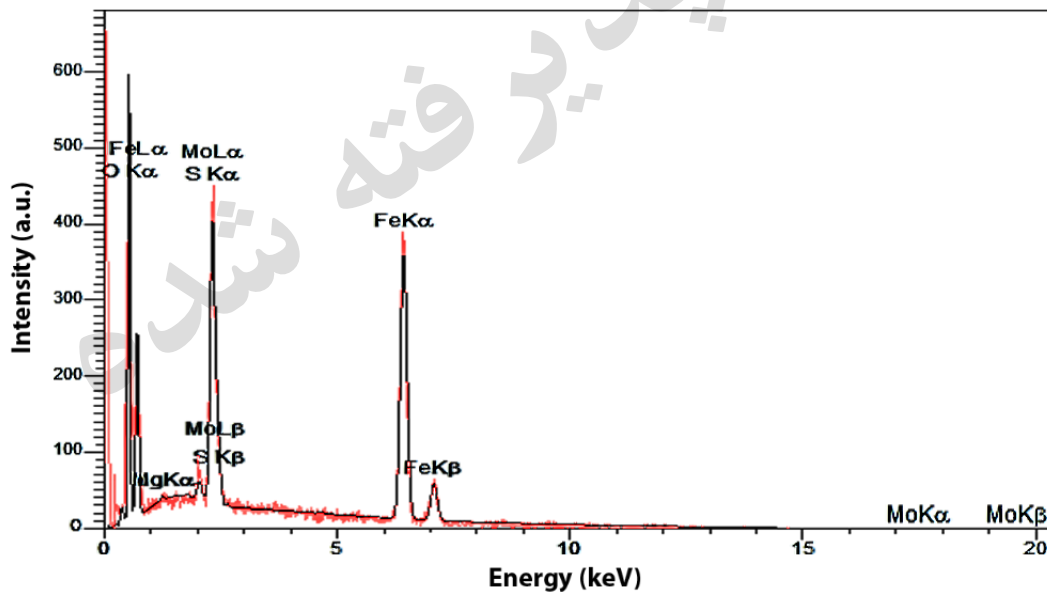


شکل ۳: الگوی پراش اشعه ایکس نانوکاتالیزور (الف) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ و (ب) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$
Figure 3: X-ray diffraction pattern of (a) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ and (b) $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ nanocatalyst



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

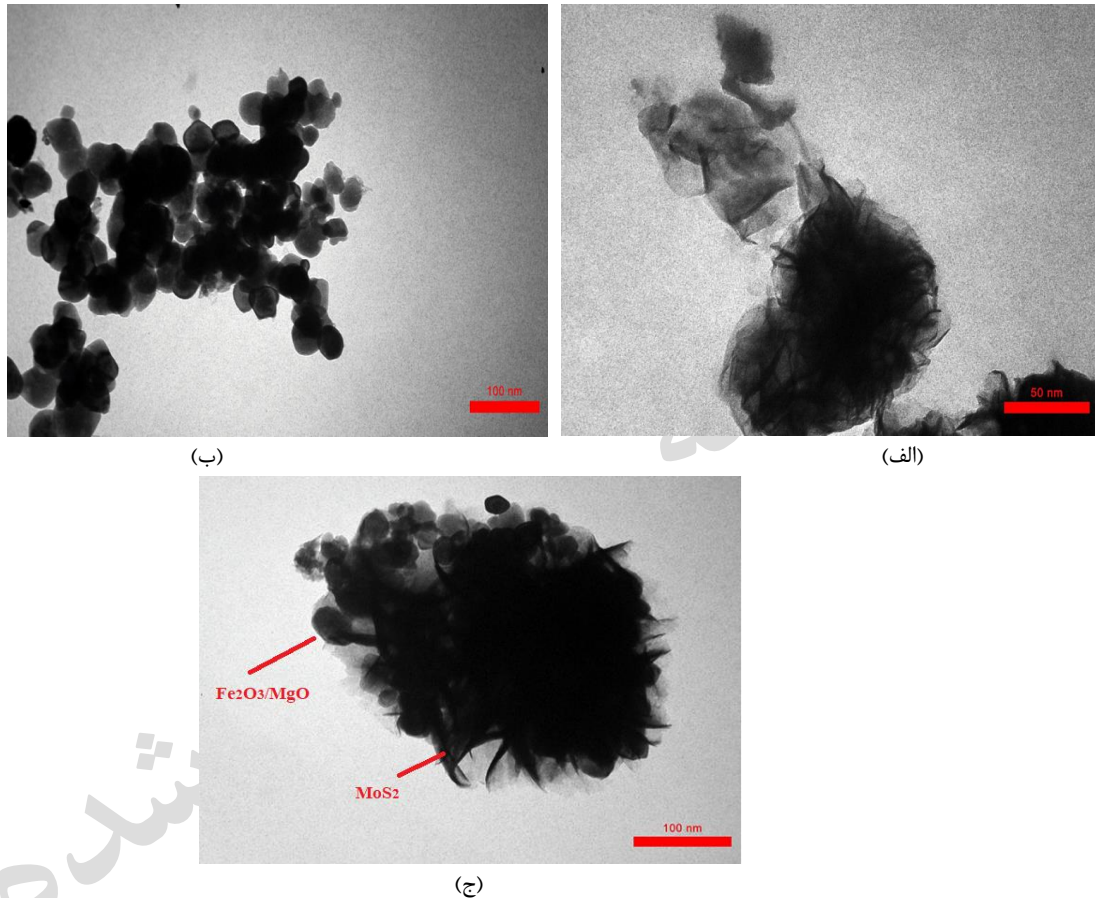
Figure 5: EDX analysis of the synthesized $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ nanocatalyst

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 Mg ، Fe ، S ، Mo و O در این ترکیب به وضوح در شکل ۵ مشاهده می شود. عدم وجود پیک سایر عناصر در طیف، نشان دهنده خلوص بالای $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ ساخته شده در این مطالعه می باشد.

در شکل ۶، تصاویر TEM از نانو صفحات سنتز شده MoS_2 ، نانوکامپوزیت دوتایی $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ و نانوکامپوزیت سنتز شده سه

مقاله پذیرفته شده

تایی $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ را می توان مشاهده کرد. با توجه به تصاویر حاصله، ورقه‌ای بودن MoS_2 مورد تایید می‌باشد. ذرات کروی شکل $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ و نانوصفحات MoS_2 در تصاویر TEM دیده می‌شود. همانطور که قبلاً ذکر شد نانوصفحات MoS_2 ، نانوذرات $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ را احاطه می‌کنند. این تصاویر نشان می‌دهد که نانوصفحات MoS_2 در هنگام سنتز نانوکامپوزیت از بین نرفته‌اند و می‌توانند تجمع نانو ذرات $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ را کاهش دهند و عملکرد کاتالیزوری نانوکامپوزیت را افزایش می‌دهد.



شکل ۶: تصاویر TEM (الف) نانو صفحات سنتز شده MoS_2 ، (ب) نانو ذرات سنتز شده $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ ، و (ج) نانوکامپوزیت سنتز شده $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$

Figure 6: TEM images of the synthesized (a) 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

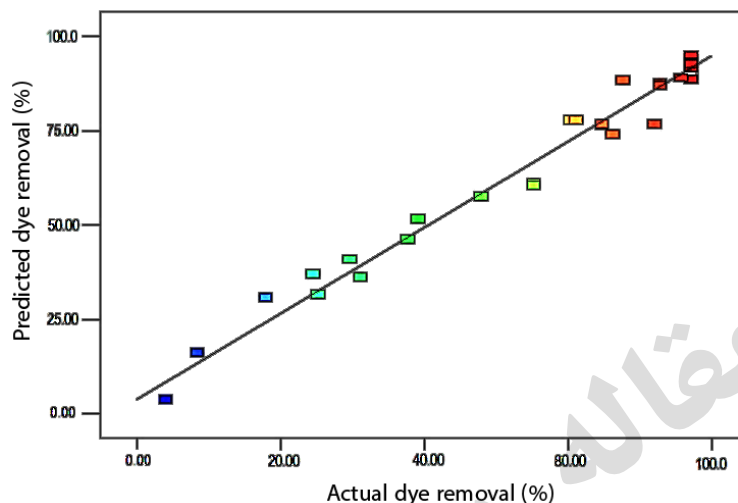
مدلسازی و آنالیز آماری حذف رنگزا در فرآیند ازن زنی فوتوکاتالیزوری

تطابق داده‌ها با مدل‌های مختلف و آنالیز واریانس (ANOVA) مدلها نشان می‌دهد که مدل درجه دوم با معادله زیر، بهترین مدل برای توصیف حذف رنگ، می‌باشد:

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

که در آن A، B، C، و D به ترتیب pH، زمان، مقدار کاتالیزور و شدت جریان ازن است. ضریب تعیین (R^2) مدل بدست آمده ۰/۹۷۴۶

بوده و مدل در سطح اطمینان ۹۵ درصد معنی دار میباشد. ضریب تعیین بالا نشان دهنده این است که این مدل به خوبی با داده‌ها تطابق دارد و می‌تواند برای بیان رابطه واقعی بین پارامترها مورد استفاده قرار گیرد. تطابق پاسخ‌های تجربی و پیشگویی شده با مدل در شکل ۷ آمده است.



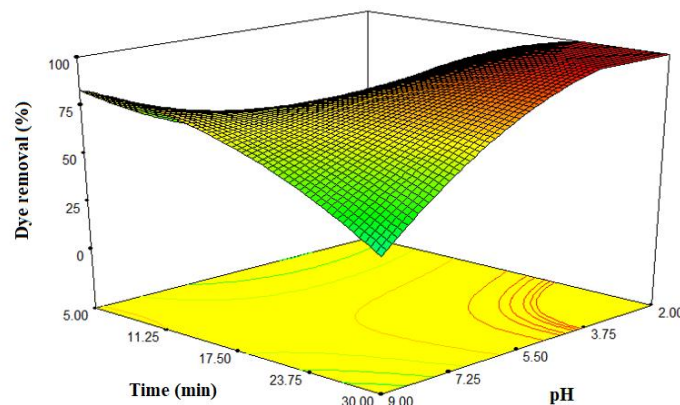
شکل ۷: نمودار تطابق پاسخ‌های تجربی و پیشگویی شده توسط مدل در فرایند ازن زنی فوتوکاتالیزوری

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

تاثیر پارامترهای واکنش برای حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ طی فرآیند ازن زنی فوتوکاتالیزوری

ازن می‌تواند آلاینده‌های آلی را با حمله مستقیم الکتروفیلی در pH اسیدی یا خنثی و یا با حمله غیرمستقیم از طریق تشکیل رادیکال هیدروکسیل در pH قلیایی تجزیه کند. از این رو برای فرآیند ازن زنی فوتوکاتالیزوری، pH باید بهینه شود (۲۸). شکل ۸ نمودار سه بعدی اثر هم‌زمان pH و زمان ازن زنی/تابش را روی حذف رنگ‌زای اسید بلو ۱۱۳ نشان می‌دهد. بیشترین میزان حذف رنگ در زمانی بیشتر از ۲۳ دقیقه و pH اسیدی حاصل می‌شود. مطابق با نتایج به دست آمده، با افزایش pH، کارایی حذف رنگ 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 رنگ و بار سطح فوتوکاتالیزور باشد. سطح کاتالیزور تحت شرایط اسیدی بار مثبت پیدا می‌کند اما تحت شرایط بازی بار منفی دارد. از آنجاییکه، رنگ اسید بلو یک رنگ آنیونی می‌باشد که در محلول اسیدی بار منفی دارد، در محیط اسیدی رنگ روی سطح کاتالیزور جذب می‌شود. بنابراین، رنگ زدایی در محلول اسیدی مؤثرتر خواهد بود. در pH خنثی، تجزیه رنگ کاهش می‌یابد زیرا مولکول‌های رنگ با بار منفی بر روی سطح کاتالیزور جذب نمی‌شوند (۲۸). به علاوه رادیکال‌های هیدروکسیل در $pH > 7$ فعالیت اکسیداسیونی کمتری دارند در نتیجه باعث می‌شود در pH‌های بالا حذف رنگ 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

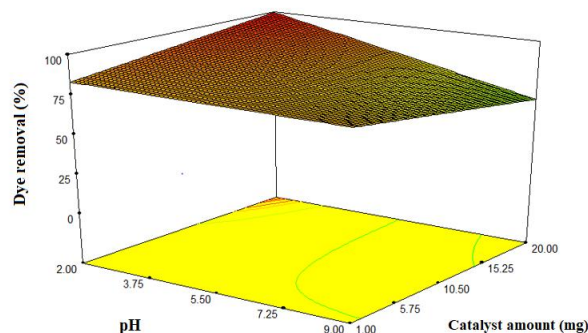
حدود ۵۰ درصد افزایش یافته است. نتایج نشان می دهد که بیشترین درصد تخریب در pH اسیدی و در زمان ازن زنی/تابش بالا صورت میگیرد و pH بهینه در محدوده ۲ تا ۳/۷۵ و در زمان ۲۵ دقیقه می باشد.



شکل ۸: نمودار سه بعدی اثر متقابل فاکتورهای زمان و pH بر روی حذف رنگزای اسید بلو ۱۱۳ طی فرآیند 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

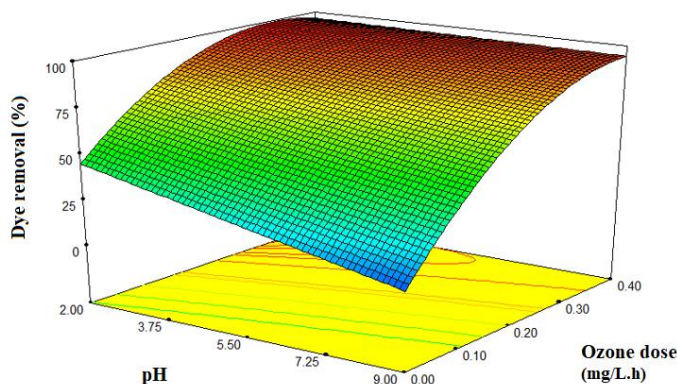
در شکل ۹ اثر هم زمان pH و مقدار کاتالیزور روی حذف رنگزای اسید بلو ۱۱۳ نشان داده شده است. افزایش مقدار کاتالیزور باعث افزایش کارایی واکنش می شود، در حقیقت، همانطور که در شکل مشاهده می شود با افزایش مقدار کاتالیزور راندمان حذف رنگ افزایش می یابد این افزایش به این دلیل است که در نتیجه افزایش میزان سطح و تعداد سایت های فعال واکنش در سطح فوتوکاتالیزور، تعداد رادیکالهای هیدروکسیل بیشتری تولید شده و قابلیت حذف رنگ افزایش یافته است (۲۹). با زیاد شدن غلظت کاتالیزور در pH اسیدی، کاتالیزور بیشترین راندمان حذف را از خود نشان می دهد. و محلول پس از ۱۷/۵ دقیقه در pH=۲، ۹۲٪ تخریب رنگ طی فرآیند ازن زنی فوتوکاتالیزوری را از خود نشان می دهد.



شکل ۹: نمودار سه بعدی اثر متقابل pH و مقدار کاتالیزور بر روی حذف رنگزای اسید بلو ۱۱۳ طی فرآیند 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

در شکل ۱۰ اثر هم زمان pH و مقدار ازن روی حذف رنگزای اسید بلو ۱۱۳ نشان داده شده است. با افزایش غلظت ازن تا ۰/۳ گرم بر لیتر بر ساعت، حذف رنگ افزایش می یابد. این امر به دلیل افزایش میزان رادیکال های هیدروکسیل تولید شده است. در این شرایط راندمان حذف ماکزیمم می شود. در مقادیر بالاتر از این مقدار بهینه ازن (حد اشباع) ، تعداد مولکول های رنگ در دسترس برای واکنش با رادیکال های هیدروکسیل کافی نیستند. به علاوه با افزایش غلظت ازن، این ماده به اکسیژن و آب تجزیه شده و همچنین رادیکال های هیدروکسیل ایجاد شده نیز با یکدیگر واکنش می دهند. بنابراین حضور بیش از حد ازن باعث کاهش رادیکال های هیدروکسیل می شود (۳۰). بالاترین میزان حذف در pH برابر ۲ تا ۳/۷۵ و میزان ۰/۳ گرم بر لیتر بر ساعت ازن حاصل شده است.

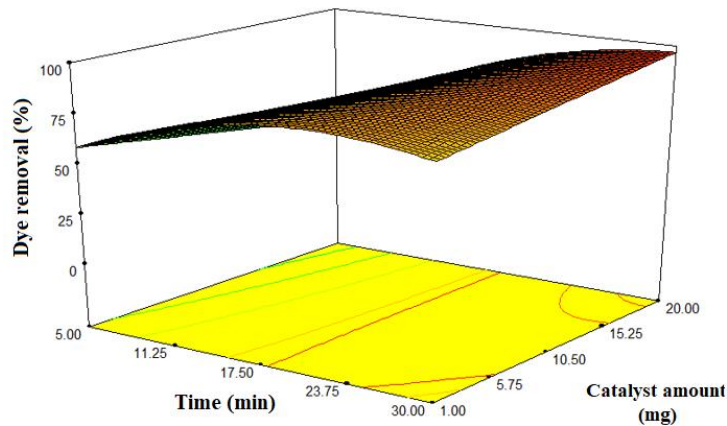


شکل ۱۰: نمودار سه بعدی اثر متقابل pH و مقدار اوزون بر روی حذف رنگزای اسید بلو ۱۱۳ طی فرآیند ازن زنی فوتوکاتالیزوری

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

در شکل ۱۱، اثر متقابل زمان و مقدار کاتالیزور بر حذف رنگزای اسید بلو ۱۱۳ نشان داده شده است. زمان یکی از مهم ترین پارامترهای موثر بر فرآیندهای اکسیداسیون است. افزایش زمان تماس باعث افزایش میزان ازن و تجزیه سریع رادیکال های هیدروکسیل می شود (۳۰). در نتیجه، کارایی حذف رنگ به طور مداوم و به طور قابل توجهی افزایش می یابد. در این مطالعه، مشاهده می شود درصد تخریب رنگ با افزایش زمان افزایش می یابد. براساس نتایج حاصل، در زمان های بالا فرصت کافی برای تولید رادیکال های آزاد و تماس آن ها با مولکول های رنگ وجود دارد که این امر موجب افزایش راندمان حذف می شود. بازده حذف رنگ با افزایش زمان اکسیداسیون تا ۲۵ دقیقه به بیشترین مقدار ممکن می رسد و درصد حذف رنگ بعد از زمان بهینه ثابت می ماند، به دلیل اینکه پس از آن، تمام رنگ حذف شده و واکنش تخریب رنگ به اتمام می رسد. مطابق نتایج، ماکزیمم حذف رنگ با افزودن ۲۰ میلی گرم کاتالیزور بدست می آید. با افزایش مقدار کاتالیزور، میزان تولید رادیکال های آزاد افزایش پیدا کرده و در نتیجه میزان

سایت‌های فعال برای انجام واکنش تخریب افزایش می‌یابد. در نتیجه بیشترین راندمان حذف در زمان ۲۵ دقیقه و میزان کاتالیزور ۲۰ میلی گرم مشاهده می‌شود.

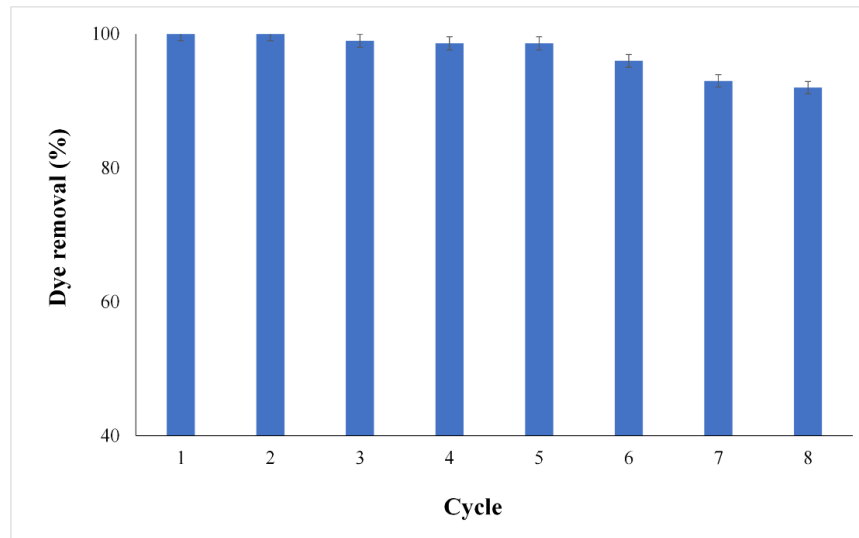


شکل ۱۱: نمودار سه بعدی اثر متقابل زمان و مقدار کاتالیزور بر روی حذف رنگزای اسید بلو ۱۱۳ طی فرآیند ازن زنی فوتوکاتالیزوری

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

بررسی پایداری و استفاده مجدد از نانوکاتالیزور

فعالیت کاتالیزوری و پایداری بالا از مهم‌ترین شاخصه کاتالیزورها برای استفاده در فرآیند ازن زنی فوتوکاتالیزوری است. برای اثبات پایداری نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ ، آزمایش تخریب رنگ ۸ بار در شرایط بهینه انجام شد. (pH= ۲/۲۷، غلظت ازن ۰/۲ میلی گرم، زمان ۲۶ دقیقه و مقدار نانوکاتالیزور ۸/۵۶ میلی گرم). پس از هر آزمایش، کاتالیزور توسط سانتریفوژ جداسازی شد و پس از شستشو با اتانول و آب در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت در آون خشک شد. سپس کاتالیزور خشک شده در آزمایش بعدی مجدداً استفاده شد. فعالیت بالای نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ در این ۸ آزمایش، نشان‌دهنده پایداری شیمیایی و قابلیت استفاده مجدد آن می‌باشد. پس از هشتمین بار استفاده از نانوکاتالیزور، میزان تخریب رنگ برابر ۹۲٪ شد. شکل ۱۲ قابلیت استفاده ی مجدد از کاتالیزور $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ را طی ۸ بار آزمایش نشان می‌دهد.



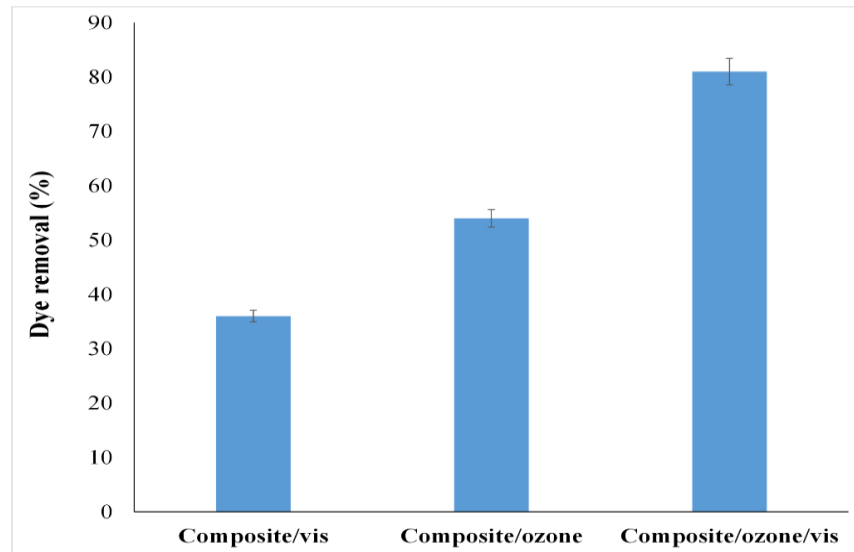
شکل ۱۲: قابلیت استفاده مجدد از کاتالیزور $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ طی ۸ بار آزمایش

Figure 12: Reusability of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ catalyst during 8 cycles of experiments

شرایط بهینه و مقایسه ی روش های مختلف حذف رنگ

با استفاده از نرم افزار، شرایط بهینه از پارامترها برای حصول بالاترین میزان تخریب رنگ پیش بینی شد. مقدار جریان ازن در کمترین مقدار تنظیم شد. از آنجا که افزایش دوز ازن منجر به افزایش هزینه ها می شود، در نتیجه شرایط بهینه برای مصرف ازن مشخص شد. همچنین برای کاهش هزینه، میزان کاتالیزور در مقدار حداقل تنظیم شد. بیشترین حذف رنگ، ۹۹/۳ درصد بوسیله نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ تحت شرایط ۸/۶ میلی گرم کاتالیزور، pH برابر ۲/۲۷ و زمان ۲۶ دقیقه پیش بینی شد. در این شرایط، مقدار تجربی بدست آمده برابر با ۱۰۰ درصد بود.

در شرایط بهینه تعیین شده (pH= ۲/۲۷، غلظت ازن ۰/۲ میلی گرم در لیتر در ساعت، مقدار نانوکاتالیزور ۸/۶ میلی گرم و زمان ۲۶ دقیقه). یک محلول رنگ با غلظت ۲۰۰ میلی گرم در لیتر از اسید بلو ۱۱۳ با روش های فتوکاتالیز و ازن زنی بطور مجزا و روش ترکیبی ازن زنی/فتوکاتالیزوری مورد تصفیه قرار گرفت. نتایج نشان داد که در مقایسه با ازن زنی فتوکاتالیزوری در حضور نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ ، روش های مجزا از راندمان کمتری برخوردار هستند (شکل ۱۳). راندمان بالاتر حذف رنگ سیستم ترکیبی به دلیل اثر هم افزایی دو سیستم اکسیداسیون فتوکاتالیز و ازن زنی در شرایط بهینه است.



شکل ۱۳: مقایسه روشهای مختلف برای حذف اسید بلو ۱۱۳

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

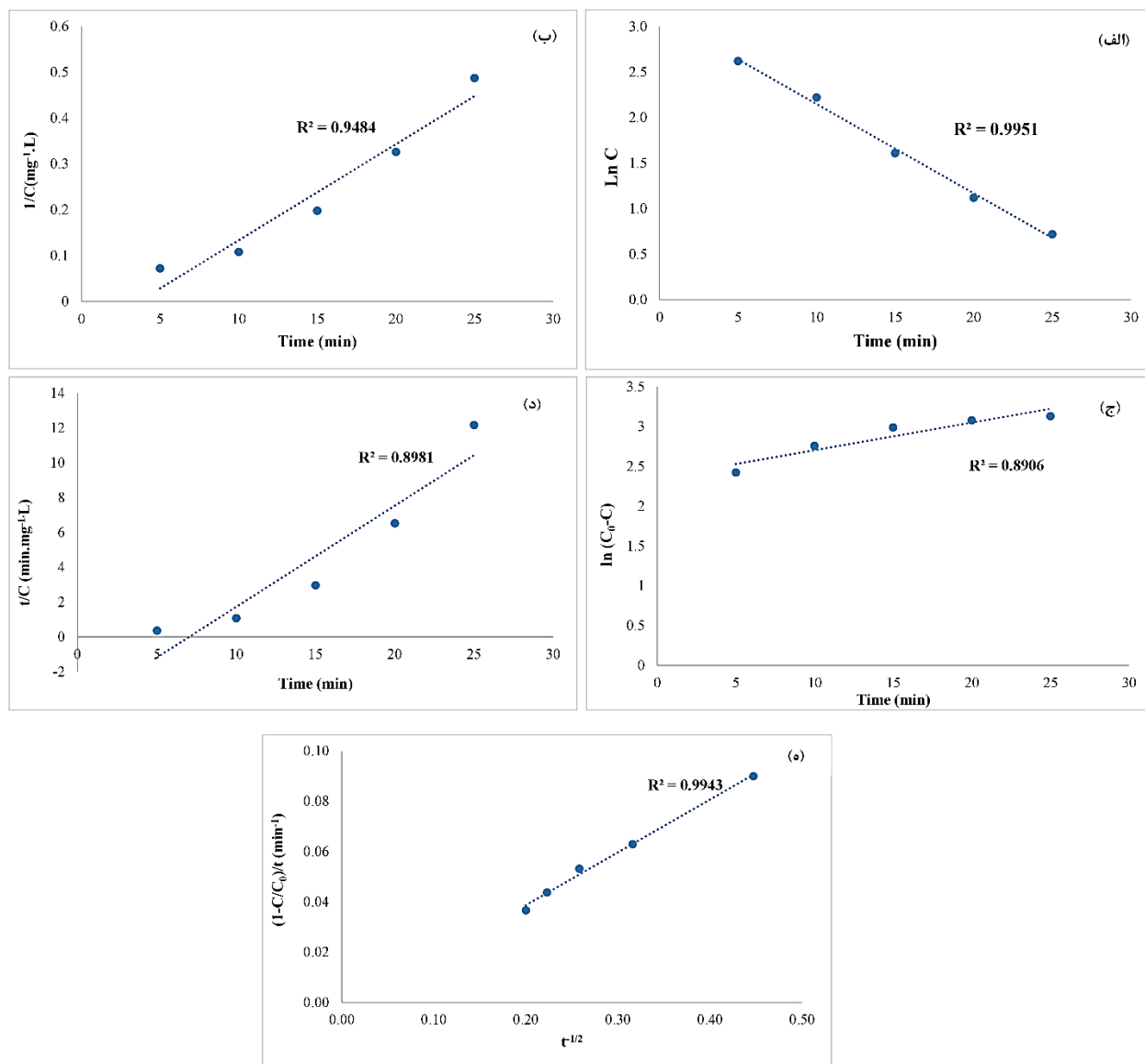
ازن زنی فتوکاتالیزوری بر روی پساب واقعی

تصفیه پساب نساجی واقعی با COD برابر با ۱۵۳۸ میلی گرم در لیتر توسط فرآیند ازن زنی فتوکاتالیزوری در شرایط بهینه انجام شد (pH= ۲/۲۷، غلظت ازن ۰/۲ میلی گرم، مقدار نانوکاتالیزور ۸/۵۶ میلی گرم و زمان ۲۶ دقیقه). در این شرایط، ۴۲٪ کاهش COD حاصل شد. برای افزایش کارایی روش پیشنهادی در تصفیه پسابهای واقعی حاوی رنگ، بهینه سازی فرآیند مورد نیاز است. استفاده از مقادیر بالاتر کاتالیزور و دوز ازن ممکن است منجر به عملکرد بهتر شود. این سیستم همچنین می تواند به عنوان یک گزینه قبل یا بعد از تصفیه برای حذف آلاینده های آلی از پساب های صنعتی استفاده شود.

مدلسازی سینتیکی فرآیند حذف رنگ

مدل های سینتیکی ابزار مناسبی برای طراحی راکتورهای کاتالیزوری نوری در مقیاس نیمه صنعتی یا صنعتی هستند. برای بررسی مکانیسم حذف رنگ با استفاده از کاتالیزور $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$ پنج نوع مدل سینتیکی (مرتب اول، مرتبه دوم، شبه مرتبه اول، شبه مرتبه دوم و مدل نفوذ پارابولیک) به کار گرفته شد (۱۹-۲۰). در شکل ۱۴ مدل های مورد استفاده و ضرایب تعیین مربوطه (R^2) آمده است.

از نمودارهای حاصله می توان دریافت که روند تخریب رنگ روی ذرات نانوکامپوزیت $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$ با استفاده از مدل درجه اول و مدل نفوذ پارابولیک با دقت زیاد می تواند توصیف شود. سینتیک مرتبه اول و همچنین نفوذ پارابولیک نشان می دهند که مرحله محدود کننده سرعت (انتقال الکترون) توسط نفوذ مولکول های رنگ از محلول به جایگاه های فعال در سطح $Fe_2O_3/MgO/MoS_2$ کنترل می شود (۳۱-۳۲).



شکل ۱۴: مدل های سینتیکی برای تخریب رنگ با استفاده از نانوکامپوزیت $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ (الف) مرتبه اول (ب) مرتبه دوم (ج) شبه مرتبه اول (د) شبه

مرتبه دوم (ه) 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

نتیجه گیری

در این تحقیق، فرایند ازن زنی فتوکاتالیزوری با استفاده از نانوکامپوزیت سه جزیی $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}/\text{MoS}_2$ با موفقیت برای حذف رنگ اسید بلو ۱۱۳ از محلول رنگی استفاده شد. با توجه به نتایج حاصله، روش مورد استفاده روشی بسیار کارآمد محسوب می شود. در شرایط بهینه (pH برابر با ۲/۲۷، ۸/۶ میلی گرم کاتالیست، غلظت ازن ۰/۲ میلی گرم 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 رنگ حاصل شد. کاتالیزور سنتز شده کارایی و قابلیت استفاده مجدد بسیار عالی در سیستم کاتالیزور/ ازن/ نور مرئی نشان داد. راندمان بالاتر حذف رنگ توسط سیستم ترکیبی ازن زنی فتوکاتالیزوری در مقایسه با سیستم های ازن زنی و فتوکاتالیزوری به تنهایی، به دلیل اثر هم افزایی دو سیستم در شرایط بهینه است. نتایج نشان می دهد ازن زنی فتوکاتالیزوری با نانوکامپوزیت طراحی و سنتز شده قادر به حذف رنگ با کارایی بالا از پساب های رنگی است. همچنین نتایج حاصل از مدلسازی و مطالعه سینتیکی در این تحقیق می تواند در طراحی سیستم های تصفیه پساب جهت حذف سایر آلاینده های آلی نیز مورد استفاده قرار گیرد.

تقدیر و تشکر

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

مراجع

1. Tanaka K, Padermpole K, Hisanaga T. Photocatalytic degradation of commercial azo dyes. *Water Research*. 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)
2. Tabaraki R, Sadeghinejad N, Poorajam H. Study of dyes removal from binary system by hazelnut husk as agricultural waste by response surface methodology. *Journal of Color Science and Technology*. 2020;14(1):13-23. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1399.14.1.2.0> [In Persian].
3. Khajeh Mehrizi M. Investigation of environmental problems caused by dyeing effluent with natural dyes. *Journal of Studies in Color World*. 2021;11(2):53-62. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.22517278.1400.11.2.5.5> [In Persian].
4. Tafreshi J, Fashandi H, Amini Ershad G. Modification of polysulfone membrane using basil seed gum nanoparticles for removal of methylene blue from wastewater. *Journal of Color Science and Technology*. 2020;14(1):25-39. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1399.14.1.3.1> [In Persian].
5. 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. *Journal of Hazardous Materials*. 2004;109(1-3):85-93. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.03.009>
6. Ershadi Afshar L, Chaibakhsh N, Moradi-Shoeili Z. Optimization of Fenton advanced oxidation process for decolorization of dye-containing wastewater by copper ferrite nanocatalyst. *Journal of Color Science and Technology*. 2017;11(2):91-8. <https://dorl.net/dor/20.1001.1.17358779.1396.11.2.2.1> [In Persian].
7. Pourmoheb Hosseini SM, Chaibakhsh N. Efficient dye removal using Fe₃O₄. MnO₂. MoS₂ nanocomposite in optimized photocatalytic ozonation process. *Ozone: Science & Engineering*. 2023;45(4):346-60. <https://doi.org/10.1080/01919512.2022.2109590>
8. Zhang H, He Y, Lai L, Yao G, Lai B. Catalytic ozonation of Bisphenol A in aqueous solution by Fe₃O₄-MnO₂ magnetic composites: Performance, transformation pathways and mechanism. *Separation and Purification Technology*. 2020; 245:116449. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116449>
9. Pourmoheb Hosseini SM, Chaibakhsh N. Application of plant-based coagulant with a novel MnO₂. MoS₂ nanocatalyst in coagulation/photocatalytic ozonation process for wastewater treatment. *Separation Science and Technology*. 2023; 58(5):961-83. <https://doi.org/10.1080/01496395.2023.2166844>
10. Mahmoodi NM. Photocatalytic ozonation of dyes using copper ferrite nanoparticle prepared by co-precipitation method. *Desalination*. 2011;279(1-3):332-7. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.06.027>

11. Shokoofehpoor F, Chaibakhsh N, Ghanadzadeh Gilani A. Optimization of sono-Fenton degradation of Acid Blue 113 using iron vanadate nanoparticles. *Separation Science and Technology*. 2019;54(17):2943-58. <https://doi.org/10.1080/01496395.2018.1556299>
12. 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. *Analytica chimica acta*. 2007;597(2):179-86. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011>
13. Dehbi A, Dehmani Y, Omari H, Lammini A, Elazhari K, Abdallaoui A. Hematite iron oxide nanoparticles (α -Fe₂O₃): synthesis and modelling adsorption of malachite green. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2020;8(1):103394. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103394>
14. Bagheri F, Chaibakhsh N. Efficient visible-light photocatalytic ozonation for dye degradation using Fe₂O₃/MoS₂ nanocomposite. *Separation Science and Technology*. 2021; 56(17):3022-32. <https://doi.org/10.1080/01496395.2020.1861018>
15. Pilarska A, Wysocki 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 Technology*. 2013; 235:148-57. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.10.008>
16. Azhari A, Sh MS, Golestanifard F, Saberi A. Phase evolution in Fe₂O₃/MgO nanocomposite prepared via a simple precipitation method. *Materials Chemistry and Physics*. 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 Fe₂O₃@ MoS₂ 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 TiO₂/UV system: Optimization and modeling using a response surface methodology (RSM) based on the central composite design. *Dyes and pigments*. 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. *Journal of Hazardous Materials*. 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/TiO₂ composite for optimized photocatalytic decolorization of a textile dye. *Journal of Applied Research and Technology*. 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 (α -Fe₂O₃) nanoparticles from naturally occurring laterites and their superior adsorption capability towards acid-dyes. *RSC advances*. 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 Advances*. 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 γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 2015; 13: 54-63. <https://doi.org/10.1186/s40201-015-0210-2>
24. Sangpour P, Behtaj M. Enhanced Photocatalytic Activity of α -Fe₂O₃ Nanoparticles Using 2D MoS₂ 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 (α -Fe₂O₃@ SiO₂) core-shell nanoparticles. *Heliyon*. 2017;3(2). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2017.e00253>
26. Essien ER, Atasie VN, Okefor AO, Nwude DO. Biogenic synthesis of magnesium oxide nanoparticles using *Manihot esculenta* (Crantz) leaf extract. *International Nano Letters*. 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. *Environmental Technology*. 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 WO₃ under visible light irradiation. *Journal of the Ceramic Society of 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 TiO₂ 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. *Journal of Hazardous Materials*. 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/MoS₂ nanocomposite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2024;448:115343. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.115343>
32. Amini M, Hosseini SM, Chaibakhsh N. High-performance NiO@Fe₃O₄ magnetic core–shell nanocomposite for catalytic ozonation degradation of pharmaceutical pollution. *Environmental Science and Pollution Research*. 2023;30(43):98063-75. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-29326-7>