

حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگزای آزویی اسید قرمز ۱۴ از آب به وسیله نانوکامپوزیت مغناطیسی $TiO_2/Fe_3O_4/CNT$

احمد وکیلی تجربه، حسین گنجی دوست*^۲، بیتا آیتی^۳

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۱۵-۳۹۷

۲- استاد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۱۵-۳۹۷

۳- دانشیار، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و محیط زیست، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ایران، صندوق پستی: ۱۴۱۱۵-۳۹۷

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۲/۱۱ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۱۷ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۸/۳/۱۲

چکیده

اسید قرمز ۱۴ یک نوع ماده رنگزای آزویی است که کاربرد وسیعی در صنایع نساجی دارد و با توجه به مصرف بالای آن، تهدیدی جدی برای محیط زیست به شمار می آید، به همین دلیل در سال های اخیر تحقیقات زیادی پیرامون حذف مواد رنگزای آزو از آب انجام شده است. در این تحقیق نانوکامپوزیت $TiO_2/Fe_3O_4/CNT$ با یک روش سونوشیمی تهیه و حذف فوتوکاتالیستی ماده رنگزای اسید قرمز ۱۴ با آن در یک راکتور ناپیوسته و به روش OFAT بررسی شد. توصیف ریخت و ساختار نانوکامپوزیت با آزمون های FESEM و EDS انجام گرفت. شرایط بهینه عوامل مؤثر بر فرآیند شامل، غلظت ماده رنگزا ۵۰ میلی گرم بر لیتر، غلظت نانوکامپوزیت ۰.۵ g/l، pH= ۷، میزان اکسیژن محلول ۷.۴ میلی گرم بر لیتر، شدت تابش $120 W/m^2$ و زمان واکنش ۶ ساعت شد که در این شرایط و تحت تابش نور مرئی ناشی از لامپ زنون ۵۵ W بازده حذف ماده رنگزای اسید قرمز ۱۴ توسط نانوکامپوزیت $TiO_2/Fe_3O_4/CNT$ برابر ۹۵.۶۳٪ اندازه گیری شد همچنین حذف کاتالیزوری نوری ماده رنگزا توسط نانوکامپوزیت TiO_2/Fe_3O_4 بررسی و مشاهده شد نانوکامپوزیت $TiO_2/Fe_3O_4/CNT$ بازده بهتری در حذف ماده رنگزا نسبت به نانوکامپوزیت TiO_2/Fe_3O_4 دارد. در بررسی سینتیک واکنش نیز سازوکار حذف ماده رنگزا با ضریب رگرسیون ۰.۹۵۹۷ بیشترین هم پوشانی را با واکنش شبه مرتبه اول داشت.

واژه های کلیدی: کاتالیزور نوری، نانوکامپوزیت مغناطیسی، اسید قرمز ۱۴، ماده رنگزای آزویی، $TiO_2/Fe_3O_4/CNT$.

Photocatalytic Removal of Azo Dye Acid Red 14 from Water By Magnetic Nanocomposite $TiO_2/Fe_3O_4/Cnt$

A. Vakili Tajareh, H. Ganjidoust*, B. Ayati

Department of Environmental Engineering, Faculty of Civil and Environmental Engineering, Tarbiat Modares University, P.O.Box: 14115-397, Tehran, Iran

Received: 01-05-2018

Accepted: 07-01-2019

Available online: 02-06-2019

Abstract

Acid red 14 is an azo dye which is used widely in textile industry and due to its high consumption, is a serious environmental hazard so that in recent years, a lot of research has been done on the photocatalytic removal of azo dyes from water with nanocomposites. In this research, $TiO_2/Fe_3O_4/CNT$ nanocomposite was synthesized with the sonochemical method and the photocatalytic removal of acid red 14 dye was investigated in a batch reactor by OFAT method. The morphology and structure of the nanocomposite were characterized by FESEM and EDS analysis. The optimum efficiency of 96.53 for AR14 was achieved under following conditions: dye concentration of 50 mg/L, nanocomposite concentration of 0.5 gr/L, Dissolved oxygen concentration of 7.4 mg/L, pH= 7, 120 W/m^2 irradiation intensity and the reaction time 6 hours. Also, the removal of photocatalytic dyes by TiO_2/Fe_3O_4 nanocomposite showed $TiO_2/Fe_3O_4/CNT$ nanocomposites had better performance in dye removal than TiO_2/Fe_3O_4 nanocomposite. It was also found that the dye removal mechanism with a regression coefficient of 0.9597 had the most overlap with the pseudo first-order reaction. J. Color Sci. Tech. 13(2019), 75-87©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Photocatalytic, Magnetic Nanocomposite, Acid Red 14, Azo dyes, $TiO_2/Fe_3O_4/CNT$.

*Corresponding author: h-ganji@modares.ac.ir

۱- مقدمه

فرموله شده با نانومواد کاتالیزور نوری و مغناطیسی می‌باشند. معمولاً هسته داخلی متشکل از عناصر مغناطیسی مانند آهن، نیکل، کبالت و یا اکسیدهای آن‌ها مانند مگنتیت (Fe_3O_4) و مگامیت ($c-Fe_2O_3$)، کبالت فریت ($COFe_2O_4$) رفتار مغناطیسی نانوکامپوزیت فراهم می‌کنند [۹] و پوسته معمولاً با مواد کاتالیزور نوری مانند TiO_2 ، ZnO ، $BiOCl$ و $AgBr$ ساخته می‌شود [۱۰]. در حال حاضر مطالعات وسیعی در زمینه استفاده از TiO_2 به‌عنوان پوشش‌دهنده و اکسیدهای SnO_2 و Fe_3O_4 به‌عنوان هسته مغناطیسی صورت گرفته است [۱۱].

امتزاج کردن نانوذرات TiO_2 با نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 خالی از اشکال نیست و کامپوزیت کردن این دو نانوماده با هم سبب جلوگیری از جذب نورهای با فرکانس بالا توسط نانوذره TiO_2 می‌شود. همچنین موجب سریع شدن بازترکیبی الکترون-حفره‌های برانگیخته شده و در نتیجه کاهش بازده حذف کاتالیزور نوری خواهد شد [۱۲]. در تحقیقی توسط $Fisili$ و همکارانش حذف ماده رنگزای متیل آبی توسط نانوذرات TiO_2 و نانوکامپوزیت TiO_2/Fe_3O_4 بررسی شد که بعد از یک ساعت تابش نور خورشید بازده حذف ماده رنگزا با غلظت اولیه $M = 1 \times 10^{-5}$ برای TiO_2 و TiO_2/Fe_3O_4 به ترتیب ۹۰ و ۳۹٪ به دست آمد و ۵۰٪ کاهش در بازده حذف ماده رنگزا توسط TiO_2/Fe_3O_4 نسبت به نانوذرات TiO_2 به‌تنهایی بود. یک راه حل برای جلوگیری از کاهش فعالیت کاتالیزور نوری نانوکامپوزیت‌های مغناطیسی قراردادن ماده دیگر در بین آنها است که از بازترکیبی سریع الکترون-حفره‌های برانگیخته شده جلوگیری می‌شود. اخیراً این کار توسط محققان با استفاده از نانوذرات SiO_2 [۱۳]، Ag [۱۴] و C [۱۵] انجام شده است.

در تحقیق حاضر برای اولین بار نانوکامپوزیت مغناطیسی و قابل استفاده مجدد $TiO_2/Fe_3O_4/CNT$ ساخته شد و حذف فوتوکاتالیستی رنگزای اسید قرمز ۱۴ با استفاده از آن و تاثیر پارامترهای مختلف مورد بررسی قرار گرفت. همچنین جهت بررسی اثر فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت برای نزدیک بودن شرایط آزمایش با شرایط واقعی نور خورشید از لامپ‌های زنون به‌عنوان منبع نوری استفاده شد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

ماده رنگزای آزوی اسید قرمز ۱۴ با مشخصات موجود در جدول ۱ محصول شرکت مرک به‌عنوان آلاینده اصلی مورد استفاده قرار گرفت. از نمک‌های دو ظرفیتی و سه ظرفیتی آهن $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ، $FeCl_2$ ، $4H_2O$ محصول شرکت مرک، هیدروکسید آمونیم (NH_4OH) و اسید کلریدریک ۱ نرمال محصول شرکت دکتر مجللی در ساخت نانوذرات اکسید آهن استفاده شد. از $TiCl_4$ محصول شرکت مرک و آب Milli-Q برای تهیه نانوذرات TiO_2 و سولفات آمونیم $(NH_4)_2SO_4$ در تهیه

مواد رنگزا گونه‌ای از آلاینده‌های سخت‌تجزیه‌پذیر هستند که کاربرد وسیعی در صنایع نساجی دارند و با توجه به مصرف بالای آنها تهدیدی جدی برای محیط‌زیست به شمار می‌آیند. مواد رنگزا بر اساس ساختار به گروه‌های آزو، دی آریل متان، تری آریل متان، آکریدین، ایندیگو، نیترو، نیتروزو، آنتراکینون و زانتن تقسیم می‌شوند [۱]. مواد رنگزای آزو با یک یا چند پیوند کروموفور ($N=N$) از مهم‌ترین دسته مواد رنگزا بوده که در حدود ۹۰٪ مواد رنگزای مورد استفاده در صنعت نساجی را شامل می‌شوند. همچنین ۵۰ تا ۷۰ درصد از مواد رنگزای مورد استفاده در سایر صنایع از این نوع هستند [۲-۴]. با توجه به مصارف بالای این‌گونه ترکیبات، ورود آن‌ها به منابع آبی می‌تواند تهدیدی جدی برای سلامت باشد.

حذف آلاینده‌های رنگی با فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی، زیستی و یا ترکیبی از آن‌ها امکان‌پذیر است. از روش‌های حذف این آلاینده‌ها می‌توان به انواع جذب، انعقاد و لخته‌سازی، اکسایش پیشرفته و جداسازی غشایی اشاره کرد [۵]. به‌جز روش زیستی که به‌دلیل سمیت مواد رنگزا، بازده حذف پایینی دارد، بیشتر این روش‌ها بازده بالایی دارند و اصلی‌ترین معایب آنها، بالا بودن هزینه و راهبری دشوار آن‌ها است. اکسایش فوتوکاتالیستی یک فرآیند اکسایش پیشرفته است که به‌عنوان راهکاری در حذف آلاینده‌های خطرناک و سخت‌تجزیه‌پذیر و ارتقا میزان تجزیه‌پذیری آنها مورد استفاده قرار می‌گیرد.

در سال‌های اخیر از نانوذرات TiO_2 به دلیل خواص کاتالیزور نوری ویژه در حذف کاتالیزور نوری آلاینده‌ها از آب استفاده شده اما به دلایل هزینه بالا ساخت نانوذرات و احتمال انتشار آنها در محیط هنوز در اندازه‌های صنعتی مورد استقبال قرار نگرفته‌اند. برای غلبه بر این مشکل تثبیت مواد بر روی یک بستر بی‌اثر یکی از گزینه‌های پیشنهادی می‌باشد. با این حال، این پیکربندی میزان مکان‌های فعال کاتالیزور را کم می‌کند که اثر کاتالیزور نوری در این مواد در مقایسه با نانوکاتالیزورهای تثبیت نشده را کاهش می‌دهد [۶، ۷]. یکی از راه‌حل‌های امیدوارکننده برای حل مشکل بازیافت نانوذرات در سیستم‌های دوغابی استفاده از نانوکاتالیزورهای نوری مغناطیسی در فرآیند تصفیه آب می‌باشد. هنگامی که نانوکاتالیزورهای نوری مغناطیسی به کار گرفته شوند، می‌توان آنها را به‌راحتی و با ایجاد یک میدان مغناطیسی بیرونی از آب جدا کرد. همچنین با بازیافت چندباره نانوکاتالیزورهای نوری، فرآیندهای تصفیه آب با نانوذرات سازگار با محیط‌زیست، کارآمدتر و مقرون به صرفه خواهد شد [۸].

تاکنون از چندین نانوکاتالیزور نوری مغناطیسی به‌عنوان کاتالیزور نوری تصفیه آب استفاده شده است؛ که در اغلب موارد از یک ساختار هسته-پوسته پیروی می‌کنند و متشکل از یک کامپوزیت

کربن عامل دار شد. در نسبت‌های مختلف ابتدا نانولوله‌های کربن عامل دار شده در وزن‌های ۱، ۲، ۵ و ۱۰ به صورت مجزا در داخل ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانل پخش و به مدت ۰،۵ ساعت داخل حمام فراصوت قرار داده شد. به صورت مجزا ۱۰ میلی‌گرم از نانوذرات مغناطیسی Fe_3O_4 از پیش آماده شده داخل ۲۰۰ میلی‌لیتر آب مقطر قرار داده شد و پس از قرارگیری به مدت ۰،۵ ساعت داخل حمام فراصوت به محلول نانولوله کربن اضافه و هم زده شدند تا نانوذرات آهن به خوبی بر روی سطح نانولوله‌های کربن پوشش داده شوند. پس از شستشوی ترکیب با آب مقطر به مدت یک شبانه روز در داخل گرم‌خانه و در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. بعد از خشک شدن نانوکامپوزیت Fe_3O_4/CNT دوباره داخل ۲۰۰ میلی‌گرم آب مقطر قرار داده و به مدت ۰،۵ ساعت تحت امواج فراصوت قرار گرفت. در مرحله بعد با روش سونوشیمی غیرهمجنس سطح نانوکامپوزیت Fe_3O_4/CNT با نانو ذرات TiO_2 پوشش داده شد. ۱۰۰ میلی‌گرم از نانوذرات TiO_2 از پیش تهیه شده در محلول ۱۰۰ میلی‌لیتر سولفات آمونیم $(NH_4)_2SO_4$ ۰،۲ مولار قرار داده شد و کم و کم و تحت هم‌زدن شدید به محلول حاوی نانوکامپوزیت Fe_3O_4/CNT اضافه شد. Fe_3O_4 و TiO_2 نقطه ایزو الکترواستاتیک متفاوتی دارند و بر اساس اندازه‌گیری پتانسیل زتا در $pH=8,5$ سطح شارژ Fe_3O_4 از + به - تغییر می‌کند در حالی که در $pH=5$ بار سطحی TiO_2 از - به + تغییر می‌کند یعنی در محدوده $pH=5$ تا ۸ نانو ذرات Fe_3O_4 دارای سطح با بار مثبت و نانو ذرات TiO_2 دارای سطح با بار منفی می‌شوند که باعث می‌شود دو نانوذره محکم به هم بچسبند [۱۹].

نانوکامپوزیت Fe_3O_4/TiO_2 نانولوله کربن (CNT) و اسید سولفوریک (H_2SO_4) محصول شرکت دکتر مجلی جهت عامل‌دار کردن نانو ذرات CNT استفاده شد.

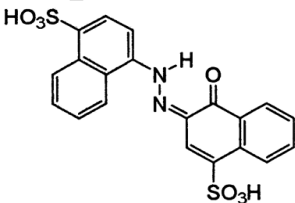
برای ریخت‌شناسی نانوکامپوزیت و تعیین درصد ذرات آن از دستگاه FE-SEM مجهز به میکرو آنالیز EDS مدل MIRA3 ساخت شرکت TESCAN، از دستگاه طیف‌سنج Hach مدل DR4000 جهت اندازه‌گیری غلظت ماده رنگزا، حمام فراصوت Fungilab مدل UE-6SFD برای پخش بهتر نانوذرات تجمع یافته، دستگاه سانتریفوژ Sigma101 برای خشک کردن نانوذرات و همچنین برای جدا کردن نانوکامپوزیت از فاضلاب، ترازوی دیجیتالی 3-360pl ساخت شرکت Kern با دقت ۰،۰۰۱ گرم جهت توزین مواد، شیکر ارلن و بالن اربیتالی مدل TM52A ساخت شرکت فن آزما گستر برای هم‌زدن محلول، pH متر Metrohm مدل ۶۹۱ برای اندازه‌گیری pH و از لامپ زنون HID با دمای هسته $6000^{\circ}K$ و توان ۵۵ W به عنوان منبع نوری مشابه نور خورشید استفاده شد.

۲-۲- روش کار

۲-۲-۱- ساخت نانوکامپوزیت $TiO_2/Fe_3O_4/CNT$

برای ساخت نانوکامپوزیت الکترومغناطیسی و قابل استفاده مجدد $TiO_2/Fe_3O_4/CNT$ از ترکیب چند روش از جمله ترسیب شیمیایی و سونوشیمی استفاده شد. به طوری که ابتدا نانو ذرات Fe_3O_4 به روش ترسیب شیمیایی [۱۶، ۱۷] و نانو ذرات TiO_2 نیز به صورت مجزا با روش هیدروترمال [۱۸] ساخته شدند و در ادامه سطح نانولوله‌های

جدول ۱: مشخصات ماده رنگزای مورد استفاده.

نام رنگ	اسید قرمز ۱۴
ساختار شیمیایی	
فرمول مولکولی	$C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$
طبقه شیمیایی	آزو
وزن مولکولی	۵۰۲،۴۴ گرم
λ_{max} (nm)	۵۱۵
موارد استفاده	استفاده به عنوان ماده رنگزا در رنگزای پشم، نایلون، ابریشم، چرم، کاغذ، نایلون چاپی و در آنا‌دایزینگ آلومینیم

۲-۲-۲- فوتوراکتور و شرایط انجام آزمون فعالیت کاتالیزور

نوری

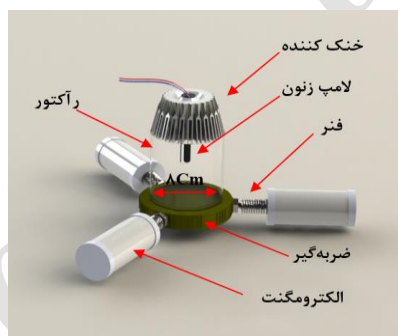
راکتور استفاده شده برای بررسی فعالیت کاتالیزور نوری (شکل ۱) شامل یک مخزن شیشه ای با حجم ۶۰۰ میلی لیتر و سطح مقطع 50.24 cm^2 بود که توسط سه الکترومگنت احاطه شده و برای عدم خروج و استفاده حداکثری از نور راکتور داخل یک جعبه ایزوله شده نوری قرار داده شد. برای منبع نور مرئی از لامپ زنون 6000 K که نزدیک ترین طیف تابشی را به نور خورشید دارد، استفاده شد [۲۰]. به منظور جداسازی ساده راکتور و استفاده بهینه از منبع نور، لامپ در بالای مخزن جایگذاری شد. برای عدم خروج نور و استفاده حداکثری از انرژی اطراف مخزن نیز با ورقه آلومینیمی پوشانده شد. نکته قابل ذکر اینکه تمامی آزمایشها در دمای اتاق 25 ± 2 درجه سانتی گراد انجام شد. به منظور جداسازی نانو ذرات از هم، فاضلاب رنگی به مدت ۳۰ دقیقه در داخل دستگاه فراصوت قرار داده شد. برای اندازه گیری غلظت ماده رنگزا در محلول هر بار پس از واکنش به مدت ۱۵ دقیقه سانتریفوژ و سپس غلظت ماده رنگزا اندازه گیری شد. همچنین برای اطمینان از صحت نتایج اندازه گیری ها، هر آزمون سه بار تکرار شد تا عامل خطای انسانی و تجهیزات به حداقل برسد.

۳- نتایج و بحث

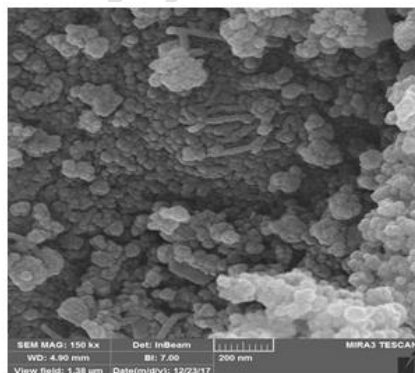
۳-۱- نتایج آزمون های EDS و FESEM

در شکل ۲ تصویر FESEM نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ و نانولوله کربن بدون پوشش مشاهده می شود. طبق تصاویر اندازه ذرات در محدوده نانو است. در تصویر ۲ الف مشاهده می شود نانولوله ها روی هم افتاده و تقریباً چسبیده اند. در تصویر ۲ ب تجمع زیادی نانولوله های کربن دیده نمی شود و ذرات کاملاً از هم تفکیک شده هستند. نانو ذرات TiO_2 و Fe_3O_4 به خوبی بر روی نانولوله های کربن پوشش داده شده اند. همچنین در تصویر ۲ ب مشاهده می شود که قطر نانولوله زیاد شده که به دلیل پوشش دو لایه نانو ذرات بر روی آن است. در شکل ۳ نتایج حاصل از آنالیز EDS مشاهده می شود که وجود پیک های انرژی ۴،۵۶، ۶،۱۸، و ۰،۲۷ Kev به ترتیب نشان دهنده وجود عناصر Ti، Fe و C در نانو کامپوزیت است. همچنین در جدول ۲ وزنی هر کدام از عناصر ارائه شده که به ترتیب ۹،۳۶، ۱۹،۴۸، ۶۳،۸۸ و ۷،۲۸ درصد برای عناصر C، O، Ti و Fe می باشد.

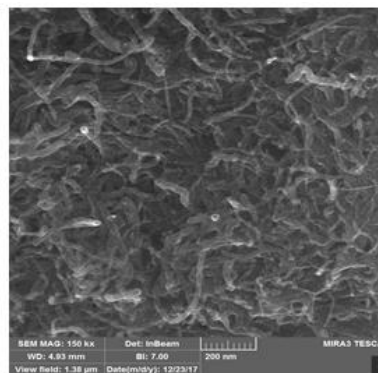
1- Field Emission Scanning Electron Microscope



شکل ۱: طرح کلی راکتور ساخته شده.

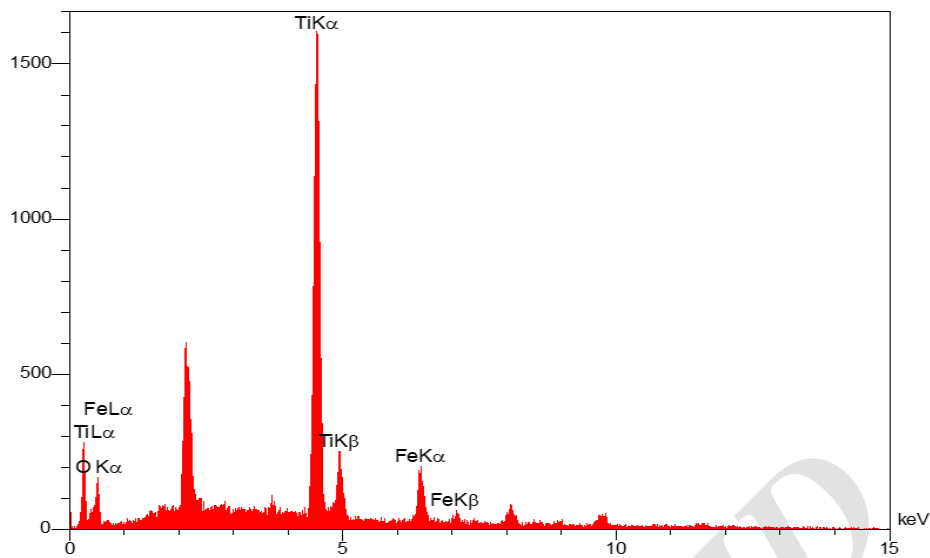


ب



الف

شکل ۲: تصویر FESEM الف- نانولوله های کربن عامل دار شده و ب- تصویر FESEM نانو کامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNT}$.



شکل ۳: طیف EDS نانوکامپوزیت $TiO_2/Fe_3O_4/CNT$.

جدول ۲: نتایج کمی و کیفی حاصل از آزمون EDS نانوکامپوزیت ساخته شده.

A%	W%	Kr	K	Elt
۲۲,۵۲	۹,۳۶	۰,۰۴۱۲	۰,۰۵۶۸	C
۳۵,۱۸	۱۹,۴۸	۰,۰۲۶۰	۰,۰۳۵۹	O
۳۸,۵۴	۶۳,۸۸	۰,۵۹۴۸	۰,۸۲۰۱	Ti
۳,۷۷	۶۳,۸۸	۰,۰۶۳۲	۰,۰۸۷۲	Fe
۱۰۰,۰۰	۱۰۰,۰۰	۰,۷۲۵۳	۱۰۰,۰۰	

۱- کاهش فاصله گپ انرژی به دلیل حضور CNT در کنار نانو ذرات TiO_2 . ۲- نقش اسکانوجری CNT^1 ، تجمع الکترون بر روی ذرات CNT و ممانعت از باز ترکیب شدن حفره‌ها آزاد شده در TiO_2 .

۳-۳- اثر pH بر بازده حذف ماده رنگزا

در کاربردهای واقعی، pH پساب به دلیل نوع ماده رنگزا و نیز انواع ترکیبات آلی و غیرآلی که به آن وارد می‌شوند متغیر است و pH اولیه محلول یکی از عوامل مؤثر در واکنش‌های کاتالیزوری نوری است [۲۲]. بنابراین آزمایشات کاتالیزوری نوری در غلظت بهینه ماده رنگزا و نانوکامپوزیت در pH های اولیه ۲، ۵، ۷، ۹ و ۱۲ انجام شد که پس از ۴ ساعت از شروع تابش به ترتیب ۹۳,۴۲، ۸۷,۲۱، ۷۸,۴۴، ۵۹,۰۸ و ۵۵,۵۵٪ از آلاینده غلظت اولیه ۵۰ mg/l حذف شد. نتایج کامل حذف آلاینده در مدت ۸ ساعت در شکل ۵ قابل مشاهده است.

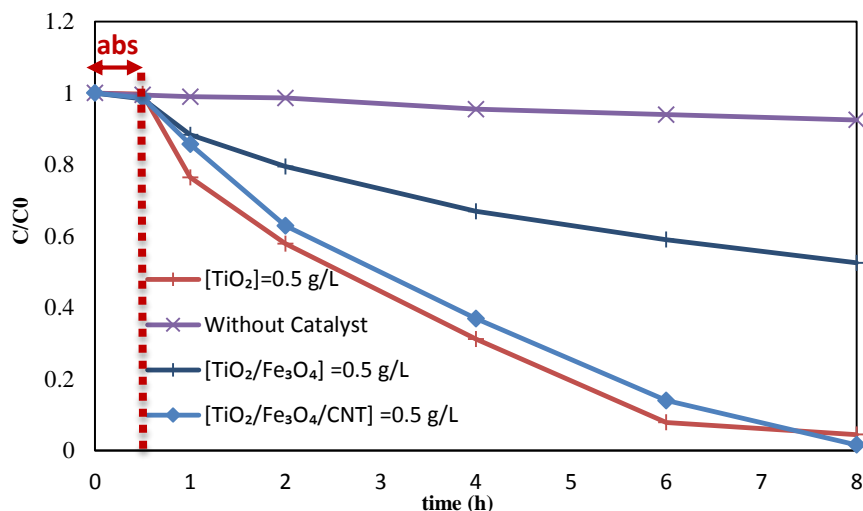
۲-۲- بررسی فعالیت کاتالیزور نوری نانوکامپوزیت

برای ارزیابی بازده حذف ماده رنگزا توسط نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/TiO_2/CNT$ و در شرایط مشابه توسط نانوکامپوزیت Fe_3O_4/TiO_2 و نانوذرات TiO_2 به‌تنهایی از رابطه ۱ استفاده شد که در آن C_0 غلظت اولیه ماده رنگزا و C غلظت ماده رنگزا در زمان‌های مختلف است.

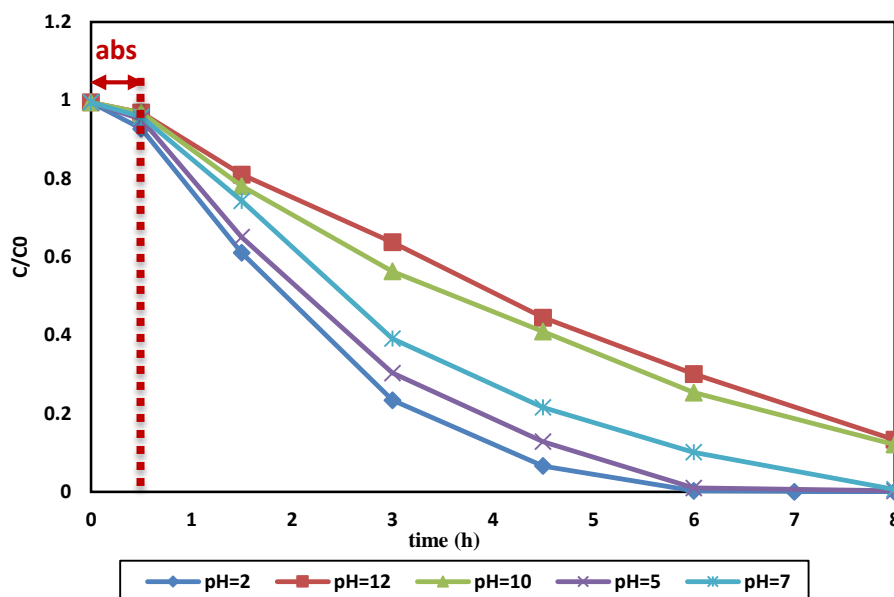
$$R = [(C_0 - C) / C_0] \times 100 \quad (1)$$

در شکل ۴ مشاهده می‌شود. پس از ۶ ساعت بازده حذف ماده رنگزا توسط هر کدام از نانوکاتالیزورهای $Fe_3O_4/TiO_2/CNT$ ، Fe_3O_4/TiO_2 و TiO_2 به ترتیب برابر با ۸۵,۹۶، ۴۰,۹۷ و ۹۲,۱۱ شد که بازده حذف توسط نانوکامپوزیت $Fe_3O_4/TiO_2/CNT$ بسیار بیشتر از Fe_3O_4/TiO_2 و تقریباً با نانوذرات TiO_2 به‌تنهایی و با اندکی تفاوت در روند حذف برابر شد که می‌تواند به یکی از دلایل زیر باشد [۲۱]:

1- Scavenger



شکل ۴: میزان حذف ماده رنگزا توسط نانو کامپوزیت TiO_2 و $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ ، $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CNT}$ (مقدار نانو کامپوزیت = 0.5 g/l ، غلظت ماده رنگزا = 50 ppm ، $\text{pH}=7$ و $\text{DO}=7.4 \text{ mg/l}$).

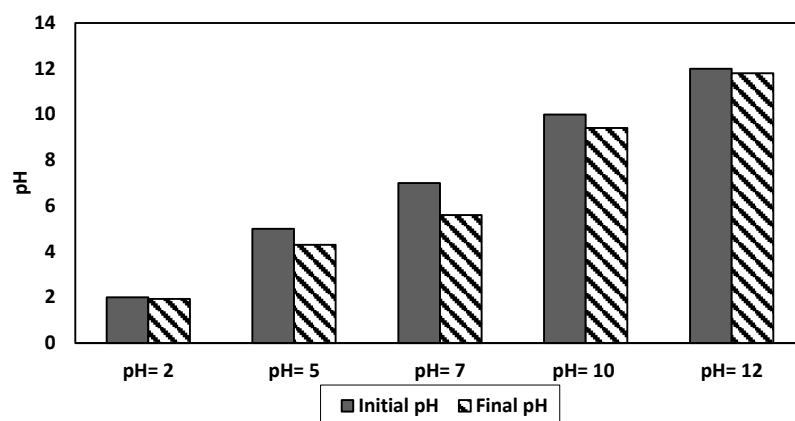


شکل ۵: میزان حذف ماده رنگزا در pHهای مختلف (مقدار نانو کامپوزیت = 0.5 g/l ، غلظت ماده رنگزا = 50 ppm و mg/l $\text{DO}=7.4$).

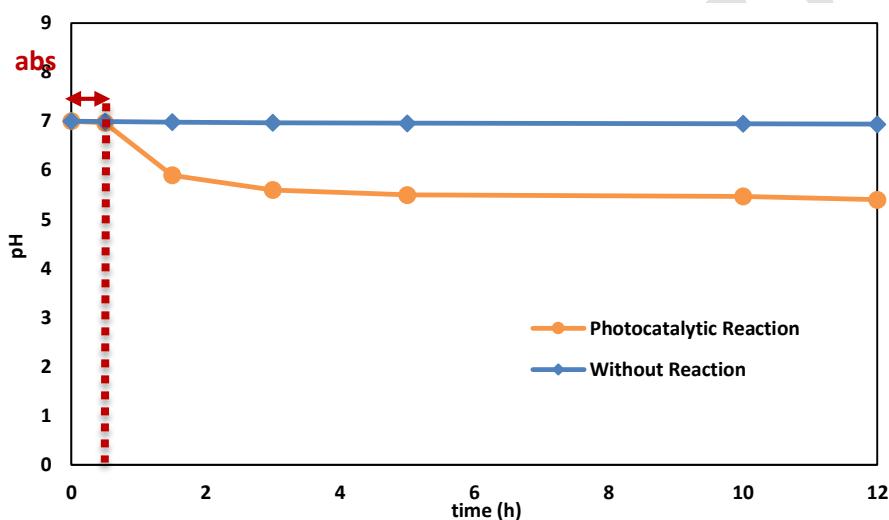
بر حذف کاتالیزوری نوری آلاینده‌های دیگر نیز بررسی شده، به طوری که در واکنش کاتالیزوری نوری در حضور نانوذرات TiO_2 ، با کاهش pH تا ۲، بازده حذف دی متیل فتالات به میزان ۱۵٪ افزایش یافته است [۲۵]. شکل ۶ تغییرات مقادیر مختلف pH در پایان واکنش را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود در پایان واکنش pH کاهش یافته که می‌تواند در اثر شکستن اسیدهای آلی خطی طی واکنش تجزیه ماده رنگزا باشد [۲۶].

هم‌زمان با انجام واکنش، pH در زمان‌های مختلف اندازه‌گیری و افت ناگهانی pH را در یک ساعت اول واکنش مشاهده شد (شکل ۷).

نتایج نشان می‌دهد در شرایط اسیدی میزان بازده حذف ماده رنگزا بالاتر بوده است. این پدیده را می‌توان به این امر نسبت داد که در شرایط اسیدی به دلیل افزایش غلظت H^+ سطح نانوکامپوزیت دارای بار مثبت گردیده، بنابراین جذب الکترواستاتیک بین سطح نانوکامپوزیت و ماده رنگزای آنیونی اسید قرمز ۱۴ باعث افزایش بازده می‌گردد [۲۳]. همچنین با افزایش pH ماده رنگزا از بازده حذف آن کاسته شد که می‌تواند به دلیل حضور مازاد یون‌های OH^- باشد که با ماده رنگزای آنیونی برای جذب بر روی مکان‌های فعال نانوکامپوزیت وارد رقابت و سبب کاهش تعداد مکان‌های فعال با بار مثبت می‌شود [۲۴]. تأثیر pH



شکل ۶: pH قبل و بعد از واکنش کاتالیزوری نوری (مقدار نانوکامپوزیت = ۰.۵ g/l، غلظت ماده رنگزا = ۵۰ ppm و DO = ۷.۴ mg/l).



شکل ۷: تغییرات pH در طول انجام واکنش کاتالیزوری نوری حذف ماده رنگزا (مقدار نانوکامپوزیت = ۰.۵ g/l، غلظت ماده رنگزا = ۵۰ ppm و DO = ۷.۴ mg/l).

پس از ۴ ساعت از شروع آزمایش بازده حذف ماده رنگزا با غلظت‌های اولیه ۱۰، ۳۰، ۵۰، ۷۰ و ۱۰۰ به ترتیب برابر با ۹۲، ۳۷، ۸۲، ۴۰، ۶۸، ۵۱، ۵۸، ۴۳ و ۴۱، ۵۲ شد. با توجه به نتایج، مدت‌زمان لازم برای حذف کامل ماده رنگزا در غلظت‌های پایین کمتر است در نتیجه بازده حذف ماده رنگزا در غلظت‌های پایین، بالاتر خواهد بود. در غلظت‌های بالا نور به مقدار قابل توجهی توسط مولکول‌های ماده رنگزا جذب می‌شود که مانع از نفوذ فوتون‌ها به سطح کاتالیزور و در نتیجه کاهش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل می‌شود [۲۸، ۲۹]. نیاز به زمان کمتر در حذف ماده رنگزا نمی‌تواند دلیل انتخاب غلظت بهینه باشد و با توجه به اهمیت انرژی مصرفی برای حذف مقدار مشخص آلاینده میزان حذف ماده رنگزا به ازای هر ساعت تابش نور در شکل ۹ ارائه شده است. مشاهده می‌شود در غلظت‌های بالاتر نرخ حذف ماده رنگزا بسیار بیشتر از غلظت‌های پایین است؛ که دلیل

سپس با شیب ملایم pH فاضلاب پس از ۵ ساعت به حدود ۵.۵ کاهش یافت و پس از آن تغییر چندانی در pH فاضلاب مشاهده نشد. تغییر pH در ساعات اولیه واکنش به دلیل آزاد شدن ناگهانی H^+ قابل پیش‌بینی است، زیرا با توجه به رابطه ۱ ماده رنگزای آنیونی اسید قرمز ۱۴ در مواجهه با آب H^+ آزاد کرده و تبدیل به آنیون می‌شود [۲۷].



۳-۴- اثر غلظت اولیه آلاینده

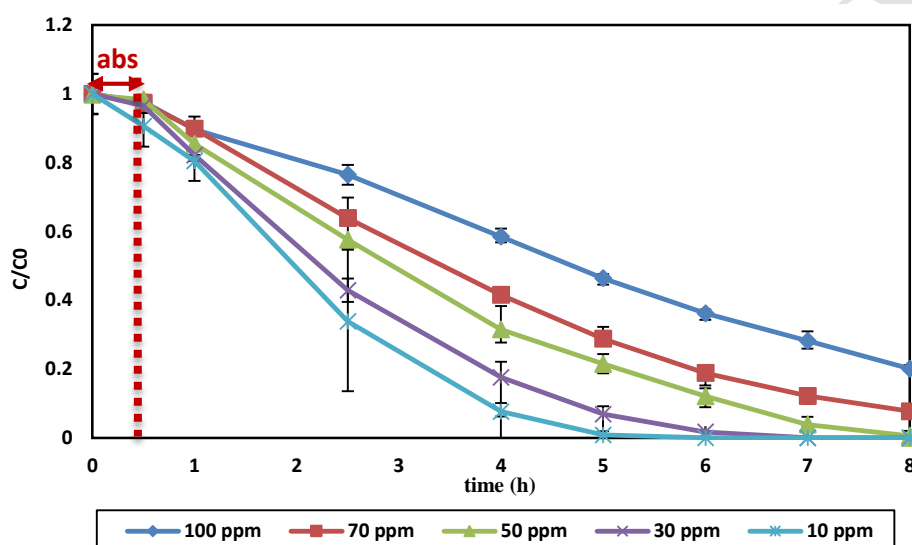
به منظور بررسی اثر غلظت اولیه ماده رنگزا با استفاده از نانوکامپوزیت $TiO_2/Fe_3O_4/CNT$ محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف تهیه و آزمایش‌های کاتالیزوری نوری در pH طبیعی ماده رنگزا انجام شد (شکل ۸).

ماده رنگزا نیز افزایش می‌یابد. این امر را می‌توان به افزایش تعداد فوتون‌های جذب شده و نیز تعداد مولکول‌های ماده رنگزای جذب شده بر سطح کاتالیزور نوری نسبت داد. در واقع به دلیل در دسترس بودن سطح بیشتری از کاتالیزور نوری، رادیکال‌های هیدروکسیل بیشتری تولید می‌شوند [۳۲]. با بیشتر شدن دوز نانوکامپوزیت به 1 g/l از آهنگ افزایش سرعت واکنش کاسته شد که این امر به دلیل کاهش مکان‌های قابل دسترسی بر روی سطح کاتالیزور نوری، پراکنده کردن و عدم نفوذ نور به واسطه کدورت حاصل از فوتوکاتالیست اضافی می‌باشد [۳۳]. همچنین دوز زیاد نانوکامپوزیت می‌تواند موجب تجمع ذرات آن و در نتیجه کاهش سطوح فعال و تولید کمتر رادیکال‌های اکسیدکننده شود [۳۴].

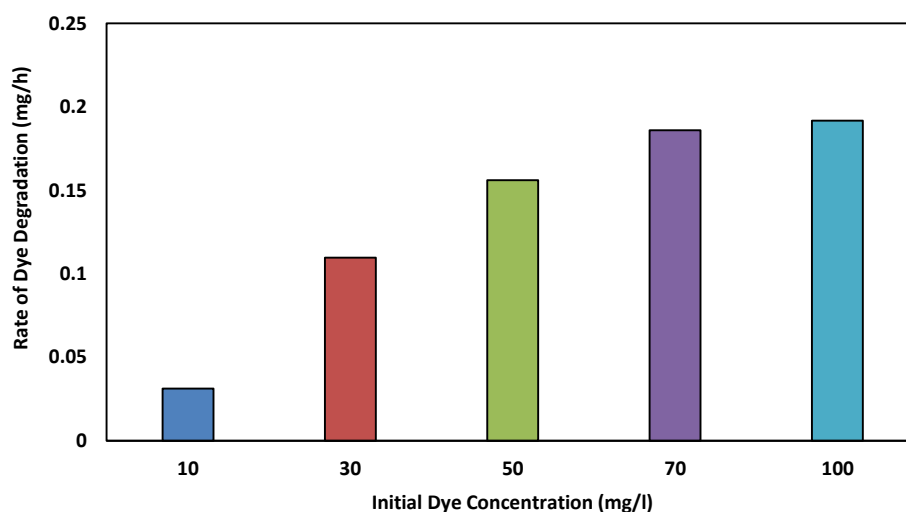
آن ظرفیت بالای نانوکامپوزیت در تولید رادیکال هیدروکسیل و اکسیژن است. همچنین برای افزایش نرخ حذف ماده رنگزا نیاز به حضور همزمان کاتالیزور و ماده رنگزا است که در غلظت‌های بالا این نسبت مناسب فراهم شده، در نتیجه نرخ حذف ماده رنگزا افزایش پیدا خواهد کرد [۳۰، ۳۱]. با توجه به شکل‌های ۸ و ۹ با در نظر گرفتن همزمان نرخ حذف ماده رنگزا و بازده حذف آن، غلظت 50 mg/l به عنوان غلظت بهینه ماده رنگزا انتخاب شد.

۳-۵- اثر غلظت اولیه نانوکامپوزیت

همان‌طور که از شکل ۱۰ مشاهده می‌شود در pH و غلظت بهینه ماده رنگزای به دست آمده، با افزایش مقدار نانوکامپوزیت بازده حذف



شکل ۸: بررسی اثر غلظت اولیه آلاینده در بازده حذف ماده رنگزا (مقدار نانوکامپوزیت = 0.5 g/l ، $\text{DO} = 7.4 \text{ mg/l}$ و $\text{pH} = 7$).



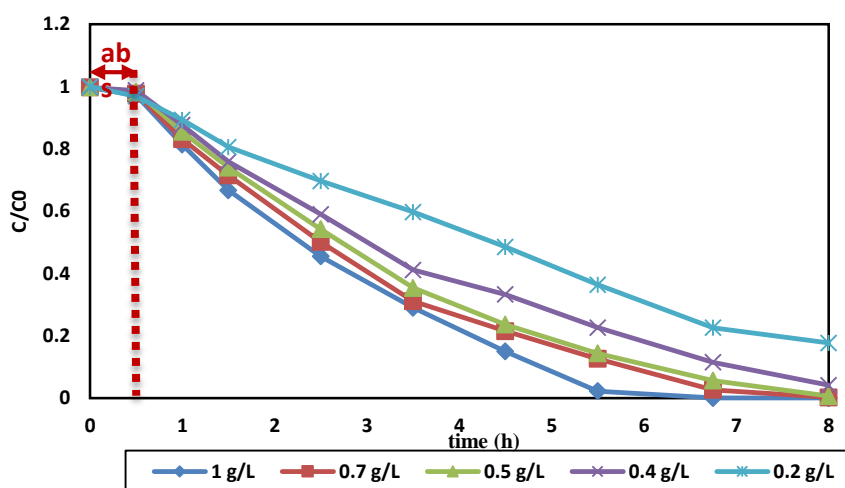
شکل ۹: نرخ حذف ماده رنگزا در غلظت‌های اولیه مختلف (مقدار نانوکامپوزیت = 0.5 g/l ، $\text{DO} = 7.4 \text{ mg/l}$ و $\text{pH} = 7$).



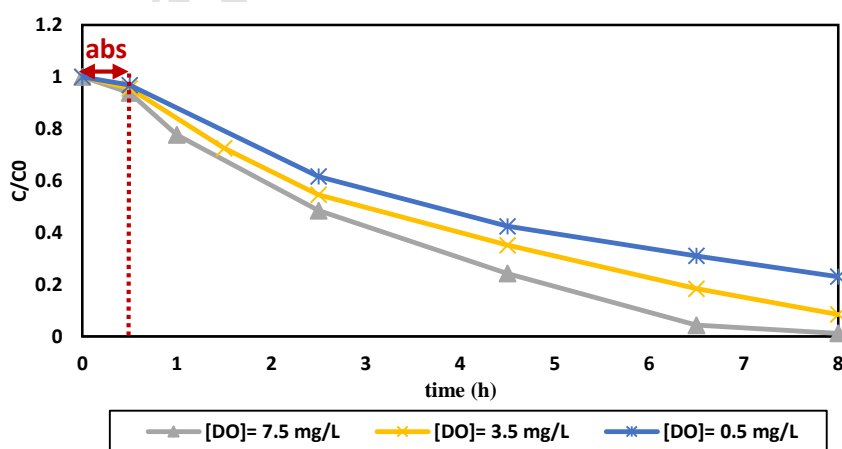
اثر اکسیژن محلول بر حذف ماده رنگزا به وسیله نیتروژن زنی به فاضلاب در سه دوز اکسیژن محلول ۰٫۵، ۳٫۵ و ۷٫۵ میلی گرم بر لیتر اندازه گیری و پس از ۶ ساعت تابش نور بازده حذف ماده رنگزا به ترتیب برابر ۶۸٫۹۳، ۸۱٫۵۵ و ۹۵٫۵۶ شد (شکل ۱۱). با توجه به نتایج بدست آمده با افزایش اکسیژن محلول در فاضلاب بازده حذف ماده رنگزا افزایش می یابد.

۳-۶ اثر اکسیژن محلول

در حالی که حساسیت واکنش کاتالیزوری نوری نسبت به دسترسی به اکسیژن به خوبی شناخته شده اما مطالعات بسیار کمی بر روی تأثیر غلظت اکسیژن محلول بر تخریب کاتالیزوری نوری انجام شده است. در یک راکتور با سرعت واکنش بالا و یا در طول یک کانال طولانی احتمال کمبود اکسیژن بسیار بالا است. اکسیژن در واکنش های کاتالیزوری نوری نقش اسکاوانجر الکترون های برانگیخته شده را دارد و در کاهش باز ترکیبی الکترون - حفره ها نقش مهمی را ایفا می کند. رابطه های ۲ و ۳ به خوبی نشان دهنده نقش اکسیژن در واکنش های کاتالیزوری نوری است [۳۵].



شکل ۱۰: اثر غلظت اولیه نانوکامپوزیت در بازده حذف ماده رنگزا (غلظت ماده رنگزا = ۵۰ ppm، DO = ۷٫۴ mg/l و pH = ۷).



شکل ۱۱: اثر اکسیژن محلول بر بازده حذف ماده رنگزا (مقدار نانوکامپوزیت = ۰٫۵ g/l، غلظت ماده رنگزا = ۵۰ ppm و pH = ۷ mg/l).

گذار $\pi-\pi^*$ مرتبط با حلقه‌های نفتالینی موجود در ساختار اسید قرمز ۱۴ هستند [۳۹]. با توجه به شکل، مشاهده می‌شود که مقادیر جذب در طول واکنش کاتالیزوری نوری کاهش یافته و پس از گذشت به ترتیب ۴،۵ و ۶ ساعت، پیک فرعی و اصلی ناپدید شده‌اند که می‌توان دلیل آن را به فروپاشی پیوندهای آزو در اثر اکسایش نسبت داد. همچنین کاهش جذب در پیک‌های مذکور نشان‌دهنده تجزیه بخش‌های آروماتیک در مولکول ماده رنگزا و محصولات میانی آن است [۴۰].

۹-۳- بررسی سینتیک واکنش

به منظور تعیین سینتیک حذف ماده رنگزا در شرایط بهینه، مدل‌های مرتبه صفر، شبه مرتبه اول و شبه مرتبه دوم (به ترتیب رابطه‌های ۴ تا ۶) بررسی شدند که در آنها t زمان واکنش، C_0 غلظت اولیه رنگزا، C_t غلظت ماده رنگزا در زمان t ، K_0 ثابت واکنش مرتبه صفر، K_1 ثابت واکنش شبه مرتبه اول و K_2 ثابت واکنش شبه مرتبه دوم است.

$$C_t = K_0 t \quad (4)$$

$$\ln C_0 / C_t = K_1 t \quad (5)$$

$$1/C_t - 1/C_0 = K_2 t \quad (6)$$

با توجه به نتایج بدست‌آمده (جدول ۳) ثابت سرعت واکنش (K) و ضریب رگرسیون (R^2) برای هر سه مدل مذکور (با توجه به R^2 که مبنای انتخاب مدل منطبق بر واکنش است)، مدل شبه مرتبه اول با R^2 معادل ۰٫۹۵۹۷، به‌عنوان مدل مناسب انتخاب شد (شکل ۱۴) که مشابه مطالعات انجام‌شده در زمینه حذف متیل نارنجی به روش کاتالیزوری نوری می‌باشد [۴۱].

۷-۳- اثر شدت تابش

میزان جذب نور توسط کاتالیزور در یک طول‌موج مشخص توسط شدت نور جذب شده تعیین می‌شود. نرخ تشکیل الکترون-حفره و میزان واکنش کاتالیزوری نوری به شدت به میزان نور جذب شده بستگی دارد [۳۶]. برای تأثیر شدت نور تابشی بر فعالیت کاتالیزوری نوری میزان حذف ماده رنگزا در چهار شدت تابش 120 W/m^2 ، 240 W/m^2 ، 480 W/m^2 و 1000 W/m^2 بررسی شد که نتایج آن در شکل ۱۲ ارائه شده است. در شدت تابش 1000 W/m^2 در مدت زمان ۳ ساعت بازده حذف ماده رنگزا ۹۸٫۱۷ درصد اما با شدت تابش 120 W/m^2 برای حذف ماده رنگزا با بازده ۹۶٫۵۱ زمان تابش برابر با ۶ ساعت شد. در ابتدا با افزایش تابش میزان بازده حذف ماده رنگزا با سرعت بالای افزایش پیدا کرده اما با افزایش بیشتر شدت تابش از یک حد مشخص، تغییر چندانی در بازده حذف مشاهده نمی‌شود و دلیل آن وجود یک حد اشباع جذب نور توسط کاتالیزور نوری می‌باشد [۳۷].

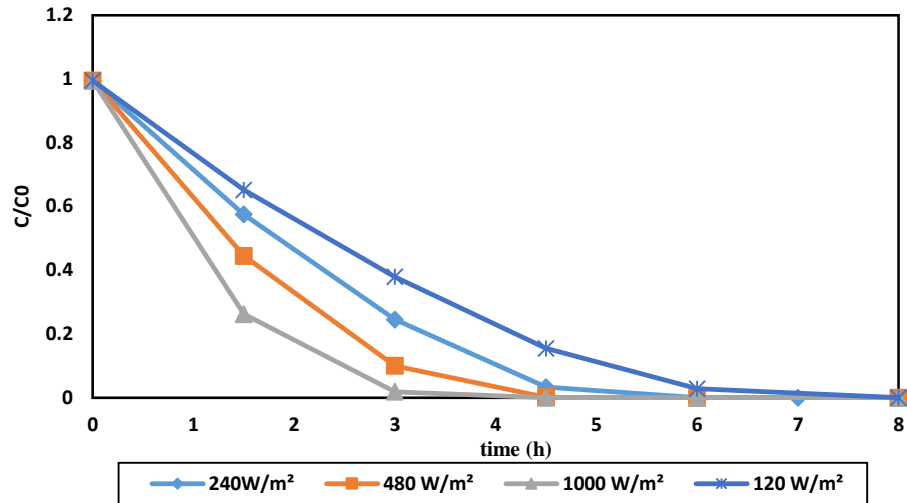
دلیل افزایش بازده با افزایش شدت تابش این است که نانوکامپوزیت بیشتر تهییج شده در نتیجه نرخ تولید رادیکال‌های آزاد هیدروکسیل و پراکسید هیدروژن افزایش می‌یابد که سبب بالا رفتن بازده حذف ماده رنگزا می‌شود [۳۸].

۸-۳- بررسی طیف جذبی در حذف ماده رنگزا

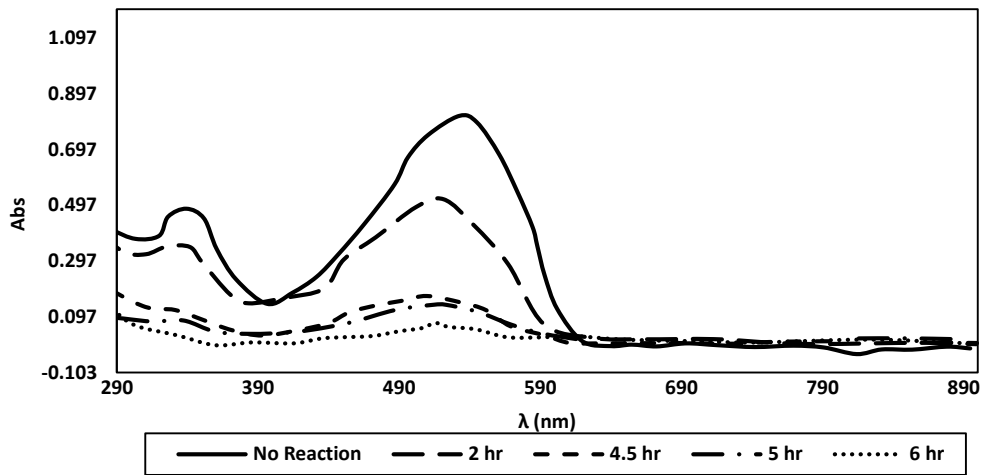
به‌منظور مشاهده تغییرات مولکولی و ساختاری در ماده رنگزا، تغییرات طیف UV-Vis فاضلاب رنگی برحسب تابعی از زمان واکنش در شکل ۱۳ ارائه شده است. طیف جذب محلول ماده رنگزا با غلظت ۵۰ ppm دارای یک پیک اصلی در محدوده مرئی و با حداکثر جذب ۵۱۵ nm و یک پیک دیگر در محدوده فرابنفش با بیشینه جذب ۳۲۰ nm است. پیک اصلی را می‌توان به گذار $\pi-\pi^*$ گروه -N=N- در ساختار ماده رنگزا نسبت داد. پیک مشاهده‌شده در محدوده فرابنفش مربوط به جذب

جدول ۳: ضرایب سینتیک حذف ماده رنگزا.

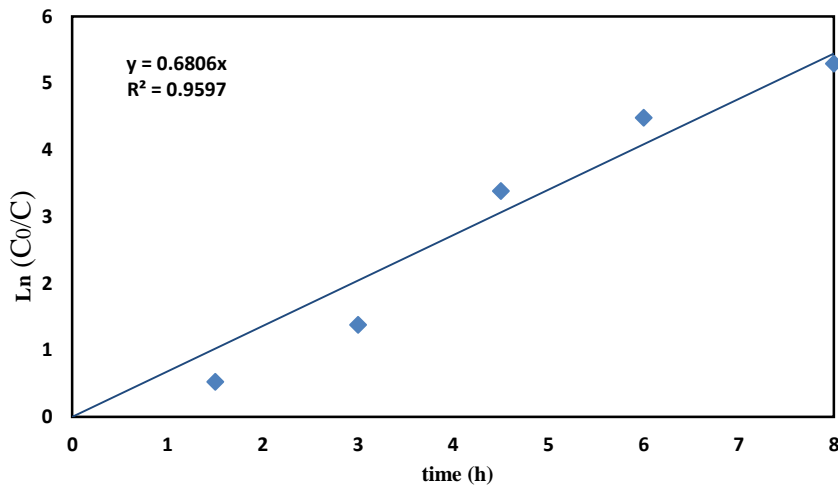
شبه مرتبه دوم		شبه مرتبه یک		مرتبه صفر	
R^2	K (1/hr)	R^2	K (1/hr)	R^2	K (1/hr)
۰٫۶۹۹۲	۰٫۳۴۳۴	۰٫۹۵۹۷	۰٫۶۸۰۶	۰٫۸۰۸۵	۶٫۲۶۶۲



شکل ۱۲: اثر شدت تابش بر بازده حذف ماده رنگزا (مقدار نانوکامپوزیت = ۰.۵ g/l، غلظت ماده رنگزا = ۵۰ ppm، DO = ۷.۴ mg/l و pH = ۷).



شکل ۱۳: تغییرات طیف جذب ماده رنگزا در طول انجام واکنش (مقدار نانوکامپوزیت = ۰.۵ g/l، غلظت ماده رنگزا = ۵۰ ppm، DO = ۷.۴ mg/l و pH = ۷).



شکل ۱۴: مدل سینتیکی شبه مرتبه اول واکنش حذف ماده رنگزا اسید قرمز ۱۴ در شرایط بهینه (مقدار

نانوکامپوزیت = ۰.۵ g/l، غلظت اولیه ماده رنگزا = ۵۰ mg/l، DO = ۷.۴ mg/l و pH = ۷).

غلظت اولیه اکسیژن محلول و شدت تابش نور، بازده حذف ماده رنگزا مستقیماً افزایش پیدا می‌کند. مقایسه نتایج حاصل از این تحقیق با دیگر تحقیقات انجام شده از جمله حذف ماده رنگزای متیل آبی با استفاده از نانوکامپوزیت $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{graphene}$ و حذف فنل با استفاده از نانوکامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ نشان می‌دهد که در تحقیق حاصل با شدت تابش بسیار پایین‌تر (تقریباً ۱۰٪) شدت تابش نزدیک به نور خورشید زمان رسیدن به بازده حذف مورد نظر تنها دو برابر شده که نشان‌دهنده برتری تحقیق نسبت به کار دیگر محققان است.

۴- نتیجه‌گیری

طبق نتایج به‌دست آمده از این تحقیق، با یک روش ساده و کم‌هزینه نانوذرات TiO_2 ، به وسیله نانوذرات سوپر پارامغناطیسی Fe_3O_4 مغناطیسی شد که این ویژگی موجب توانایی بازیابی نانوذرات به وسیله یک میدان مغناطیسی ساده می‌گردد. همچنین با اضافه کردن نانولوله کربن به آن از کاهش فعالیت کاتالیزوری نوری ترکیب جلوگیری شد. در بررسی بازده فعالیت کاتالیزوری نوری نانوکامپوزیت عوامل اصلی موثر بر آن بهینه شد که به ترتیب غلظت اولیه ماده رنگزا، غلظت اولیه نانوکامپوزیت و pH واکنش برابر 50 mg/l ، 0.5 و 7 اندازه‌گیری گردید. همچنین مشاهده شد با افزایش

۵- مراجع

1. M. A. Rauf, S. S. Ashraf, Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution. *Chem. Eng. J.* 151(2009), 10-18.
2. S. Şen, G. N. Demirer, Anaerobic treatment of real textile wastewater with a fluidized bed reactor. *Water Res.* 37(2003), 1868-1878.
3. K. Balapure, N. Bhatt, D. Madamwar, Mineralization of reactive azo dyes present in simulated textile waste water using down flow microaerophilic fixed film bioreactor. *Bioresour. Technol.* 175(2015), 1-7.
4. A. B. D. Santos, M. P. de Madrid, A. J. Stams, J. B. Van Lier, F. J. Cervantes, Azo dye reduction by mesophilic and thermophilic anaerobic consortia. *Biotechnol. Progr.* 21(2005), 1140-1145.
5. M. Carotenuto, G. Lofrano, A. Siciliano, F. Aliberti, M. Guida, TiO_2 photocatalytic degradation of caffeine and ecotoxicological assessment of oxidation by products. *Glob. Nest J.* 16 (2014), 265-275.
6. Q. Zhou, Z. Fang, J. Li, M. Wang, Applications of TiO_2 nanotube arrays in environmental and energy fields: A review. *Microporous Mesoporous Mater.* 202(2015), 22-35.
7. I. Udom, M. K. Ram, E. K. Stefanakos, A. F. Hepp, D. Y. Goswami, One dimensional-ZnO nanostructures: synthesis, properties and environmental applications. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16(2013), 2070-2083.
8. J. Wang, J. Yang, X. Li, D. Wang, B. Wei, H. Song, S. Fu, Preparation and photocatalytic properties of magnetically reusable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ZnO}$ core/shell nanoparticles. *Physica E.* 75(2016), 66-71.
9. S. Linley, T. Leshuk, F. X. Gu, Magnetically separable water treatment technologies and their role in future advanced water treatment: A patent review. *Clean-Soil, Air, Water.* 41(2013), 1152-1156.
10. Y. R. Yao, W. Z. Huang, H. Zhou, Y. F. Zheng, X. C. Song, Self-assembly of dandelion-like $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{BiOCl}$ magnetic nanocomposites with excellent solar-driven photocatalytic properties. *J. Nanopart. Res.* 16(2014), 1-9.
11. C. Karunakaran, S. SakthiRaadha, P. Gomathisankar, Photocatalytic and bactericidal activities of hydrothermally and sono-chemically prepared $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ nanoparticles. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 16(2013), 818-824.
12. A. Fisli, R. Saridewi, S. H. Dewi, J. Gunlazuardi, Preparation and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ composites by hetero-agglomeration. *Adv. Mater. Res.* 626(2013), 131-137
13. S. Mortazavi-Derazkola, M. Salavati-Niasari, M. P. Mazhari, H. Khojasteh, M. Hamadianian, S. Bagheri, Magnetically separable $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ nanostructures supported by neodymium (III): Fabrication and enhanced photocatalytic activity for degradation of organic pollution. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28(2017), 14271-14281.
14. L. Zhang, Z. Wu, I. Chen, L. Zhang, X. Li, H. Xu, H. Wang, G. Zhu, Preparation of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Ag}$ composite microspheres with enhanced photocatalytic activity. *Solid State Sci.* 52(2016), 42-48.
15. Y. Liu, J. F. Wan, C. T. Liu, Y. B. Li, Fabrication of magnetic $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{C}/\text{TiO}_2$ composites with nanotube structure and enhanced photocatalytic activity. *Mater. Sci. Technol.* 32 (2016), 786-793.
۱۶. ز. دستجردی، م. اعرابی، م. ش آفرانی، ا. قاسمی، سنتز رنگدانه‌های مغناطیسی نانوذرات $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CuO}$ به روش هم‌رسوبی. نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ. ۱۱(۱۳۹۶)، ۲۸۷-۲۹۵.
17. M. Ramadhan, A. R. Pradipta, E. S. Kunarti, Synthesis of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{Co}$ nanocomposite as model of photocatalyst with magnetic properties. *Mater. Sci. Forum.* 901(2017), 14-19
18. B. O. Ahmed, G. Al Bedry, Y. Ibrahim, N. Eassa, Preparation of high quality TiO_2 nanoparticles using TiCl_4 . *J. Basic Appl. Sci.* 2(2017), 205-212.
19. Clavel, Guylhaine. Magnetic impurities in nanostructured materials. PhD diss., Universidade de Aveiro (Portugal), 2009.
20. D. A. Martin, practical guide to machine vision lighting. Midwest Sales and Support Manager, Adv Illum 2007, 1-3.
21. K. Woan, G. Pyrgiotakis, W. Sigmund, Photocatalytic carbon-nanotube- TiO_2 composites. *Adv. Mater.* 21 (2009), 2233-2239.
22. P. S. Harikumar, L. Joseph, A. Dhanya, Photocatalytic degradation of textile dyes by hydrogel supported titanium dioxide nanoparticles. *J. Environ. Eng. Ecol. Sci.* 2 (2013), 2.
23. M. Bhaumik, A. Maity, V. K. Gupta, Synthesis and characterization of Fe^0/TiO_2 nano-composites for ultrasound assisted enhanced catalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 506(2017), 403-414.
24. M. Karimi-Nazarabad, E. K. Goharshadi, Highly efficient photocatalytic and photoelectrocatalytic activity of solar light driven $\text{WO}_3/\text{gC}_3\text{N}_4$ nanocomposite. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 160(2017), 484-493.
25. Y. Ku, S. J. Shiu, H. C. Wu, Decomposition of dimethyl phthalate in aqueous solution by UV-LED/ TiO_2 process under

- periodic illumination. *J. Photochem. Photobiol. A*. 332(2017), 299-305.
26. M. Mohamadizad, Photocatalytic dye removal from aqueous solution using polyaniline/TiO₂ and polyaniline/graphene/nanocomposite under visible light irradiation. M.Sc. Thesis, Tarbiat Modares University, 2015.
27. Y. E. Moon, G. Jung, J. Yun, H. I. Kim, Poly (vinyl alcohol)/poly (acrylic acid)/TiO₂/graphene oxide nanocomposite hydrogels for pH-sensitive photocatalytic degradation of organic pollutants. *Mater. Sci. Eng. B*. 178(2013), 1097-1103.
28. N. Khorshidi, S. Abidini khorami, M. E. Olya, F. Motiee, Synthesis of CuO-ZnO nanocomposite and its photocatalytic activity. *Prog. Color Colorants Coat*. 9(2016), 207-215.
29. J. Ma, K. Wang, L. Li, T. Zhang, Y. Kong, S. Komarneni, Visible-light photocatalytic decolorization of orange II on Cu₂O/ZnO nanocomposites. *Ceram. Int*. 41(2015), 2050-2056.
30. T. P. Shende, B. A. Bhanvase, A. P. Rathod, D. V. Pinjari, S. H. Sonawane, Sonochemical synthesis of graphene-Ce-TiO₂ and graphene-Fe-TiO₂ ternary hybrid photocatalyst nanocomposite and its application in degradation of crystal violet dye. *Ultrason. Sonochem*. 41(2018), 582-589.
31. E. M. Alrobayi, A. M. Algubili, A. M. Aljeboree, A. F. Alkaim, F. H. Hussein, Investigation of photocatalytic removal and photonic efficiency of maxilon blue dye GRL in the presence of TiO₂ nanoparticles. *Part. Sci. Technol*. 35(2016), 14-20.
32. A. Pirkarami, M. E. Olya, S. R. Farshid, UV/Ni-TiO₂ nanocatalyst for electrochemical removal of dyes considering operating costs. *Water Resour. Ind*. 5(2014), 9-20.
33. H. Zhu, R. Jiang, L. Xiao, Y. Chang, Y. Guan, X. Li, G. Zeng, Photocatalytic decolorization and degradation of Congo red on innovative cross linked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation. *J. Hazard. Mater*. 169(2009), 933-940.
34. A. Sharma, P. N. Sharma, Photocatalytic degradation of O-nitrophenol using silver impregnated TiO₂. *Int. J. Environ. Eng. Manag*. 4(2013), 359-368.
35. C. Tang, V. Chen, The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor. *Water Res*. 38(2004), 2775-2781.
36. A. E. Cassano, O. M. Alfano, Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors. *Catalysis today*. 58(2000), 167-197.
37. Q. Li, S. Mahendra, D. Y. Lyon, L. Brunet, M. V. Liga, D. Li, P. J. Alvarez, Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential applications and implications. *Water Res*. 42(2008), 4591-4602.
38. C. H. Chiou, C. Y. Wu, R. S. Juang, Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process. *Chem. Eng. J*. 139(2008), 322-329.
39. A. Wang, J. Qu, H. Liu, J. Ge, Degradation of azo dye Acid Red 14 in aqueous solution by electro-kinetic and electro-oxidation process. *Chemosphere*. 55(2004), 1189-1196.
40. W. Jiang, X. Zhang, X. Gong, F. Yan, Z. Zhang, Sonochemical synthesis and characterization of magnetic separable Fe₃O₄-TiO₂ nanocomposites and their catalytic properties. *Int. J. Smart Nano Mater*. 1(2010), 278-287.
41. K. Azad, P. Gajanan, Photodegradation of Methyl Orange in Aqueous Solution by the Visible Light Active Co: La: TiO₂ Nanocomposite. *Chem Sci J*. 164(2017), DOI: 10.4172/2150-3494.1000164.

Archive