

Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles (Bare, Doped and Co-doped with Mg and La) in the Removal of Rhodamine B from Aqueous Solutions by UVC Irradiation

Khanizadeh B¹, Khosravi M¹, Behnajady M.A*², Shamel A³, Vahid B⁴

1. Department of Applied Chemistry, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

2. Department of Chemistry, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

3. Department of Chemistry, Ardabil Branch, Islamic Azad University, Ardabil, Iran

4. Department of Chemical Engineering, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran

* *Corresponding author.* Tel: +984533261975, E-mail: behnajady@iaut.ac.ir, behnajady@gmail.com

Received: Aug 25, 2019 Accepted: Apr 14, 2020

ABSTRACT

Background & objectives: The organic dyes are environmental pollutants that pour into water sources by industrial wastewater. It is necessary to develop effective methods for removing pollutants. The aim of this study was to evaluate photocatalytic efficiency of bare ZnO nanoparticles doped with Mg and La (1 to 6% by weight) and Mg 5% -La 5% / ZnO and Mg6%-La4% / ZnO nanoparticles in the removal of Rhodamine B from water solution by UVC irradiation.

Methods: In this study, nanoparticles were synthesized by the sol-gel method. Their photocatalytic activity was investigated by UVC irradiation to remove Rhodamine B in batch photoreactor. The concentration of Rhodamine B in aqueous solutions was measured by the determination of its absorption at the maximum wavelength of 554 nm with a visible-ultraviolet spectrophotometer. The removal amount in the presence of nanoparticles in 21 min of UVC irradiation was analyzed. In addition, a suitable kinetic model for the photocatalytic activity was investigated.

Results: After 21 min UVC irradiation, the percentage of Rhodamine B removal from 11.5% (absence of nanoparticles) to 72.84% (presence of ZnO), 94.36% (presence of Mg 5% / ZnO), 88.54% (presence of La4% / ZnO) and 96.23% (presence of Mg5%-La5% / ZnO). The kinetic constants of active nanoparticles were also calculated.

Conclusion: The results of the study show that ZnO nanoparticles are effective as a photocatalyst for the removal of Rhodamine B from aqueous solutions under UVC irradiation, by doped and co-doped ZnO with Mg²⁺ and La³⁺ ions enhance the efficiency of nanoparticles in the removal of Rhodamine B. Also, results indicated that the kinetic model followed from the pseudo-first order.

Keywords: Photocatalytic; Rhodamine B; Kinetic; ZnO Nanoparticles; Doping and Co-doping

مطالعه کارایی فرآیند فتوکاتالیستی نانوذره ZnO (خالص، دوپ و کودوپ شده با Mg و La) در حذف ردآمین B از محلول‌های آبی با تابش UVC

بهنام خانی زاده^۱، مرتضی خسروی^۱، محمدعلی بهنژادی^{۲*}، علی شامل^۳، بهروز وحید^۴

۱. گروه شیمی، واحد تهران شمال، دانشگاه آزاد اسلامی، تهران، ایران

۲. گروه شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

۳. گروه شیمی، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

۴. گروه مهندسی شیمی، واحد تبریز، دانشگاه آزاد اسلامی، تبریز، ایران

* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۴۵۳۳۲۶۱۹۷۵ ایمیل: behnajady@iaut.ac.ir, behnajady@gmail.com

چکیده

زمینه و هدف: رنگ‌های آبی از آلایندگی‌های محیط‌زیستی می‌باشند، که از فاضلاب‌های صنعتی وارد منابع آبی می‌شوند. توسعه روش‌های موثر برای حذف آلایندگی‌ها ضروری می‌باشد. هدف از این مطالعه بررسی کارایی فتوکاتالیستی نانوذرات ZnO خالص، دوپ شده با Mg و La (۱ تا ۶ درصد وزنی) و نانوذرات Mg5%-La5%/ZnO و Mg6%-La4%/ZnO در حذف ردآمین B از محلول‌های آبی با تابش UVC است.

روش کار: در این تحقیق نانوذرات به روش سل-ژل سنتز گردید. فعالیت فتوکاتالیستی آن‌ها تحت تابش UVC در حذف ردآمین B در فتوراکتور ناپیوسته بررسی شد. غلظت ردآمین B در محلول آبی با اندازه‌گیری جذب در طول موج ماکزیمم (۵۵۴ nm) با اسپکتروفتومتر مرئی-فرابنفش انجام گردید. میزان درصد حذف در حضور نانوذرات در ۲۱ min تابش اشعه UVC، محاسبه و تجزیه و تحلیل شد. در ضمن مدل سینتیکی مناسب برای واکنش فتوکاتالیستی مورد بررسی قرار گرفت.

یافته‌ها: بعد از ۲۱ min تابش اشعه UVC درصد حذف RhB از ۱۱/۵ درصد (بدون حضور نانوذره) به ۷۲/۸۴ درصد (در حضور ZnO)، ۹۴/۳۶ درصد (در حضور Mg5%/ZnO)، ۸۸/۵۴ درصد (در حضور La4%/ZnO) و ۹۶/۲۳ درصد (در حضور Mg5%-La5%/ZnO) رسیده است. همچنین ثابت‌های سینتیکی نانوذرات فعال محاسبه گردید.

نتیجه‌گیری: نتایج حاصل از این مطالعه نشان داد، که نانوذرات ZnO به عنوان یک فتوکاتالیست برای حذف ردآمین B از محلول‌های آبی تحت تابش UVC موثر می‌باشد و با دوپ و کودوپ کردن ZnO با یون‌های La^{3+} و Mg^{2+} کارایی نانوذرات در حذف ردآمین B از محلول‌های آبی افزایش می‌یابد. نتایج بررسی سینتیک واکنش‌ها نشان داد که مدل مناسب سینتیکی، شبه درجه اول بود.

واژه‌های کلیدی: فتوکاتالیست، ردآمین B، سینتیک، نانوذره اکسیدروی، دوپینگ و کودوپینگ

پذیرش: ۹۹/۱/۲۶

دریافت: ۹۸/۶/۳

مقدمه

باتوجه به محدودیت منابع آبی، باید از آلوده شدن آب‌های جاری از طریق پساب‌های آلوده جلوگیری و نسبت به تصفیه پساب‌ها و استفاده از پساب‌های بازیابی شده، اقدام نمود (۳،۴). در میان تمام صنایع،

آلودگی منابع آبی سطحی توسط پساب‌های صنعتی، با گسترش صنایع مختلف به خصوص صنایع نساجی و رنگرزی در حال تشدید و ازدیاد می‌باشد (۱،۲).

کارخانه‌های تولید رنگ و نساجی (از صنایع اصلی در مصرف رنگ) سهم بالایی در آلودگی آب به مواد رنگی را دارند. در صنایع نساجی سالانه بیش از ده هزار نوع ماده رنگزای سنتزی تولید و مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین ۱۵ درصد رنگ مورد استفاده در صنایع نساجی از طریق فاضلاب به هدر می‌روند. رنگ‌ها و اکثر رنگزها دارای حلقه آروماتیک بوده و فاضلاب حاوی رنگ، دارای ویژگی‌های بالقوه سرطان‌زایی هستند. همچنین رنگ‌های موجود در پساب‌ها، مقاوم به تجزیه بیولوژیکی بوده و دارای ساختار پیچیده می‌باشند و به دلیل کم بودن سرعت حذف، بالقوه سمی هستند، لذا تخریب و حذف رنگ‌های آلی از پساب‌ها، هدف اصلی برای جلوگیری از آلودگی محیط زیست بوده و موضوع مناسبی برای پژوهش می‌باشد (۵، ۶).

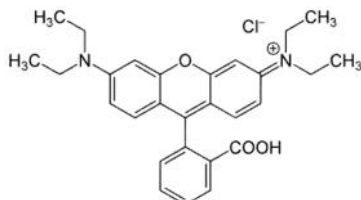
از بین رنگ‌های مختلف، ردآمین B (شکل ۱) به طور وسیع در اهداف صنعتی از قبیل تهیه لاک‌ها، رنگرزی الیاف‌های پشمی و ابریشمی، چرم و کاغذ کاربرد دارد. این رنگ از حلالیت بالایی در آب برخوردار بوده و به دلیل مشکوک بودن آن به ایجاد سرطان مصرف آن به عنوان رنگ خوراکی ممنوع می‌باشد. به این دلیل حضور آن در فاضلاب مشکلات زیادی را به وجود می‌آورد (۱).

روش‌های مرسوم و سنتی برای حذف رنگ‌های آلوده‌کننده در صنعت با توجه به حضور تعداد زیاد ترکیبات آلی آروماتیکی، همچنین پایداری رنگ‌های جدید و تولید آلاینده‌های ثانویه، کارایی مناسبی نداشته و هزینه اقتصادی بالایی دارند (۷). در دهه‌های اخیر نانوتکنولوژی مرحله جدیدی را در زندگی بشر باز کرده است (۸). به خاطر همین، روش‌های نوین تصفیه بر مبنای نانو مواد برای حذف آلاینده‌ها به‌طور گسترده مورد تحقیق می‌باشد (۹). فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته برای اکسید کردن ترکیبات آلی و حذف آلاینده‌ها از پساب‌ها، به عنوان یک تکنولوژی موثر و قابل رقابت با روش‌های قدیمی می‌باشد (۶،

¹ ROS

² GRAS (Generally Recognized as Safe)

بالتری دارند (۳۸). نوری و همکاران با بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده به روش سل-ژل در حذف ترکیبات آلی پساب کارخانه نساجی اردبیل یافتند که نمونه‌ها تحت تابش نور UV در حضور نانوذرات دارای درصد حذف بالایی می‌باشند (۳۹). هدف از این پژوهش، بررسی فعالیت فتوکاتالیستی نانوذره ZnO خالص، دوپ و کودوپ شده با Mg و La در درصدهای مختلف تحت تابش اشعه UVC در حذف ماده رنگی ردآمین B در محلول‌های آبی برای بدست آوردن شرایط عملیاتی بهینه و تعیین مدل سینتیکی واکنش‌های موجود در حذف ردآمین B می‌باشد.



شکل ۱. ساختار ماده رنگزای ردآمین B

روش کار

در این تحقیق برای سنتز نانوذرات با روش سل-ژل با استفاده از استات روی دو آبه (شرکت مرک^۱)، اگزالیکاسید دو آبه (شرکت مرک)، اتانول ۹۹/۹۹٪ (شرکت مرک)، نیترات لانتانیم شش آبه (شرکت مرک) و نیترات منیزیم شش آبه (شرکت مرک) به عنوان منبع عوامل دوپ و کودوپ کننده (لانتانیم و منیزیم) استفاده گردید. ماده رنگی ردآمین B (شرکت مرک) به عنوان آلاینده با غلظت معین به صورت آزمایشگاهی تهیه گردید. برای بررسی میزان تاثیر نانوذره در حذف آلاینده ردآمین B از روش فتوکاتالیستی استفاده شد. در تمام آزمایش‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده گردید. کلیه مطالعات برای بررسی فعالیت فتوکاتالیستی در یک سیستم فتوراکتور ناپیوسته انجام گرفت. این سیستم از یک اطاقک چوبی

با عناصر مختلف باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی ZnO به دلیل جلوگیری از بازترکیبی جفت الکترون-حفره و تقویت انتقال بار می‌شود (۳۱). جورج کاتی و همکاران، با سنتز نانوذره Ag/ZnO و بررسی خصوصیات آن در حذف رنگ آلی ردآمین 6G مشاهده کردند که سرعت تخریب آلاینده در حضور نانوذره دوپ شده به مراتب بیشتر از سرعت تخریب در استفاده از ZnO خالص می‌باشد. همچنین ثابت کردند که نقره نقش معنی‌داری در به تله‌انداختن الکترون‌ها در ZnO دارد (۲۱). یوسفی و همکاران، افزایش بازده تخریب رنگ متیلن‌بلو با نانوذرات ZnO دوپ شده با Sr را مشاهده کردند (۳۲).

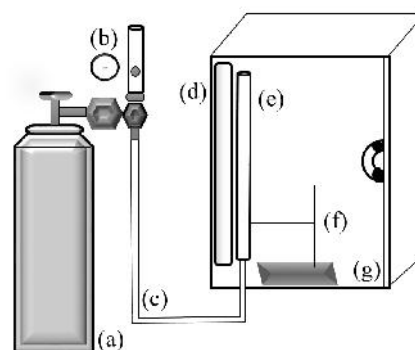
فرآیند فتوکاتالیستی نانوذرات ZnO در رآکتور UV به طور موثر رنگ اسید رد ۰۹۲ از محلول‌های آبی را حذف نمود (۳۳). یاسمین و همکاران، تاثیر فرآیند اکسیداسیون پیشرفته UV+ZnO را در تجزیه رنگ سولفور B از محیط‌های آبی را بررسی و مشاهده کردند که حضور کاتالیست باعث تجزیه رنگ شده و افزایش مقدار نانوذره باعث تولید بیشتر رادیکال هیدروکسیل و افزایش حذف رنگ را باعث می‌شود (۳۴). ایکس‌یو و همکاران تخریب فتوکاتالیستی متیل-اورانژ را با ZnO دوپ شده با کبالت را مطالعه و فعالیت آن را بیشتر از ZnO دوپ نشده یافتند (۳۵). آناندان و همکاران، به طور موفقیت آمیز La دوپ شده به ZnO را سنتز و فعالیت فتوکاتالیستی بالاتر آن در تخریب ترکیبات آلی در مقایسه با ZnO را مشاهده کردند (۳۶). ولدرفائل و همکاران، نانوذره Ag-N/ZnO را با موفقیت سنتز و تخریب فتوکاتالیستی رنگ متیل‌رد تحت تاثیر UV را مورد مطالعه قرار دادند. فعالیت بالاتر نانوذره کودوپ شده نسبت به نانوذرات دوپ شده و خالص ZnO را ثابت کردند (۳۷). آیرملو و همکاران با سنتز نانوذره ZnO کودوپ شده با Mg و Ag به روش سل-ژل و بررسی فعالیت فتوکاتالیستی تخریب ردآمین B یافتند که ZnO کودوپ شده با Mg و Ag فعالیت فتوکاتالیستی

¹ Merck

سنتز نانوذرات Metal/ZnO (دوپ و کودوپ شده)

برای سنتز نانوذرات دوپ و کودوپ شده با فلزات La و Mg در درصدهای مورد نظر ابتدا مقدار ۲/۱۹۴۹ گرم استات روی دو آبه را در ۱۰۰ mL اتانول در روی هم زن مغناطیسی حل کرده، پس از انحلال کامل، محلول ایجاد شده را به مدت ۳۰ min روی هم زن مغناطیسی با کنترل دمایی 60°C و دور ثابت (۳۰۰ rpm) هم زده می شود. سپس در یک بشر تمیز و خشک ۲۰ mL اتانول ریخته و پس از محاسبات برای غلظت های ۱ الی ۶ درصد وزنی، لانتانیم نیترات دو آبه برای دوپینگ با یون لانتانیم و منیزیم نیترات شش آبه برای دوپینگ با یون منیزیم و یا از هر دو نمک برای دوپینگ دوفلزی (کودوپینگ) با درصد مورد نظر، اضافه می شود و تا حل شدن کامل نمک با کنترل دمایی 60°C حرارت داده می شود. سپس محلول نمک های حل شده را به بورت انتقال داده و قطره قطره به محلول استات روی (که در روی هم زن مغناطیسی با دور ثابت ۳۰۰ rpm برای کلیه سنتزها هم زده می شود) اضافه می گردد. سپس مقدار g ۲/۵۲۱۳ اگرالیک اسید دو آبه را در بشر جداگانه در ۴۰ mL اتانول با کنترل دمایی 60°C حل کرده و پس از انحلال کامل، بلافاصله محلول اگرالیک اسید را در بورت ریخته و قطره قطره به محلول استات روی و نمک های مربوط به دوپینگ یا کودوپینگ تهیه شده (با کنترل دمایی 60°C) اضافه می شود. محلول حاصل پس از تمام شدن آخرین قطره از بورت، به مدت ۲ h در دمای 60°C هم زده می شود (۳۰۰ rpm). پس از اتمام ۲ h، نمونه به آون انتقال داده می شود و در دمای 90°C به مدت ۱۲ h خشک می گردد. پیش ماده بدست آمده در داخل کوره در دمای 400°C به مدت ۲ h کلسینه شده و پس از کلسینه شدن در داخل دسیکاتور خنک کرده و در هاون پودر می شود تا پودر نانوذره به طور کامل همگن شود. پودر بدست آمده نانوذره دوپ و کودوپ شده ZnO با

(شکل ۲) محافظ در برابر نور UVC، لامپ UVC ساخت شرکت اوسرام (15 W , $\lambda_{\text{max}} = 254\text{ nm}$)، پوشش آلومینیومی داخل اتاقک چوبی و اطراف لامپ UVC جهت افزایش میزان تابش ورودی به محلول، راکتور لوله ای (۱۰۰ mL) از جنس کوارتز به طول ۳۴ و قطر ۲/۵ cm، کپسول اکسیژن مجهز به مانومتر برای کنترل دبی اکسیژن ورودی به محلول بود.



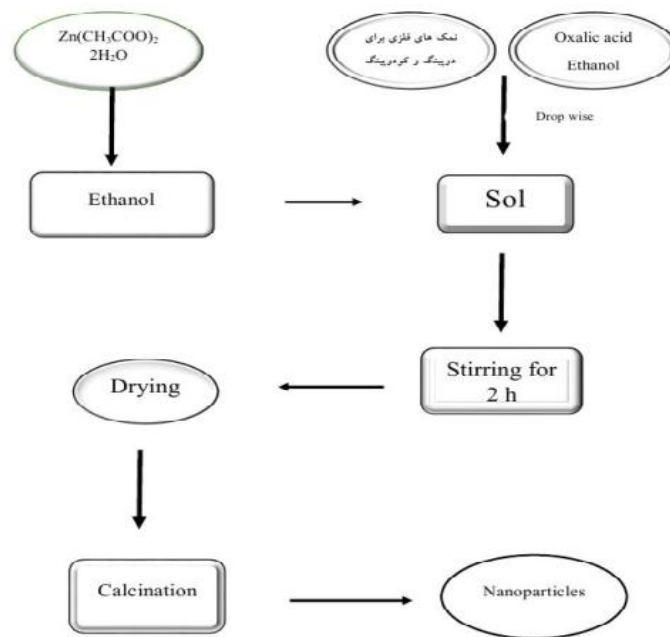
شکل ۲. تصویر فتوراکتور شامل اجزای: (a) کپسول اکسیژن، (b) مانومتر، (c) شیلنگ، (d) لامپ UVC، (e) راکتور لوله ای کوارتز، (f) پایه، (g) محفظه چوبی

سنتز نانوذرات به روش سل - ژل

سنتز نانوذره ZnO

در این روش ابتدا مقدار g ۲/۱۹۴۹ از استات روی دو آبه را در ۱۰۰ mL اتانول حل کرده، سپس محلول به مدت ۳۰ min بر روی هم زن مغناطیسی با کنترل دمایی 60°C و سرعت ۳۰۰ RPM هم زده شد. مقدار g ۲/۵۲۱۳ اگرالیک اسید را در اتانول به حجم ۴۰ mL با کنترل دمایی 60°C حل کرده و در داخل بورت ریخته و قطره قطره به محلول استات روی اضافه گردید. پس از اتمام اضافه کردن اگرالیک اسید، محلول حاصل به مدت ۲ h با دور یکسان هم زده شد. ژل ایجاد شده در داخل آون (مدل E24-Sherwood) در دمای 90°C به مدت ۱۲ h خشک و سپس پیش ماده حاصل به مدت ۲ h در دمای 400°C در داخل کوره کلسینه شد. پس از سرد شدن نانوذره کلسینه شده، در داخل هاون برای همگن کردن نانوذره ZnO پودر می شود (۳۸).

فلزات منیزیم و لانتانیم می‌باشد. شکل ۳ مراحل سنتز را نشان می‌دهد (۳۸).



شکل ۳. مراحل سنتز نانوذرات ZnO دوپ و کودوپ شده با یون های فلزی Mg و La

کوارتز موجود در فتوراکتور ریخته و دبی اکسیژن ورودی به سیستم راکتور را در حدود 0.5 mL min^{-1} تنظیم کرده، تا سوسپانسیون که در داخل لوله کوارتز ریخته شده، به خوبی هم‌زده شود. سپس لوله کوارتز حاوی سوسپانسیون در مقابل منبع نور UVC (در فاصله ثابت) قرار داده شد. سوسپانسیون در تاریکی به مدت ۱۵ min با عبور اکسیژن هم‌زده شد، تا تعادل جذب- واجذب برقرار گردد. بعد از اتمام زمان، مقدار ۵ mL از سوسپانسیون در لوله آزمایش ریخته شد (این نمونه در زمان تابش‌دهی صفر می‌باشد). لامپ UVC را روشن کرده و در هر ۳ min لامپ را خاموش و به مقدار ۵ mL از سوسپانسیون نمونه برداری می‌شود. کار نمونه برداری (۸ نمونه) تا زمان مورد نظر (۲۱ min) ادامه می‌یابد. سپس نمونه‌ها را سانتریفیوژ کرده و مقدار جذب نمونه‌ها با اسپکتروفتومتر UV-Vis (مدل Biowave-S2100 Diod Array شرکت WPA) در جذب ماکزیمم ۵۵۴ nm اندازه‌گیری می‌شود. با توجه به این که محلول

روش اندازه‌گیری فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات ZnO خالص، دوپ و کودوپ شده (۱ تا ۶ درصد وزنی) با تاثیر تابش اشعه UVC در زمان تابش از صفر تا ۲۱ min صورت گرفت. برای این منظور مقدار ۲۰ mg نانوذره مورد نظر (ZnO و Metal/ZnO) را در یک بالن ژوژه به حجم ۵۰ mL به همراه ۲۵ mL آب مقطر اضافه کرده و بالن حاوی کاتالیزور را در داخل حمام التراسونیک (Sonica-2200ETH, Italy, 260W, 40kHz) به مدت ۱۵ min در معرض امواج التراسونیک قرار داده تا سوسپانسیون فتوکاتالیستی تهیه شود. سوسپانسیون از اضافه کردن ۵ mL از محلول مادر RhB در داخل بالن حاوی فتوکاتالیزور و به حجم رساندن آن تهیه شد. بدین ترتیب سوسپانسیون مورد آزمایش محتوی غلظت مشخص از آلاینده 10 mg L^{-1} به همراه 600 mg L^{-1} از فتوکاتالیزور بود. ۵۰ mL سوسپانسیون فتوکاتالیزور و آلاینده را در داخل لوله

مدل سینتیکی لانگمویر- هینشلوود

سینتیک اکسیداسیون فتوکاتالیستی تعدادی از ترکیبات آلی اغلب با معادله اصلاح شده لانگمویر- هینشلوود مدل سازی شده است که به صورت معادله ۱ بیان می شود:

$$\frac{-d[RhB]}{dt} = \frac{k_{L-H} K_{ads} [RhB]}{1 + K_{ads} [RhB]} = k_{ap} [RhB] \quad (1)$$

که:

$$k_{ap} = \frac{k_{L-H} K_{ads}}{1 + K_{ads} [RhB]} \quad (2)$$

k_{L-H} ثابت سرعت واکنش ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$), K_{ads} ضریب جذب RhB روی نانو ذره ZnO ($\text{mg}^{-1} \text{L}$), t زمان تابش (min), $[RhB]$ غلظت ردآمین B ($\text{mg}^{-1} \text{L}$) و $[RhB]_0$ غلظت اولیه ردآمین B ($\text{mg}^{-1} \text{L}$) است. با انتگرال گیری از معادله ۱ معادله ۳ حاصل می شود:

$$\ln \frac{[RhB]_0}{[RhB]} = k_{ap} t \quad (3)$$

بنابراین یک نمودار نیمه لگاریتمی C_{A0} / C_A بر حسب t یعنی زمان انجام واکنش خط راستی را به دست می دهد که از شیب آن می توان ثابت سرعت واکنش مرتبه اول را با واحد $(\text{time})^{-1}$ به دست آورد. جدول ۱ عبارات انتگرال گیری شده، برای درجات متفاوت واکنش را نشان می دهد (۴۴).

جدول ۱. فرم های انتگرال گیری شده عبارات سینتیکی

$kt = \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$	درجه اول
$kt = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$	درجه دوم
$2kt = \frac{1}{C_A^2} - \frac{1}{C_{A0}^2}$	درجه سوم

بر طبق معادله ۳ ثابت سرعت واکنش (k_{ap}) برای حذف RhB در حضور نانوذرات ZnO مختلف (خالص، دوپ شده و کودوپ شده) از شیب خط مستقیم در نمودار ۵ با تجزیه و تحلیل رگرسیون خطی می تواند

RhB رنگی است، غلظت آن با استفاده از قانون بیر- لامبرت و اندازه گیری جذب محلول در طول موج ماکزیمم با دستگاه اسپکتروفتومتر بدست می آید. برای بدست آوردن طول موج ماکزیمم (λ_{max})، طیف محلول RhB را با غلظت 10 mg L^{-1} در محدوده طول موج ۱۹۰ تا ۱۱۰۰ nm رسم کرده و پیک جذبی ماکزیمم آن در طول موج ۵۴۰ nm بدست می آید، که از این طول موج برای اندازه گیری غلظت استفاده می شود. با استفاده از نمودار کالیبراسیون مربوطه، غلظت باقی مانده RhB در محلول و در نهایت درصد حذف آن به دست می آید. همچنین سرعت واکنش بر اساس نمودارهای ترسیمی در نرم افزار اکسل محاسبه و مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت (۴۰).

تعیین مشخصه های نانوذرات سنتز شده

برای بررسی ساختار کریستالی از پراش اشعه ایکس (XRD) استفاده شد. نتایج بررسی الگوی XRD نانوذرات ZnO دوپ نشده (خالص)، دوپ و کودوپ شده با Mg و La در درصد های مختلف نشان داد که کلیه نانوذرات دارای ساختار کریستالی ورتزیت هگزگونال، مطابق با الگوی استاندارد ZnO با شناسه JCPDS36-1451 می باشند (۴۱) و هیچ پیک ناخالصی در آنها مشاهده نگردید (۴۲). از تصاویر FESEM نیز برای بررسی مورفولوژی و برای تعیین اندازه نانوذرات از تصاویر TEM استفاده شد.

بررسی سینتیک فرآیند

سینتیک شیمیایی یکی از مراحل حساسی است که همواره در فرآیندهای فتوکاتالیزوری مورد توجه ویژه قرار می گیرد. مطالعه سینتیکی فرآیندهای فتوکاتالیزوری، اطلاعات و داده های مفیدی را در مورد سرعت فرآیند و قابلیت اجرای عملیات در مقیاس بزرگتر بدست می دهد. مدل سینتیکی مورد استفاده در فرآیند فتوکاتالیز ناهمگن مدل لانگمویر- هینشلوود^۱ می باشد (۴۳).

¹ Langmuir-Hinshelwood

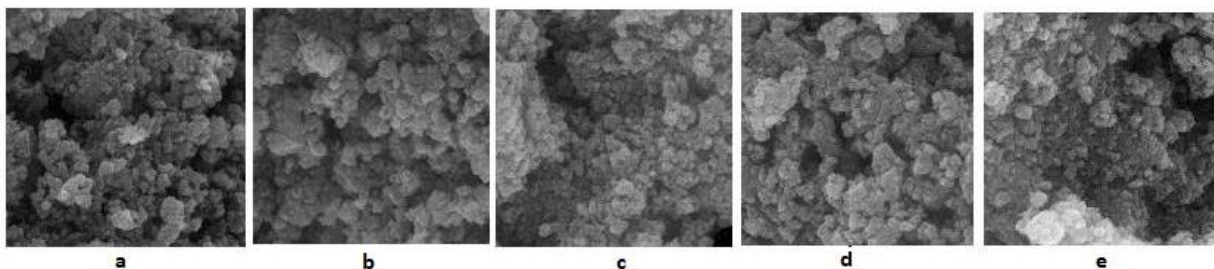
توجهی بر روی مورفولوژی نانوذرات ZnO نداشته، ولی اندازه نانوذرات تا حدودی کاهش یافته است (۴۲).

بررسی اندازه نانوذرات سنتز شده با تصاویر TEM
اندازه ذرات و توزیع آن‌ها برای نانوذرات سنتز شده به وسیله تصاویر TEM (شکل ۵) بررسی شده است. تصاویر TEM تمام نانوذرات نشان می‌دهند که دارای توزیع منظم و مورفولوژی کروی می‌باشند. اندازه متوسط نانوذرات ZnO، Mg5%-La5%/ZnO، La4%/ZnO، Mg5%/ZnO و Mg6%-La4%/ZnO به ترتیب برابر ۱۸، ۲۸، ۲۴، ۱۶ و ۱۳ nm می‌باشد. نتایج فوق بیان می‌کنند که اندازه ذره نانوذرات در نتیجه دوپینگ Mg و La به شبکه ZnO کاهش یافته‌اند (۴۲).

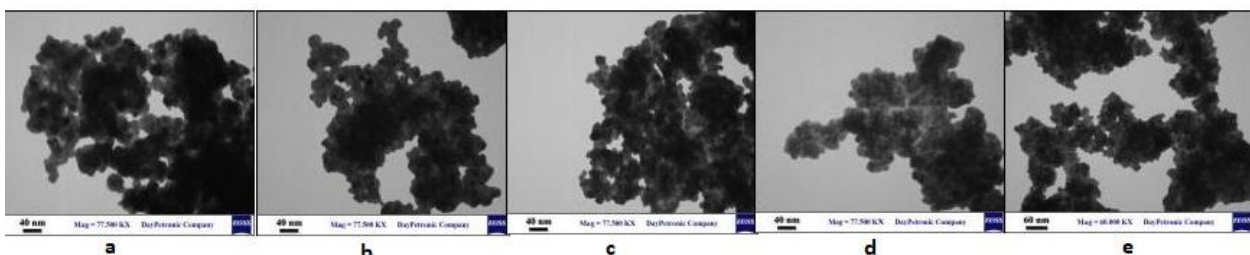
محاسبه شود (۴۳). در بررسی سینتیک واکنش، کاهش غلظت محلول RhB با غلظت اولیه 10 mg L^{-1} در حضور نانوذرات مورد آزمایش در مدت زمان ۲۱ min با تابش اشعه UVC مورد بررسی قرار گرفت و پس از محاسبات لازم بر اساس معادلات مربوطه به بررسی سینتیک واکنش اقدام گردید.

یافته ها

بررسی مورفولوژی نانوذرات سنتز شده با استفاده از FESEM
روش FESEM یک روش موثر در مطالعه ساختاری و مورفولوژی نانوذرات است و داده‌هایی در مورد مکانیسم رشد و شکل و اندازه ذرات ارائه می‌دهد (۴۵). تصاویر شکل ۴ به وضوح نشان می‌دهد که دوپینگ و کودوپینگ یون‌های Mg و La تاثیر قابل



شکل ۴. تصاویر FESEM مربوط به نانوذرات سنتز شده به روش سل-ژل: (a) ZnO (b) Mg5%-La5%/ZnO (c) La4%/ZnO (d) Mg5%/ZnO (e) Mg6%-La4%/ZnO



شکل ۵. تصاویر TEM مربوط به نانوذرات سنتز شده به روش سل-ژل: (a) ZnO (b) Mg5%-La5%/ZnO (c) La4%/ZnO (d) Mg5%/ZnO (e) Mg6%-La4%/ZnO

و نمودارهای ۱ تا ۴ می‌باشد. نتایج تست‌های شاهد نشان می‌دهد که درصد حذف RhB با UVC به تنهایی (فتولیز) و همچنین جذب سطحی تنها، بر روی نانوذرات پایین است، بطوری‌که بدون حضور

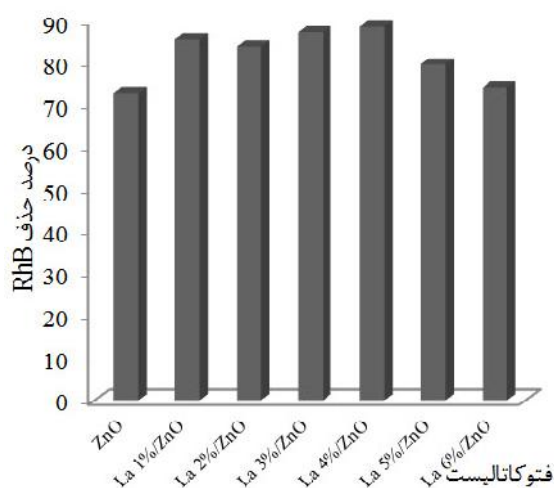
فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات تحت تابش UVC حذف RhB
نتایج فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات سنتز شده در حذف آلاینده RhB تحت تابش UVC مطابق جدول ۲

حضور نانوذرات (LaX%/ZnO(1-6% درصد حذف همراه با افزایش تا ۸۸/۵۴ درصد (برای La4%/ZnO) و سپس با کاهش همراه است. در استفاده از نانوذرات کودپوشده بیشترین درصد حذف برابر ۹۶/۲۳ درصد برای نانوذره Mg5%-La5%/ZnO می باشد.

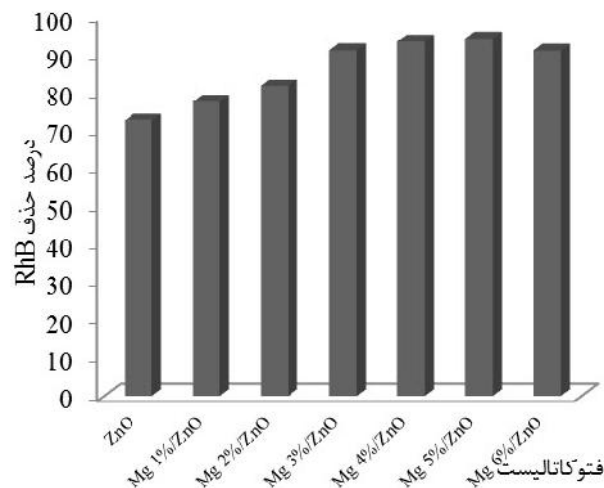
نانوذرات حداکثر درصد حذف بعد از زمان ۲۱ دقیقه ۱۱/۵ درصد می باشد. در صورتی که با استفاده از نانوذره ZnO درصد حذف به ۷۲/۸۴ درصد می رسد. در استفاده از MgX%/ZnO (X=1-6%) میزان حذف تا ۹۴/۳۶ درصد (برای Mg5%/ZnO) افزایش و سپس برای Mg6%/ZnO با کاهش همراه است. در

جدول ۲. تغییرات درصد حذف RhB تحت تابش UVC در حضور نانوذرات ZnO, MgX%/ZnO, LaX%/ZnO و MgX%-LaX%/ZnO

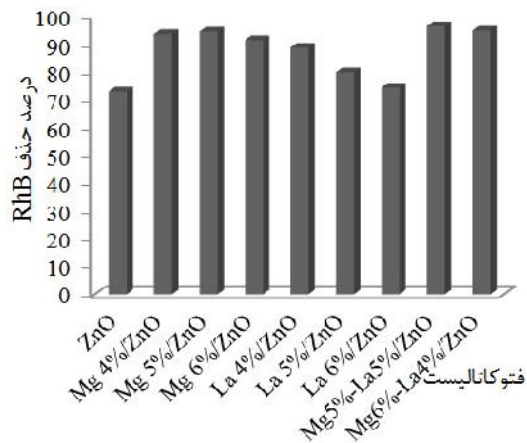
فتوکاتالیست	زمان (min)	۱۵	۳	۶	۹	۱۲	۱۵	۱۸	۲۱
		دقیقه							
درصد حذف بدون نانوذره		۰	۰	۰	۱/۲	۲/۹	۴/۴۵	۷/۶	۱۱/۵
درصد حذف ZnO		۰/۴۷	۱۵/۳۶	۲۹/۹۸	۴۲/۹۷	۵۳/۷۴	۶۱/۹۱	۶۷/۸۴	۷۲/۸۴
درصد حذف با Mg1%/ZnO		۰/۳۱	۱۳/۲۸	۲۵/۲۱	۳۸/۰۲	۵۰/۸۳	۶۱/۴۱	۷۱/۴۱	۷۷/۷۱
درصد حذف با Mg2%/ZnO		۰/۲۱	۱۲/۰۶	۲۵/۴۹	۴۰/۸۸	۵۲/۵۱	۶۴/۳۶	۷۴/۸۳	۸۱/۸۱
درصد حذف با Mg3%/ZnO		۰/۶۲	۲۰/۹۵	۳۷/۸۱	۵۳/۶۸	۶۶/۸۰	۷۹/۴۶	۸۵/۷۹	۹۱/۲۳
درصد حذف با Mg4%/ZnO		۰/۴۲	۲۹/۴۵	۴۸/۹۲	۶۴/۲۰	۷۵/۸۵	۸۳/۸۰	۸۹/۶۶	۹۳/۵۴
درصد حذف با Mg5%/ZnO		۰/۴۳	۲۷/۱۴	۴۵/۷۳	۶۰/۶۶	۷۲/۵۴	۸۱/۷۸	۸۹/۸۴	۹۴/۳۶
درصد حذف با Mg6%/ZnO		۰/۴۳	۲۱/۷۱	۴۰/۶۹	۶۰/۴۸	۷۱/۴۱	۷۷/۷۱	۸۴/۹۱	۹۱/۱۵
درصد حذف با La1%/ZnO		۰/۶۲	۲۰/۸۴	۳۴/۸۹	۴۷/۷۱	۶۰/۷۰	۷۱/۳۸	۷۸/۷۵	۸۵/۷۱
درصد حذف با La2%/ZnO		۰/۶۹	۱۵/۷۹	۳۳/۷۶	۴۷/۳۱	۶۰/۵۳	۶۸/۰۵	۷۶/۳۲	۸۳/۸۴
درصد حذف با La3%/ZnO		۰/۵۲	۲۰/۰۱	۳۷/۰۴	۵۱/۸۶	۶۲/۳۴	۷۲/۰۳	۸۰/۶۹	۸۷/۳۲
درصد حذف با La4%/ZnO		۰/۴۸	۱۸/۶۲	۳۶/۲۳	۴۸/۴۹	۶۱/۲۷	۷۴/۹۱	۸۳/۴۰	۸۸/۵۴
درصد حذف با La5%/ZnO		۰/۴۶	۱۵/۶۱	۲۹/۷۷	۴۱/۹۴	۵۲/۴۶	۶۲/۶۸	۷۲/۴۳	۷۹/۶۷
درصد حذف با La6%/ZnO		۰/۴۸	۰۷/۵۱	۲۵/۰۳	۳۷/۷۲	۵۰/۶۹	۶۰/۳۷	۶۹/۶۸	۷۴/۱۳
درصد حذف با Mg5%-La5%/ZnO		۰/۴۴	۳۱/۶۰	۵۰/۸۷	۶۷/۹۶	۷۶/۳۶	۸۳/۶۲	۹۰/۶۷	۹۶/۲۳
درصد حذف با Mg6%-La4%/ZnO		۰/۵۰	۲۳/۷۶	۴۴/۱۶	۵۹/۴۹	۷۲/۹۰	۸۱/۵۷	۸۸/۰۴	۹۴/۷۳



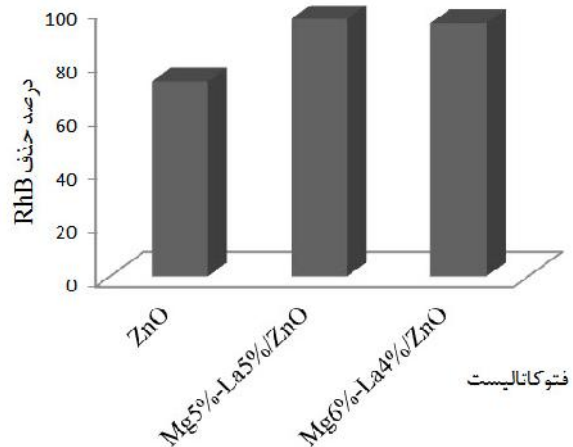
نمودار ۲. مقایسه درصد حذف RhB با نانوذرات ZnO و LaX%/ZnO (X=1-6%) با ۲۱ دقیقه تابش اشعه UVC



نمودار ۱. مقایسه درصد حذف RhB با نانوذرات ZnO و MgX%/ZnO (X=1-6%) با ۲۱ دقیقه تابش اشعه UVC



نمودار ۴. مقایسه درصد حذف RhB با نانوذرات ZnO خالص و ZnO دوپ و کودوپ شده با Mg و La فعال با ۲۱ دقیقه تابش اشعه UVC



نمودار ۳. مقایسه درصد حذف RhB با نانوذرات ZnO خالص و ZnO کودوپ شده با Mg و La در درصد های مختلف با ۲۱ دقیقه تابش اشعه UVC

سینتیکی درجه اول و درجه دوم نانوذرات فعال در حذف محلول ردآمین B مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفت و ثابت سرعت واکنش درجه اول و دوم نانوذرات محاسبه گردید.

بررسی سینتیک فرآیند

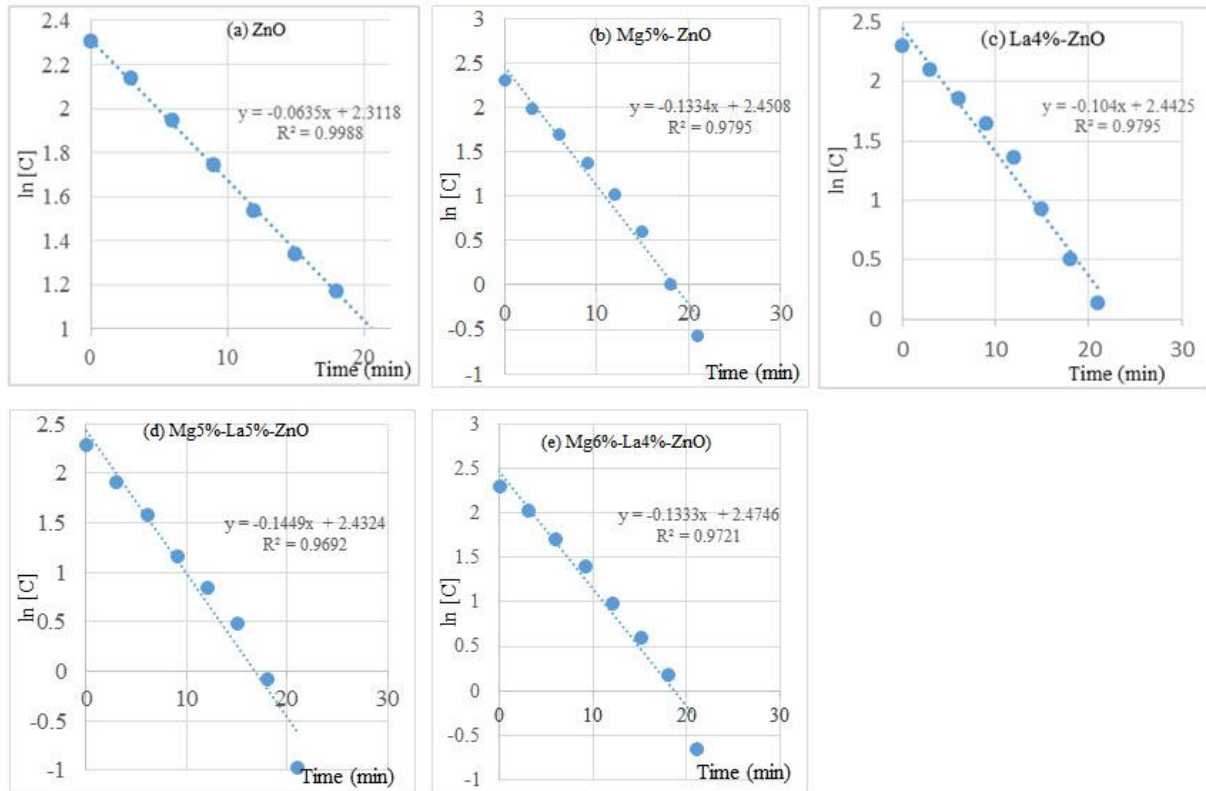
نتایج مقادیر پارامترهای سینتیکی فرآیند حذف ماده ردآمین B در محلول آبی با نانوذرات سنتز شده مورد محاسبه قرار گرفت و نتایج مدل سینتیکی در جدول ۳ آورده شده است. در تحقیق حاضر مدل

جدول ۳. نتایج حاصل از بررسی سینتیک های نانوذرات مورد مطالعه و ثابت های سینتیک

مدل سینتیک				فتوکاتالیست
مرتبۀ دوم		مرتبۀ اول		
R^2	k	R^2	k (min^{-1})	
۰/۹۷۳۵	۰/۰۱۲۹	۰/۹۹۸۸	۰/۰۶۳۵	ZnO
۰/۷۵۷	۰/۰۶۸۱	۰/۹۷۹۵	۰/۱۳۳۴	Mg5%/ZnO
۰/۸۴۲۱	۰/۰۳۴۱	۰/۹۷۹۵	۰/۱۰۴	La4%/ZnO
۰/۶۶۲۹	۰/۰۹۴۶	۰/۹۶۹۲	۰/۱۴۴۹	Mg5%-La5%/ZnO
۰/۷۰۳۹	۰/۰۶۸۷	۰/۹۷۲۱	۰/۱۳۳۳	Mg6%-La4%/ZnO

Mg5%-La5%/ZnO, La4%/ZnO, Mg5%/ZnO و Mg6%-La4%/ZnO در حذف ردآمین B از محلول آبی، رسم شده است.

نتایج بدست آمده در جدول ۳ نشان می دهد که مدل سینتیکی برای تمام نانوذرات در حذف ردآمین B از درجه شبه مرتبه اول تبعیت کرده است. در نمودار ۵ مدل سینتیکی درجه اول نانوذرات ZnO



نمودار ۵. نمودارهای سینتیک مرتبه اول حذف ردآمین B توسط نانوذرات سنتز شده تحت تابش اشعه UVC

بحث

فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات در حذف RhB

نتایج ارائه شده در جدول ۲ سهم هر یک از سه عامل موثر در حذف RhB، یعنی فتولیز، جذب سطحی و فتوکاتالیست را نشان می‌دهد. به طوری که در ۱۵min تاریکی، حذف انجام شده مربوط به جذب سطحی RhB به وسیله نانوذرات می‌باشد و تا ۶ min هم سهم حذف ترکیب آلی مربوط به فتوکاتالیست و جذب سطحی می‌باشد و فتولیز تا ۶ min سهمی در تخریب RhB نداشت. از ۹ تا ۲۱ min تخریب به دست آمده مربوط به هر سه فاکتور فتولیز، فتوکاتالیست و جذب سطحی می‌باشد. با این حال سهم جذب سطحی قابل اغماض بوده و فتولیز نیز تا شش دقیقه تابش، سهمی در حذف RhB ندارد. با استفاده از ZnO بعد از ۲۱ min تابش اشعه UVC حداکثر ۷۲/۸۴٪ محلول RhB حذف گردید و در استفاده از نانوذرات Mg-X/ZnO (X = 1-6%) بیشترین میزان

حذف برای نانوذره Mg5%/ZnO با ۹۴/۳۶ درصد بود (نمودار ۱). ماکزیم حذف RhB طبق جدول ۲ و نمودار ۲ با نانوذرات (X = 1-6%) La-X/ZnO که بیشترین میزان حذف برای نانوذره La4%/ZnO به مقدار ۸۸/۵۴ درصد گردید. با توجه به داده‌های بدست آمده در نانوذرات کودوپ شده، بالاترین حذف ممکن در این سیستم فتوکاتالیستی مربوط به Mg5%-La5%/ZnO با تابش UVC با درصد حذف ۹۶/۲۳ درصد طبق جدول ۲ و نمودار ۳ بود، که بهترین نتیجه ممکن بعد از ۲۱ min تحت تابش UVC برای تمام نانوذرات سنتز شده بدست آمد. فعال‌ترین نانوذره‌های دوپ و کودوپ شده در نمودار ۴ نمایش داده شده است.

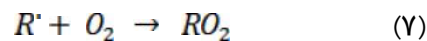
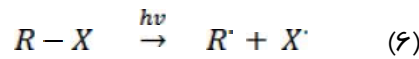
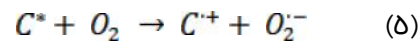
طبق داده‌های جدول ۲ زمانی که نانوذره در محیط آزمایش وجود نداشت، تابش نور UVC یعنی فتولیز تنها عامل حذف بود. پس از برانگیختگی الکترونی در واکنش‌های فتواکسیداسیونی با تابش UVC، بیشتر

را به خوبی دارد (۴۸). با عنایت به این که حفره‌های ایجاد شده در نانوذرات نیز می‌توانند آب یا یون‌های هیدروکسید را اکسید کرده و رادیکال هیدروکسیل تولید کنند (۱۴، ۱۹)، که باعث تاثیر مثبت روی فعالیت فتوکاتالیستی و افزایش حذف آلاینده ردآمین B از محلول آبی می‌گردند.

نتایج حذف فتوکاتالیستی محلول آبی ردآمین B در جدول ۲ به طور آشکار نشان داد که با دوپینگ Mg تا ۵ درصد وزنی با تابش اشعه UVC درصد حذف RhB افزایش و بیشتر از ۵ درصد وزنی فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات ZnO را کاهش داد. همچنین فعالیت فتوکاتالیستی با دوپینگ La، تا ۴ درصد وزنی با تابش UVC افزایش یافت و در سیستم کودوپینگ نانوذره Mg5%-La5%/ZnO میزان درصد حذف حداکثری را دارد. نقص شبکه‌ای و کریستالی با دوپینگ توسط Mg، مانع از بازترکیبی جفت الکترون-حفره شده و باعث افزایش فعالیت فتوکاتالیستی در کنار بالابودن باندگپ نانوذره Mg/ZnO گردید.

محدودیت سرعت فرآیند فتوکاتالیستی به بازترکیبی جفت‌های الکترون-حفره برانگیخته نوری در نانوفتوکاتالیست نسبت داده می‌شود. یکی از مشکلات کاربرد کاتالیست‌های مواد نیم‌رسانا فعالیت فتوکاتالیستی پایین و کاهش فعالیت به دلیل بازترکیبی سریع جفت الکترون-حفره است (۴۹). بنابراین برای بهبود کارایی فتوکاتالیست‌ها باید از بازترکیبی جفت الکترون-حفره جلوگیری نمود (۱). تلاش‌های زیادی برای کاهش سرعت بازترکیبی در فرآیندهای فتوکاتالیستی صورت گرفته است (۷، ۱۰). دوپ کردن یون‌های فلزی به شبکه فتوکاتالیست یکی از روش‌های موثر در کاهش بازترکیبی جفت الکترون-حفره است (۱۰). به عبارت دیگر با ایجاد ناخالصی در اکسیدهای فلزی نیم‌رسانا از قبیل ZnO می‌توان فعالیت فتوکاتالیستی را بهبود بخشید (۳۵). افزایش مقدار خیلی کم ناخالصی به ماده خالص (دوپینگ و کودوپینگ) باعث می‌شود، ناخالصی‌های فلزی به

موارد انتقال الکترون از حالت تحریک شده (C^*)، معادله ۴) به حالت پایه اکسیژن مولکولی (معادله ۵)، یا همولیز (معادله ۶) و واکنش رادیکال‌های حاصله با اکسیژن (معادله ۷) اتفاق می‌افتد.



سرعت واکنش‌های فتواکسیداسیونی بر اساس تحریک الکترونی ترکیبات مواد آلی، وابسته به متغیرهایی همچون میزان جذب نور محیط، بهره کوانتومی فرآیند، سرعت فوتون در طول موج تحریک و غلظت اکسیژن مولکولی حل شده می‌باشد (۴۶). همچنین در این نتایج مشاهده می‌شود که تا ۶ min هیچ تخریبی به وسیله نور تنها، اتفاق نمی‌افتد و تا این زمان فتولیز سهمی در حذف RhB ندارد. تابش UVC به تنهایی نمی‌تواند به عنوان روش موثر برای حذف مواد آلی از آب باشد (۴۶). نتایج این تحقیق نیز به خوبی نشان می‌دهد که UVC به تنهایی (فتولیز) قادر به حذف RhB نمی‌باشد. در فرآیند فتوکاتالیست ناهمگن، مراحل اصلی شامل انتقال واکنش‌دهنده در فاز مایع به سطح کاتالیست، جذب واکنش‌دهنده بر روی سطح کاتالیست، واکنش در سطح جذب‌شده و در نهایت واجذب محصولات باعث تخریب آلاینده موردنظر و محصولات حد واسط می‌شود (۱۶). فرآیند آغازین در فتوکاتالیست ناهمگن به صورت معادله (۸) می‌باشد (۴۷):



از بین رادیکال‌های مختلف تولید شده از قبیل رادیکال سوپراکسید (O_2^{-})، رادیکال هیدروکسیل (OH^{\cdot}) و رادیکال هیدرو پراکسیل (HO_2^{\cdot})، رادیکال هیدروکسیل به عنوان یک اکسیدکننده قوی با مقدار پتانسیل استاندارد برابر ۲/۸۰ ولت بود که این رادیکال توانایی اکسید کردن ترکیبات آلی متفاوت در غلظت‌های پایین

توجه به داده‌های جدول ۳، بیشترین سرعت حذف مربوط به نمونه کودوپ Mg5\%/La5\%/ZnO برابر با 1.449 min^{-1} می‌باشد. این مطلب بیانگر این است که کودوپینگ در غلظت‌های مطلوب از دوپ‌کننده‌ها می‌تواند فعالیت اکسیدروی (سرعت واکنش فتوکاتالیستی) را بطور قابل توجهی در مقایسه با دوپینگ تک فلزی افزایش دهد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق فعالیت فتوکاتالیستی نانوذرات در حذف RhB تحت تابش UVC از محیط‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج مشخص نمود که در استفاده از نانوذرات اکسیدروی دوپ‌شده با منیزیم $[\text{MgX\%/ZnO} (X=1-6\%)]$ بهترین فعالیت حذف مربوط به نانوذره Mg5\%/ZnO و در نانوذرات اکسیدروی دوپ‌شده با لانتانیم $[\text{LaX\%/ZnO} (X=1-6\%)]$ بهترین فعالیت حذف مربوط به نانوذره La4\%/ZnO می‌باشد. همچنین در بین کلیه نانوذرات دوپ و کودوپ‌شده، فعال‌ترین نانوذره در عملیات حذف مربوط به Mg5\%-La5\%/ZnO بود. نتایج نشان می‌دهد که با کودوپ کردن اکسیدروی (با حضور La و Mg) فرآیند جدایی الکترون و حفره به طور موثرتری صورت می‌گیرد و La و Mg به عنوان ماده دوپ و کودوپ‌شده نقش مهمی در به تله انداختن الکترون‌ها در ZnO ایفا نموده و فعالیت فتوکاتالیستی را تحت تابش UVC بهبود می‌بخشد. واکنش فتوکاتالیستی مورد مطالعه از درجه شبه مرتبه اول تبعیت نموده و با استفاده از نانوذرات Mg5\%-La5\%/ZnO می‌توان به بالاترین سرعت حذف ماده رنگزای ردآمین B دست یافت.

عنوان چاهک الکترون عمل کرده و جداسازی بار را بهبود بخشیده و تعداد الکترون‌هایی که به سطح می‌رسند تا واکنش اتفاق بیفتد، را افزایش داده و خصوصیات کاتالیستی را تقویت می‌کند (۳۵). اسکندریلو و همکاران، ثابت کردند که برای جلوگیری از بازترکیبی جفت الکترون-حفره، دوپ کردن یون‌های لانتانید مثل Sm^{3+} در نیم‌رسانای ZnO به طور موثر عمل می‌کند (۴۹). بعضی از یون‌های فلزی از قبیل Ag^+ , Cd^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} و Co^{2+} به عنوان یون‌های دوپینگ برای کاهش بازترکیبی جفت الکترون-حفره بکار برده شده است (۱۴). یون‌های لانتانید با آرایش الکترونی 4f در داخل شبکه TiO_2 می‌توانند به عنوان مرکز به تله انداختن الکترون‌های برگشتی عمل کرده و باعث افزایش معنی‌دار سرعت جداسازی جفت الکترون-حفره و در نتیجه بهبود بخشیدن فعالیت کاتالیستی می‌شود (۵۰).

با توجه به نتایج بدست آمده در جدول ۲، La و Mg کودوپ‌شده به ZnO، فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری نسبت به نانوذره ZnO خالص و دوپ‌شده با تک فلز تحت تابش اشعه UVC دارند. فعالیت فتوکاتالیستی بالاتر نانوذرات کودوپ‌شده به اختلاف جایگاه‌های یون‌های La^{3+} و Mg^{2+} در شبکه ZnO برمی‌گردد، از آنجایی که یون‌های La^{3+} شعاع یونی بزرگتری از عنصر میزبان (Zn^{2+}) دارند، ولی یون‌های Mg^{2+} دارای شعاع یونی کوچکتر از یون‌های Zn^{2+} هستند، بنابراین La^{3+} موقعیت درون شبکه‌ای و Mg^{2+} در موقعیت جانشینی قرار گرفته و به طور مستقل به عنوان تله برای الکترون‌های برانگیخته عمل می‌کنند. از طرف دیگر دوپینگ Mg، باندگپ و سطح ویژه ZnO را افزایش می‌دهد که می‌توانند در افزایش فعالیت نوری نقش بسزایی داشته باشند (۴۲).

بررسی نتایج سینتیک فرآیند

بر اساس نتایج بدست آمده در جدول ۳، مدل سینتیکی تمام نانوذرات در حذف ماده ردآمین B از درجه شبه مرتبه اول تبعیت کرده است. همچنین با

تشکر و قدردانی

بدین وسیله از مسئولین محترم آزمایشگاه تحقیقاتی دانشگاه آزاد اسلامی اردبیل جهت حمایت از انجام این

پروژه و استفاده محققین از امکانات آزمایشگاهی دانشگاه تقدیر و تشکر می‌گردد.

References

- 1- Ahmad M, Ahmed E, Hong Z L, Ahmed W, Elhissi A, Khalid N R. Photocatalytic, Sonocatalytic and Sonophotocatalytic degradation of Rhodamine B using ZnO/CNTs Composites Photocatalysts. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2014; 21: 761-73.
- 2- Abdollahi Y, Zakaria A, Abbasiyannejad M, Masoumi H R, Moghaddam M G, Matori K A, Jahangirian H, Keshavarzi A. Artificial Neural Network Modeling of p-Cresol Photodegradation. *Chem Cent J*. 2013; 7: 96.
- 3- Han F, Subba V, Kambala R, Srinivasan M, Rajarathnam D, Naidu R. Tailored Titanium Dioxide Photocatalysts for the Degradation of Organic Dyes in Wastewater Treatment: A Review. *Applied Catalysis A: General*. 2009; 359: 25-40.
- 4- Grcic I, Vujevic D, Zizek K, Koprivanac N. Treatment of Organic Pollutants in Water Using TiO₂ Powders: Photocatalysis Versus Sonocatalysis. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*. 2013; 109: 335-54.
- 5- Chatterjee D, Dasgupta S. Visible Light Induced Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2005; 6: 186-205.
- 6- Nokandeh M, Khoshmaneshzadeh B. Removal of Yellow Acid-36 Dye from Textile Industries Waste water Using Photocatalytic Process. *Anthropogenic Pollution Journal*, 2019; 3(2): 10-17.
- 7- Behnajady M A, Tohidi Y. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of Mg-Impregnated ZnO-SnO₂ Coupled Nanoparticles. *Photochemistry and Photobiology*. 2014; 90: 51-56.
- 8- Omrani M, Fataei E. Synthesizing Colloidal Zinc Oxide Nanoparticles for Effective Disinfection; Impact on the Inhibitory Growth of Pseudomonase Aeruginosa on the Surface of an Infectious Unit. *Pol. J. Environ. Stud*. 2018; 27(4): 1639-1645.
- 9- Choina J, Dolat D, Kusiak E, Janus M, Morawski A W. TiO₂ Modified by Ammonia as a Long Lifetime Photocatalyst for Dyes Decomposition. *Polish Journal of Chemical Technology*. 2009; 11: 1-6.
- 10- Behnajady M A, Modirshahla N, Shokri M, Zeininezhad A, Zamani H A. Enhancement Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles by Silver Doping with Optimization of Photodeposition Method Parameters. *Journal of Environmental Science and Health Part A*. 2009; 44: 666-72.
- 11- Alfano O M, Bahnemann D, Cassano A E, Dillert R, Goslich R. Photocatalysis in Water Environments Using Artificial and Solar Light. *Catalysis Today*. 2000; 58: 199-230.
- 12- Ghaly M Y, Ali M E M, Osterlund L, Khattab I A, Badawy M I, Farah J Y, Zaher F M, Al-Maghrabi M N. ZnO/Spiral-Shaped Glass for Solar Photocatalytic Oxidation of Reactive Red120. *Arabian Journal Of Chemistry*. 2017; 10: 3501-07.
- 13- Zouaghi R, David B, Suptil J, Djebbar K, Boutiti A, Guittonneau S. Sonochemical and Sonocatalytic Degradation of Monolinuron in Water. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2011; 18: 1107-12.
- 14- Zarei N, Behnajady M A. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of Sol-Gel Prepared Mg/ZnO Nanoparticles. *Desalination and Water Treatment*. 2016; 57: 16855-861.
- 15- Eren Z, Ince N H. Sonolytic and Sonocatalytic Degradation of Azo Dyes by Low and High Frequency Ultrasound. *Journal of Hazardous Materials*. 2010; 177: 1019-24.
- 16- Rauf M A, Meetani M A, Hisaindee S. An Overview on the Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in the Presence of TiO₂ Doped with Selective Transition Metals. *Desalination and water Treatment*. 2011; 276: 13-27.
- 17- Bokhale N B, Bomble S D, Dalbhanjan R R, Mahale D D, Hinge S P, Banerjee B S, Mohod A V, Gogate P R. Sonocatalytic and Sonophotocatalytic Degradation of Rhodamine 6G Containing Wastewaters. *Ultrason Sonochem*. 2014; 21: 1797-804.

- 18- Vahid B. Evaluation of the Removal of Reactive Green 19 by Using O₃/UV Advanced Oxidation Process. *Journal of Water and Wastewater*. 2017; 29: 66-77.
- 19- Behnajady M A, Eskandarloo H. Characterization and Photocatalytic Activity of Ag-Cu/TiO₂ Nanoparticles Prepared by Sol-Gel Method. *Journal of Nanoscience and nanotechnology*. 2013; 13: 548-53.
- 20- Clayton R. UV-Catalysed Oxidation in Water Treatment. *Chemical Engineering*. 1992; 519: 23-26.
- 21- Georgekutty R, Seery M K, Pillai S C. A Highly Efficient Ag-ZnO Photocatalyst: Synthesis, Properties, and Mechanism. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008; 112: 13563-570.
- 22- Young S J, Ji L W, Chang S J, Liang S H, Lam K T, Fang T H, Chen K J, Du X L, Xue Q K. ZnO-Based MIS Photodetectors. *Sensors and Actuators A*. 2008; 141: 225-29.
- 23- Lee S D, Nam S H, Kim M H, Boo J H. Synthesis and Photocatalytic Property of ZnO Nanoparticles Prepared by Spray-Pyrolysis Method. *Physics Procedia*. 2012; 32: 320-26.
- 24- Han J, Liu Y, Singhal N, Wang L, Gao W. Comparative Photocatalytic Degradation of Estrone in Water by ZnO and TiO₂ under Artificial UVA and Solar Irradiation. *Chemical Engineering Journal*. 2012; 213: 150-62.
- 25- Eskandarloo H, Badii A, Behnajady M A, Ziarani G M. Ultrasonic-assisted Degradation of Phenazopyridine with a Combination of Sm-doped ZnO Nanoparticles and Inorganic Oxidants. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2016; 28: 169-177.
- 26- Baruah S, Pal S K, Dutta J. Nanostructured Zinc Oxide for Water Treatment. *Nanoscience and Nanotechnology-Asia*. 2012; 2: 90-102.
- 27- Salavati M, Ranjbar M, Emadi H, Sobhani A. Factors Affecting Photoluminescence Spectroscopy of Semiconductor Nanomaterials. *Journal Nano Technology*. 2011; 10(11): 10-13. [In Persian].
- 28- Pillai S C, Kelly J M, Ramesh R, McCormach D E. Advances in the Synthesis of ZnO Nanomaterials for Varistor Devices. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013; 1: 3268-81.
- 29- Zhang W, Zhao J, Liu Z, Z L. Structural, Optical and Magnetic Properties of Zn_{1-x}Fe_xO Powders by Sol-gel Method. *Applied Surface Science*. 2013; 284: 49-52.
- 30- Riahi Nori N, Sarraf mamouri R, Mahdikhani A. Synthesis of ZnO Nanopowder for Using in Vistors. *National Conferense of Nano and Biotechnology*. Shahid Bahonar University of Kerman. 2009. [In Persian].
- 31- Parastar S, Nasser S, Mahvi A H, Gholami M, Javadi A H, Hemmati S. Photocatalytic Reduction of Nitrate in Aqueous Solution Using Ag-doped TiO₂/UV Process. *Iran J. Health and Environ*. 2010; 5(3): 439-450. [In Persian].
- 32- Yousefi R, Jamali-Sheini F, Cheraghizade M, Khosravi-Gandomani S, Saedi A, Huang N M, Basirun W J, Azarang M. Enhanced Visible-Light Photocatalytic Activity of Strontium-Doped Zinc Oxide Nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 2015; 32: 152-59.
- 33- Dehghani M H, Mahdavi P. Removal of Acid 4092 Dye from Aqueous Solution by Zinc Oxide Nanoparticles and Ultraviolet Irradiation. *Desalination and Water Treatment*. 2015; 54: 3464-3469.
- 34- Yasamin S, Hoseini M, Sheikhsari E, Rezaei R, Amarloei A, Mazloomi S. Survey the Effect of Photocatalytic Process of UV+ZnO on the Degradation of Sulfur B Dye from Aqueous Solutions. *Journal of Health*. 2018; 9(4): 367-378. [In Persian].
- 35- Ali A M, Muhammad A, Shafeeq A, Asghar H M A, Hussain S N, Sattar H. Doped Metal Oxide (ZnO) and Photocatalysis: A Review. *Journal of Pakistan Institute of Chemical Engineers*. 2012; 40: 11-19.
- 36- Anandan S, Vinu A, Mori T, Gokulakrishnan N, Srinivasu P, Murugesan V, Ariga K. Photocatalytic Degradation of 2,4,6-Trichlorophenol Using Lanthanum Doped ZnO in Aqueous Suspension. *Catalysis Communications*. 2007; 8: 1377-82.
- 37- Welderfael T, Yadav O P, Taddesse A M, Kaushal J. Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activities of Ag-N-Codoped ZnO Nanoparticles for Degradation of Methyl Red. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*. 2013; 27: 221-32.
- 38- Airemlou L, Behnajady M A, Mahanpoor K. Response Surface Methodology Optimized Sol-gel Synthesis of Ag, Mg co-Doped ZnO Nanoparticles with High Photocatalytic Activity. *Physical Chemistry of Nanoclusters and Nanomaterials*. 2018; 92(10): 2015-2024.

- 39- Nouri Dodaran N, Fataei E, Khanizadeh B. Study on Photocatalytic and Sonocatalytic Activity of Bi_2O_3 Synthesized by Sol-gel Method in Removing Organic Compounds of Ardabil textile Factory. *Journal of Water and Wastewater*. 2019; 30(4): 67-77.
- 40- Sabbagh Sh, Behnajady M A. Synthesis of TiO_2 (B) High- Temperature Stable Anatase TiO_2 Nanowires by Hydrothermal Method and Investigation of Photocatalytic Activity. *Photochemistry and Photobiology*. 2019; 95:733-739.
- 41- Wang J, Gao L. Photoluminescence Properties of Nanocrystalline ZnO Ceramics Prepared by Pressureless Sintering and Spark Plasma Sintering. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005; 88: 1637-1639.
- 42- Khanizadeh B, Khosravi M, Behnajady M A, Shamel A, Vahid B. Mg and La co-Doped ZnO Nanoparticles Prepared by Sol-gel Method: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*. 2020; 64(1): 61-74.
- 43- Behnajady M A, Modirshahla A, Ghazalian E. Synthesis of ZnO Nanoparticles at Different Conditions: A Comparison of Photocatalytic Activity. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. 2011; 6(1): 467-474.
- 44- Behnajady M A. Introduction to Ideal Chemical Reactors Design. Islamic Azad University Tabriz Branch, 1395, [In Persian].
- 45- Gopalakrishnan R, Muthukumaran S. Nanostructure, Optical and Photoluminescence Properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ Nanoclusters by co-Precipitation Method. *Journal of Materials Science. Materials in Electronics*. 2013; 24: 1069-1080.
- 46- Legrinl O, Oliveros E, Braun A M. Photochemical Processes for Water Treatment. *Chemical Reviews*. 1993; 93: 671-98.
- 47- Baruah S, Pal S K, Dutta J. Nanostructured Zinc Oxide for Water Treatment. *Nanoscience and Nanotechnology-Asia*. 2012; 2: 90-102.
- 48- Behnajady M A, Eskandarloo H. Silver and Copper co-Impregnated onto TiO_2 -P25 Nanoparticles and its Photocatalytic Activity. *Chemical Engineering Journal*. 2013; 228: 1207-13.
- 49- Eskandarloo H, Badieli B, Behnajady M A, Ziarani G M. Ultrasonic-Assisted Degradation of Phenazopyridine with a Combination of Sm-Doped ZnO Nanoparticles and Inorganic Oxidants. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2016; 28: 169-77.
- 50- Eskandarloo H, Badieli A, Behnajady M A, Ziarani G M. Ultrasonic-Assisted Sol-gel Synthesis of Samarium, Cerium co-Doped TiO_2 Nanoparticles with Enhanced Sonocatalytic Efficiency. *Ultrasonics Sonochemistry*. 2015; 26: 281-92.