

## Research Paper

# Surface Modification of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles With $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Improving Water Treatment Contains Methylene Blue Pollution in the Photocatalytic Process

Amir Hossein Norouzi<sup>1\*</sup>, Sadra Safaei<sup>2</sup>, Hossein Sasani<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Assistant Professor, Technical and Engineering Faculty, Payame Noor University (PNU), Tehran, Iran  
Email: ah.norouzi64@pnu.ac.ir

<sup>2</sup> Master of science graduated, Faculty of Civil Engineering, Babol Noshirvani University of Technology, Iran  
Email: a.safaei@gmail.com

<sup>3</sup> Department of Civil and Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering and Architecture, Shahid Chamran University of Ahvaz, Ahvaz, Iran Email: h.sasani@scu.ac.ir



10.22125/iwe.2024.471313.1822.

Received:  
**April 30, 2024**  
Accepted:  
**October 6, 2024**  
Available online:  
**December 26, 2024**

**Keywords:**  
Dye wastewater treatment,  
TiO<sub>2</sub>, Methylene Blue,  $\alpha$ -  
Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## Abstract

Abstract The photocatalytic oxidation process (POC) as one of the advanced oxidation processes (A.O.P) methods is a promising technology for water and wastewater treatment. one of the ways to implement the PCO method is to use Titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) nanoparticle. TiO<sub>2</sub> nanoparticle is a heterogeneous semiconductor material with a photocatalytic property in irradiation condition of the light source with a below 387 nm wavelength (equal to the Titanium dioxide bandgap, 3.2 eV). Due to the low toxicities (in comparison with other semiconductors), cheap preparation, and strong oxidation abilities, there is a huge demand for wastewater treatment. in this study, the surface of commercial titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>-P25 Degussa) that placed and immobilized on the surface of Expanded perlite (EP) was modified with the help of the Ultrasonic Co-precipitation method with alpha-Iron oxide nanoparticles ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and obtained nanocomposite are evaluated for the purification of water contain Methylene blue (M.B) pollution in aqueous solution. Experiments are set up in a batch reactor (50-milliliter beaker) contain 35 ml synthetic dye wastewater. For Titanium dioxide nanoparticles to become activated, used 3 Ultraviolet lamps (UV-C) with the wavelength 285/7 nm and power of irradiations equal to the 15 watts. experiments at three pH levels (3, 7 and 11) was performed, the highest decolorization methylene blue from the water was observed at the following condition, pH equal to 11, light irradiation time equal to one hour, initial concentration of methylene blue is 10 mg/L, and 5 g/L of coated perlites, in reactor, that reached 99.7 % decolorization. the surface of Expanded perlite before and after coating with TiO<sub>2</sub> and  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles was study and investigated with SEM test, also the distribution and disperse of these nanoparticles at surface of expanded perlite was studied with an SEM-MAP analyst.

## 1) Introduction

The excessive use of synthetic dyes in various industries such as textile, leather and paper making, cosmetics, has caused the production of a large amount of colored waste. One of these colored pollutants

\* **Corresponding Author:** Amir Hossein Norouzi

**Address:** Technical and Engineering Faculty, Payame Noor University (PNU), Tehran, Iran,

**Email:** ah.norouzi64@pnu.ac.ir

**Tel:** 09123900940

is methylene blue (Katheresan et al. 2018), which causes severe shortness of breath, dizziness with nausea in humans. A strong breath causes dizziness with nausea.

There are different methods for purifying water containing methylene blue pollutant, such as using electrochemical method, biological method (using microorganism), using reverse osmosis method and using resin (ion exchange). But each of the stated methods has shortcomings and problems for purifying methylene blue pollutant from water.

The use of heterogeneous semiconductor photocatalytic nanoparticles for the treatment of colored wastewater represents an innovative method with high efficiency and effectiveness in the oxidation of color pollutants, such as methylene blue, from water (Miklos et al. 2018). One such heterogeneous semiconductor photocatalyst is titanium dioxide nanoparticles (Nakata et al. 2012). However, the use of these nanoparticles in the water and wastewater treatment process poses challenges, one of which is the collection of these nanoparticles after their use in the treatment process within the aquatic environment. Therefore, the nanoparticles are often immobilized on a surface, a process referred to as surface coating with nanoparticles (Sirirerkratana et al. 2019).

Another challenge in using titanium dioxide nanoparticles is the need for use of a light source with a wavelength of less than 387 nanometers to activate these nanoparticles. Various synthesis methods, are employed by researchers to improve the photocatalytic behavior of titanium dioxide or activate it at wavelengths higher than 387 nanometers to achieve higher efficiency (Shayegan et al. 2018).

In this study, initially, the method used by Hosseini and colleagues (Hosseini et al. 2008) was adopted to immobilize titanium dioxide nanoparticles on the surface of expanded perlite (the surface of expanded perlite was coated with titanium dioxide), and subsequently, to enhance the photocatalytic behavior of the titanium dioxide nanoparticles (situated on the expanded perlite surface), they were modified with alpha iron oxide nanoparticles.

## 2) Materials and Methods

### Used Chemicals

Titanium dioxide nanoparticles (TiO<sub>2</sub>-P25 Degussa) with a particle size of 40 nanometers were obtained from Sigma-Aldrich Company, alpha iron oxide nanoparticles (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-alpha) with an average particle size ranging from 20 to 40 nanometers were purchased from Sigma-Aldrich Company, ethanol was acquired from Taghtir Khorasan Company, potassium hydroxide was sourced from Merck, nitric acid (Merck), methylene blue (Merck), distilled water by Zolal Teb Shimi Company, and expanded perlite was bought from Behkam Company.

### 2.2. Experimental Procedure

At first, following the method employed by Hosseini and colleagues (Hosseini et al. 2008), the surface of perlite is coated with Titanium Dioxide Nanoparticles and the final product is named P-TiO<sub>2</sub>. In the next step, we modify the surface of the titanium dioxide nanoparticles placed on the perlite with alpha iron oxide.

In such a way that the 5 milligrams of alpha iron oxide nanoparticles are added to a 50-cc beaker containing 18 mL of ethanol. After adjusting the pH to 3.5, the solution is subjected to ultrasonication for 30 minutes using an ultrasonic probe device (at a frequency of 20 kHz and a power of 400 W). Subsequently, 1 gram of perlite coated with titanium dioxide nanoparticles (P-TiO<sub>2</sub>) is introduced into the alpha iron oxide slurry and allowed to interact for one hour without any mechanical shock or thermal shock applied to the solution. After one hour, the ethanol is evaporated off at 80°C, and the resulting material is transferred to an oven, where it is heated to 450°C for one hour to obtain the end product, perlite coated with a modified layer of titanium dioxide integrated with iron oxide nanoparticles, is designated as P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz in this research.

Then photocatalytic experiments were conducted under ultraviolet light. P-TiO<sub>2</sub> and P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Khz catalysts (each in separate reactors) were placed 3 cm away from three UV lamps. Artificially, colored wastewater samples containing methylene blue, with a concentration of 10 mg/L, were

prepared. Perlites coated with catalysts were then added to the reactor at a dosage of 5 grams per liter and the experiment was conducted at three different pH levels: 3, 7, and 11, separately. Sampling from the synthetic-colored wastewater was carried out every 15 minutes by collecting 1 cc from the reactor. To compare with conditions without the presence of perlite catalysts in the reactor, samples were examined under UV light at the stated concentrations and pH levels, as well as with perlite not coated with nanoparticles.

### 3) Results

After Photocatalytic Purification Experiment of Methylene Blue from Water, the results and graphs showed that in the first 15 minutes after the start of ultraviolet light, the slope of the graph is low, but as the time of light irradiation increases, the percentage of removal of methylene blue dye from water increases and the slope of the graph also increases slightly.

It should be noted that the highest percentage of decolorization of methylene blue from water, in the condition of pH equal to 11, is by P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz, which is equal to 99.7%.

P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz has a higher photocatalytic ability than P-TiO<sub>2</sub> in removing methylene blue from water. For example, in the condition of pH equal to 3, P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz compared to P-TiO<sub>2</sub>, had a 12.73 % increase in removal efficiency also, at pH 7 and 11, respectively, 15.45 and 5.82% increase in methylene blue decomposition efficiency has been observed after modifying the surface of titanium dioxide with alpha iron oxide.

P-TiO<sub>2</sub> and P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz have a higher ability to remove methylene blue in alkaline environment than in acidic environment so that in the period of one hour, P-TiO<sub>2</sub> and P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz in an acidic environment with a pH of 3, have removed respectively 70.97 and 83.7 % methylene blue and in an alkaline environment with a pH of 11 have removed respectively 93.88 and 99.7 %.

### 4) Discussion and Conclusion

Modifying the surface of titanium dioxide nanoparticle with alpha iron oxide nanoparticle by coprecipitation method with ultrasonic waves, improves the photocatalytic activity of this nanoparticle in the light environment with a wavelength less than 387 nanometers. Thus, at pH 3, 7, and 11, an increase in efficiency of the decomposition of methylene blue from water was observed, respectively about 12.73, 15.45, and 5.82%, compared to unmodified titanium dioxide.

### 5) Six important references

- 1) Hosseini, S., et al., "Immobilization of TiO<sub>2</sub> on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol", Applied Catalysis B: Environmental, 2007, 74(1-2), 53-62.
- 2) Katheresan, V., J. Kansedo, and S.Y. Lau, "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review", Journal of environmental chemical engineering, 2018, 6(4), 4676-4697.
- 3) Miklos, D.B., et al., "Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review", Water research, 2018, 139, 118-131.
- 4) Nakata, K., et al., "Photoenergy conversion with TiO<sub>2</sub> photocatalysis: New materials and recent applications", Electrochimica Acta, 2012, 84, 103-111.
- 5) Shayegan, Z., C.-S. Lee, and F. Haghigat, "TiO<sub>2</sub> photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase—A review", Chemical Engineering Journal, 2018, 334, 2408-2439.
- 6) Sirirerkratana, K., P. "Kemacheevakul, and S. Chuangchote, Color removal from wastewater by photocatalytic process using titanium dioxide-coated glass, ceramic tile, and stainless steel sheets", Journal of Cleaner Production, 2019, 215, 123-130.

### Conflict of Interest

Authors declared no conflict of interest.

## بهبود فرآیند فتوکاتالیستی تصفیه آب حاوی متیلن بلو با اصلاح سطح نانو ذره دی-اکسید تیتانیوم

امیر حسین نوروزی<sup>۱\*</sup>، صدرا صفایی<sup>۲</sup>، حسین ساسانی<sup>۳</sup>

تاریخ ارسال: ۱۴۰۳/۰۲/۱۱

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۷/۱۶

مقاله پژوهشی

### چکیده

مواد موجود در فاضلاب رنگی، اثرات نامطلوب جبران ناپذیری را برای محیط زیست و انسان ها به وجود می آورند. روش های متفاوتی برای تصفیه فاضلاب رنگی وجود دارد که برخی بسیار زمان بر و برخی دیگر نیز بسیار پر هزینه هستند و در این تحقیق از روشی مناسب و قابل قبول استفاده خواهد شد. نانو ذره دی اکسید تیتانیوم ماده ای نیمه هادی، با توانایی فتوکاتالیستی و اکسیداسیون بالا است. در این پژوهش انجام آزمایشات در شرایط محیط آزمایشگاه پیش فرض بود و با روش هم رسوبی، و با کمک امواج التراسونیک، در مرحله اول نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (P25-degussa) بر روی سطح پرلیت های انبساط یافته تثبیت شد، در مرحله بعد از نانو ذرات اکسید آهن آلفا ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) با هدف دوپاند نانو ذره دی اکسید تیتانیوم برای افزایش راندمان تصفیه فاضلاب رنگی حاوی متیلن بلو استفاده شد. آزمایشات در حضور نور فرابنفش انجام شد. شرایط بهینه برای رسیدن به مناسب ترین راندمان در pH برابر ۱۱، در مدت زمان تابش نور یک ساعت، غلظت اولیه فاضلاب رنگی حاوی متیلن بلو برابر ۱۰ میلی گرم بر لیتر و ۵ گرم بر لیتر پرلیت های پوشش داده با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با اکسید آهن آلفا بدست آمد که در این شرایط راندمان ۹۹/۷ درصد مشاهده شد. همچنین سطح پرلیت پس از قرار گیری نانو ذرات با استفاده از آزمایشات SEM و SEM-MAP مورد بررسی قرار گرفته است.

واژه‌های کلیدی: تصفیه فاضلاب رنگی، دی اکسید تیتانیوم، متیلن بلو، اکسید آهن آلفا

<sup>۱</sup> استادیار، گروه مهندسی عمران، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه پیام نور، تهران، ایران. ایمیل: ah.norouzi64@pnu.ac.ir

<sup>۲</sup> کارشناسی، مهندسی عمران - مهندسی محیط زیست، دانشگاه صنعتی نوشیروانی، بابل، ایران. ایمیل: a.safaei@gmail.com

<sup>۳</sup> گروه مهندسی عمران و محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران و معماری، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

ایمیل: h.sasani@scu.ac.ir



## مقدمه

استفاده بیش از اندازه از رنگ های مصنوعی در صنایع مختلف مانند نساجی، چرم سازی و کاغذ سازی، لوازم آرایشی و همچنین گسترش روز افزون این صنایع، باعث تولید حجم زیادی از فاضلاب های رنگی شده است (Katheresan و همکاران، ۲۰۱۸). مواد شیمیایی و سمی خطرناکی در فاضلاب های رنگی وجود دارد (Hethnawi و همکاران، ۲۰۱۷). یکی از این آلاینده های رنگی، ماده متیلن بلو است (Katheresan و همکاران، ۲۰۱۸)، که در انسان باعث ایجاد تنگی نفس شدید، سرگیجه های همراه با حالت تهوع می شود (Aydin و Bulut، ۲۰۰۶)، هم چنین در صورت برخورد با چشم انسان و حیوان صدمات شدیدی به چشم وارد می کند (Zhi و همکاران، ۲۰۱۸). از سوی دیگر، وجود رنگ متیلن بلو در غلظت بالا در برکه ها و دریاچه ها باعث کاهش نفوذ نور خورشید به اعماق آب شده و فعالیت فتوسنتز را در آن محیط کاهش می دهد (Waranusantigul و همکاران، ۲۰۰۳).

روش های مختلفی برای تصفیه آب حاوی آلاینده متیلن بلو وجود دارد، مانند استفاده از روش الکترو شیمیایی (Yuan و همکاران، ۲۰۱۳)، روش بیولوژیکی (Cheng و همکاران، ۲۰۱۵)، روش اسمز معکوس (Holkar و همکاران، ۲۰۱۶) و رزین تبادل یونی (Ahmad و همکاران، ۲۰۱۵). هر کدام از روش های بیان شده دارای کاستی ها و مشکلاتی در حذف آلاینده متیلن بلو از آب هستند، به عنوان مثال، استفاده از روش بیولوژیکی بسیار زمان بر است (Malachova و همکاران، ۲۰۱۳)، روش اسمز معکوس نیز نیاز به هزینه اولیه زیادی دارد و همچنین نگهداری این سیستم به تخصص نیاز دارد، همچنین روش الکترو شیمیایی نیز مانند روش اسمز معکوس، بسیار گران و پرهزینه است (Ahmad و همکاران، ۲۰۱۵)، هم چنین استفاده از روش تعویض یونی، نیاز به تعویض رزین پس از

چند بار انجام فرآیند تصفیه دارد (Malachova و همکاران، ۲۰۱۳).

در سال های اخیر روش های اکسیداسیون پیشرفته برای تصفیه فاضلاب بسیار مورد استقبال قرار گرفته است (Qaderi و همکاران، ۲۰۲۴؛ Ahmadi و همکاران، ۲۰۲۴). در این بین استفاده از نانو ذرات فتوکاتالیستی ناهمگن نیمه رسانا برای تصفیه فاضلاب رنگی، روشی نوین به حساب می آید که قدرت و کارایی بالایی در اکسیداسیون آلاینده های رنگی (مانند متیلن بلو) از آب دارد (Miklos و همکاران، ۲۰۱۸؛ Ahmadi و همکاران، ۲۰۲۴). یکی از این فتوکاتالیست های ناهمگن نیمه رسانا، نانو ذره دی اکسید تیتانیوم می باشد (Nakata و همکاران، ۲۰۱۲). هنگامی که نانو ذره دی اکسید تیتانیوم تحت تابش نور با طول موج کمتر از ۳۸۷ نانومتر قرار گیرد، قدرت بالایی در تولید رادیکال های آزاد، مانند رادیکال هیدروکسیل و رادیکال سوپراکسید در محیط آبی برای اکسیداسیون آلاینده متیلن بلو ایجاد می کند (Nakata و همکاران، ۲۰۱۲).

استفاده از این نانو ذره برای فرآیند تصفیه آب و فاضلاب، دارای چالش هایی است، یکی از این چالش ها نحوه جمع آوری این نانو ذرات پس از استفاده در فرآیند تصفیه در محیط آبی است به همین خاطر معمولاً نانو ذره را بر روی سطحی تثبیت می کنند که به اصطلاح به آن پوشش سطح با نانو ذره می گویند، این سطح که نانو ذره دی اکسید تیتانیوم بر روی آن پوشش داده می شود از جنس و اندازه گوناگونی می تواند باشد، مانند شیشه، فولاد، سرامیک و حتی روی یک نانو ذره دیگر مانند پوشش دی اکسید تیتانیوم بر روی اکسید آهن (که به این نوع نانو ذره مغناطیسی گویند)، پوشش بر روی کربن فعال، پوشش بر روی ژئولیت، نمونه هایی از بی حرکت نمودن نانو ذره است (Sirirerkratana و همکاران، ۲۰۱۹). همچنین روش دیگری نیز وجود دارد که باعث می شود نانو

سطح پرلیت انبساط یافته قرار دارند)، این نانو ذرات با نانو ذرات اکسید آهن آلفا اصلاح شدند.

### مواد و روش ها

#### مواد شیمیایی مورد استفاده

نانو ذره دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ -P25Degussa) با اندازه ذرات ۴۰ نانو متر تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج، نانو ذره اکسید آهن آلفا ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -alpha) با متوسط اندازه ذرات بین ۲۰ تا ۴۰ نانو متر تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج، اتانول خریداری شده از شرکت تقطیر خراسان، پتاسیم هیدروکسید (مرک)، نیتریک اسید (مرک)، متیلن بلو خریداری شده از شرکت مرک، آب مقطر تهیه شده از شرکت زلال طب شیمی، پرلیت انبساط یافته خریداری شده از شرکت بهکام.

#### روش انجام آزمایش

#### پوشش سطح پرلیت با نانو ذرات دی اکسید

##### تیتانیوم

طبق روش حسینی و همکاران (Hosseini و همکاران، ۲۰۰۷)، ابتدا ۵۰۰ میلی گرم از نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (P25-Degussa) در بشر ۵۰ سی سی که حاوی ۱۸ میلی لیتر اتانول است ریخته می شود، pH با اضافه کردن نیتریک اسید رقیق شده در ۳/۵ تنظیم می شود و سپس محلول به مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج التراسونیک (امواج ۲۰ کیلو هرتز در دستگاه التراسونیک سوزنی و توان ۴۰۰ کیلو وات) قرار داده می شود. پس از ۳۰ دقیقه، یک گرم از پرلیت هایی که از قبل با آب مقطر چندین بار شسته شده (و کاملاً خشک است) به محلول دوغابی دی اکسید تیتانیوم اضافه می شود و اجازه داده می شود در مدت زمان یک ساعت ذرات پرلیت انبساط یافته به مقدار کافی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم را در سطح خود جذب کنند (لازم به ذکر است در این فرآیند جذب نانو ذره توسط پرلیت باید بدون ایجاد شوک مکانیکی و ضربه به محلول باشد). سپس در دمای ۸۰ درجه

ذرات به منبع نوری نزدیک تر شده و غلظت آلاینده رنگی موجود در فاضلاب تأثیری بر میزان جذب نور نداشته باشد، در این روش نانو ذره بر روی سطح موادی که وزن مخصوص کمتر از آب دارند تثبیت می شوند (Hosseini و همکاران، ۲۰۰۷).

چالش دیگر در استفاده از نانو ذره دی اکسید تیتانیوم، استفاده از منبع نوری با طول موج کمتر از ۳۸۷ نانو متر برای فعال سازی این نانو ذره است (۳۸۷ نانو متر برابر ۳/۲ الکترون ولت است که معادل فاصله بین نوار رسانش و نوار ظرفیت نانو ذره دی اکسید تیتانیوم است)، برای جبران این کاستی موجود در ساختار نانو ذره دی اکسید تیتانیوم از تکنیک های متفاوتی مانند اصلاح سطح نانو ذره با یک نانو ذره دیگر (ساخت نانو کامپوزیت) و یا دوپاند دی اکسید تیتانیوم با یک عنصر دیگر (این عنصر می تواند فلز یا غیر فلز باشد) استفاده می شود. و در این حالت محققین سعی می کنند تا رفتار فتوکاتالیستی دی اکسید تیتانیوم را بهبود بخشند و یا آن را در طول موج های بالاتر از ۳۸۷ نانو متر فعال سازند تا به راندمان مناسبتری دست یابند (Shayegan و همکاران، ۲۰۱۸).

یکی از معضلات فرایند فتوکاتالیستی در تصفیه فاضلاب نفتی جذب نور توسط رنگ فاضلاب است که مانع از رسیدن فوتونهای نوری به فوتوکاتالیست و فعال شدن فوتوکاتالیست می شود (Khataei و همکاران، ۲۰۲۴) برای رفع این مشکل، در مرحله اول از روشی که توسط حسینی و همکاران در سال ۲۰۰۸ معرفی شده بود استفاده شد (Hosseini و همکاران، ۲۰۰۷) و نانو ذره دی اکسید تیتانیوم بر سطح پرلیت انبساط یافته تثبیت شد (سطح پرلیت انبساط یافته با دی اکسید تیتانیوم پوشش داده شد) و بر این اساس با توجه به شناور بودن پرلیت در محیط فاضلاب، رسیدن فوتون های نوری به فوتوکاتالیست پوشش شده بر سطح پرلیت بهبود یافت. در مرحله بعدی برای بهبود رفتار فتوکاتالیستی نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (که بر



محصول (در این پژوهش) -P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20KHz نامیده می شود.

### آزمایش فتوکاتالیستی تصفیه متیلن بلو از آب

آزمایشات فتوکاتالیستی در محیط نور فرابنفش انجام شد. پرلیت کاتالیست های -P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و 20KHz، (هر کدام به صورت جداگانه در راکتور جداگانه) در فاصله ۳ سانتی متری از ۳ لامپ فرابنفش (هر کدام از لامپ ها دارای توان مصرفی ۱۵ وات می باشند و طول موج نور تولیدی برابر با ۲۵۳/۷ نانومتر) در راکتور قرار گرفتند. کل مجموعه (شامل راکتور و لامپ ها) برای کنترل دما در داخل یک یخچال قرار گرفته بودند. نمونه های فاضلاب رنگی مصنوعی حاوی متیلن بلو، در غلظت ۱۰ میلی گرم بر لیتر ساخته شد و پرلیت کاتالیست ها در وزن ۵ گرم بر لیتر وارد راکتور (بشر ۵۰ سی سی که حاوی ۳۵ میلی لیتر متیلن بلو است) شدند و آزمایش در سه سطح pH ۳، ۷ و ۱۱ به صورت جداگانه انجام شد. نمونه برداری از فاضلاب رنگی هنگام فرآیند فتوکاتالیستی، در هر ۱۵ دقیقه صورت گرفت بدین ترتیب که در هر ۱۵ دقیقه یک سی سی از فاضلاب رنگی موجود در راکتور، نمونه برداری شد. برای مقایسه شرایط بدون وجود پرلیت کاتالیست ها در راکتور، نمونه ها در غلظت و pH های بیان شده در بالا در مقابل لامپ فرابنفش بررسی شدند و همچنین با پرلیت بدون پوشش نانو ذرات نیز مورد بررسی قرار گرفتند.

### تجهیزات

برای خوانش غلظت متیلن بلو در آب از دستگاه UV-Visible Spectroscopy مدل ۲۸۰۰ ساخت کمپانی UNICO استفاده شد (غلظت متیلن بلو در

سانتیگراد به آرامی اجازه تبخیر اتانول داده می شود و پرلیت ها در دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد در کوره به مدت یک ساعت قرار داده می شود تا نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم کاملاً بر سطح پرلیت ها بی حرکت شوند، در نهایت محصول نهایی که پرلیت پوشانیده شده با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم است، بدست آید. این محصول P-TiO<sub>2</sub> نامیده می شود. در مرحله بعد سطح نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم قرار گرفته بر روی پرلیت با اکسید آهن آلفا اصلاح می شود.

### اصلاح سطح دی اکسید تیتانیوم با نانو ذره

#### اکسید آهن آلفا

۵ میلی گرم از نانو ذره اکسید آهن آلفا در داخل بشر ۵۰ سی سی که حاوی ۱۸ میلی لیتر اتانول است ریخته می شود، پس از تنظیم pH در ۳/۵، محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دستگاه التراسونیک (امواج ۲۰ کیلو هرتز در دستگاه التراسونیک سوزنی و توان ۴۰۰ کیلو وات) قرار داده می شود. پس از آن یک گرم از پرلیت هایی که سطح آن با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم پوشش داده شده بود (P-TiO<sub>2</sub>) وارد محلول دوغابی اکسید آهن آلفا می شود و اجازه داده می شود به مدت یک ساعت در تماس با یکدیگر باشند (در این مدت هیچ شوک مکانیکی یا ضربه ای و یا شوک حرارتی نباید به محلول وارد شود). پس از طی شدن یک ساعت، در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد اجازه تبخیر اتانول داده می شود و سپس ماده حاصله به کوره انتقال داده می شود، دما در ۴۵۰ درجه سانتی گراد تنظیم می شود و ماده به مدت یک ساعت در کوره قرار داده می شود تا در نهایت محصول نهایی که پرلیت پوشانیده شده با دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با اکسید آهن است، بدست آید. این

Lutron مورد استفاده قرار گرفت. سه لامپ UV-C با توان مصرفی ۱۵ وات با طول ۳۰ سانتی متر و طول موج تولیدی ۲۵۳/۷ مورد استفاده قرار گرفت. از دستگاه التراسونیک پراب دار (سوزنی) مدل UP400 با ساخت شرکت دانش بنیان فناوری ما فوق صوت ایران، با فرکانس تولیدی ۲۰ کیلو هرتز و توان تولیدی ۴۰۰ کیلو وات برای انجام مراحل دوپاند و پوشش دهی استفاده شد.

### نتایج و بحث

#### آزمایش فتوکاتالیستی تصفیه متیلن بلو از آب

##### بررسی اثر زمان تابش

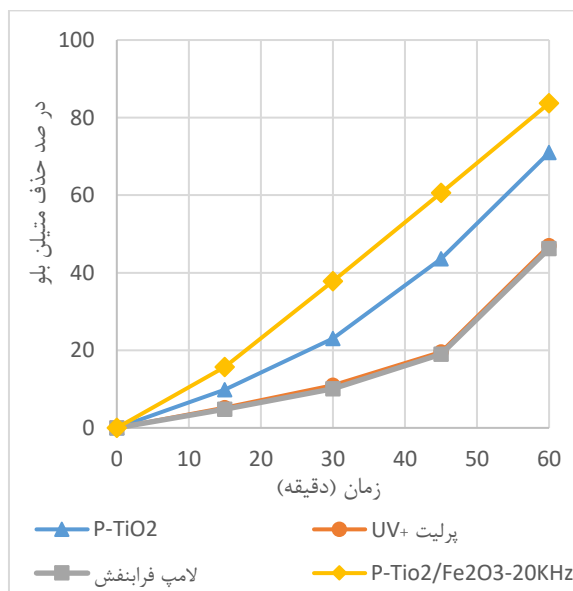
شکل (۱) مربوط به انجام آزمایش در شرایط pH برابر ۳، شکل (۲) مربوط به انجام آزمایش فتوکاتالیستی در شرایط pH برابر ۷ و شکل (۳) مربوط به انجام آزمایش فتوکاتالیستی در شرایط pH برابر ۱۱ است.

طول موج ۶۶۳ نانومتر خوانده شد و از آب مقطر به عنوان شاهد استفاده شد.

از دستگاه SNE 4500-M ساخت شرکت Alptek برای انجام آزمایشات SEM و SEM-MAP با هدف بررسی (مشاهده) سطح پرلیت انبساط یافته قبل و پس از قرار گیری نانو ذرات و بررسی نحوه پراکندگی نانو ذرات در سطح پرلیت انبساط یافته استفاده شد (لازم به ذکر است نمونه ها برای انجام تصویر برداری های SEM و SEM-MAP با طلا پوشش داده شدند تا دستگاه توانایی آشکارسازی تصاویر را داشته باشد).

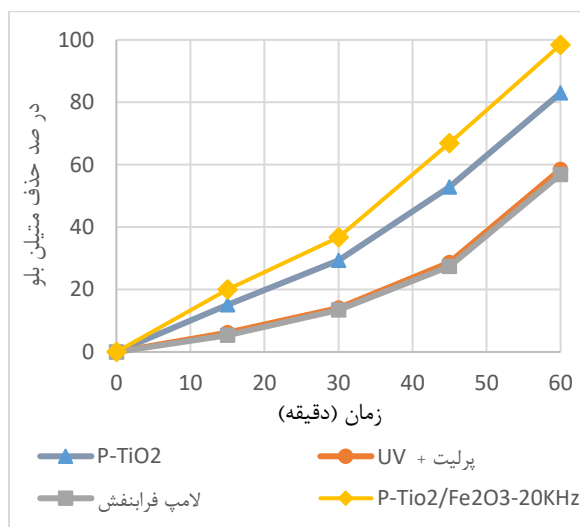
سانتریفیوژ Orum Tadjhiz Centrifuge برای سانتریفیوژ فاضلاب رنگی قبل از هر خوانش غلظت مورد استفاده قرار گرفته شد (۲۰ هزار rpm به مدت ۱۰ دقیقه).

برای اندازه گیری pH، دستگاه چند کاره کیفیت سنج آب مدل WA-2017SD ساخت شرکت



شکل (۱): مقایسه درصد حذف متیلن بلو در pH برابر ۳ توسط ۵ گرم P-TiO<sub>2</sub> با ۵ گرم پرلیت، لامپ فرابنفش و ۵ گرم

P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz



شکل (۲): مقایسه درصد حذف متیلن بلو در pH برابر ۷ توسط ۵ گرم P-TiO<sub>2</sub> با ۵ گرم پرلیت، لامپ فرابنفش و ۵ گرم P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz

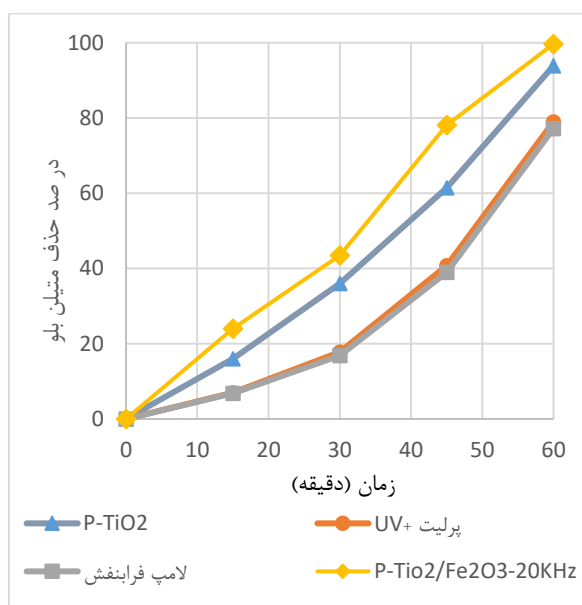
تیتانیوم است، مشاهده نمی شود. در شرایط pH برابر ۷، نانو ذره دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با اکسید آهن آلفا افزایش ۱۵/۴۵ درصدی رانمان حذف آلاینده متیلن بلو را نسبت به دی اکسید تیتانیوم اصلاح نشده داشت. لازم به ذکر است، بیشترین درصد رنگ زدایی آلاینده متیلن بلو از آب، در شرایط pH برابر ۱۱، توسط P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz است که برابر ۹۹/۷ درصد می باشد.

#### اثر اصلاح سطح دی اکسید تیتانیوم با اکسید آهن آلفا

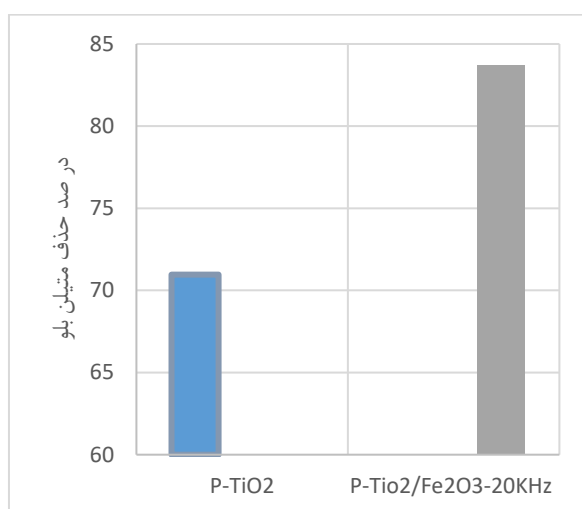
در گراف هایی که در شکل نمودار های (۴)، (۵) و (۶) ارائه شده است، P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz توانایی فتوکاتالیستی بالاتری نسبت به P-TiO<sub>2</sub> در حذف متیلن بلو از آب دارد. به عنوان مثال در شرایط pH برابر ۳، P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz نسبت به P-TiO<sub>2</sub>، ۱۲/۷۳ درصد افزایش رانمان حذف را داشته باشد.

در گراف های ارائه شده در هر سه نمودار، به وضوح مشاهده می شود، در ۱۵ دقیقه اول پس از شروع تابش نور فرابنفش، شیب نمودار کم است، اما با افزایش زمان تابش نور، درصد حذف رنگ متیلن بلو از آب، افزایش می یابد و شیب نمودار نیز کمی افزایش می یابد، علت این موضوع این است که در ۱۵ دقیقه اول پس از روشن شدن لامپ فرابنفش، تجمع رادیکال های آزاد (مانند رادیکال هیدروکسیل و رادیکال های سوپر اکسید) که باعث اکسید شدن آلاینده متیلن بلو می شوند، در راکتور زیاد نمی باشد، اما با افزایش زمان تابش نور فرابنفش، تجمع رادیکال آزاد هیدروکسیل و رادیکال های آزاد سوپراکسید در آب افزایش می یابد، این رادیکال های آزاد، آلاینده متیلن بلو را اکسید می کنند، که نتیجه آن رنگ زدایی آب است (Yuan و همکاران، ۲۰۱۳).

هم چنین در نمودار های شکل (۱)، شکل (۲) و شکل (۳)، افزایش ناگهانی شیب نمودار (که حاصل ریزش نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم از سطح پرلیت انبساط یافته است) و کاهش ناگهانی شیب نمودار که حاصل پدیده خوردگی فتو شیمیایی در سطح نانو ذره دی اکسید



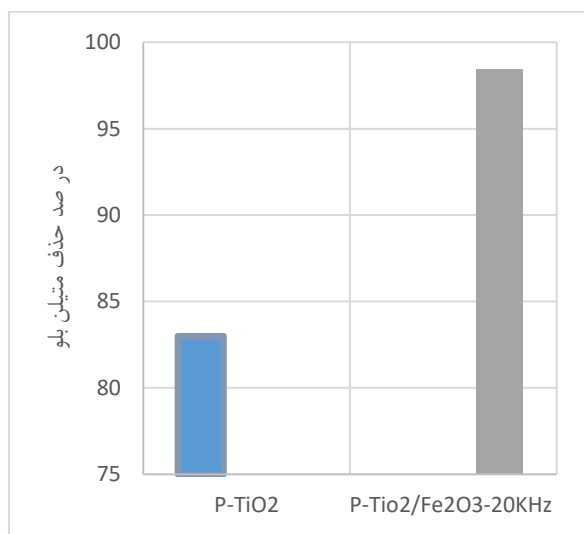
شکل (۳): مقایسه درصد حذف متیلن بلو در pH برابر ۱۱ توسط ۵ گرم P-TiO<sub>2</sub> با ۵ گرم پرلیت، لامپ فرابنفش و ۵ گرم P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz



شکل (۴): مقایسه درصد حذف متیلن بلو با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر در pH مساوی ۳ توسط ۵ گرم بر لیتر P-TiO<sub>2</sub> با ۵ گرم بر لیتر P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz در مدت زمان یک ساعت

مشاهده شده است. لازم به ذکر است این افزایش راندمان به علت افزایش راندمان تولید رادیکال های آزاد (مانند هیدروکسیل و سوپراکسید) در آب است، یعنی دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با اکسید آهن آلفا توانایی فتوکاتالیستی بیشتری نسبت به دی اکسید تیتانیوم اصلاح نشده دارد.

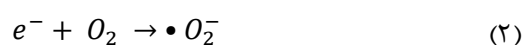
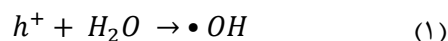
این موضوع نشان می دهد با اصلاح سطح دی اکسید تیتانیوم با نانو ذره اکسید آهن، باعث بهبود رفتار فتوکاتالیسی دی اکسید تیتانیوم شده و توانسته با راندمان بالاتری رنگ متیلن بلو را از آب حذف کند و غلظت آن را کاهش دهد. همچنین در pH های ۷ و ۱۱ به ترتیب ۱۵/۴۵ و ۵/۸۲ درصد افزایش راندمان تجزیه متیلن بلو پس از اصلاح سطح دی اکسید تیتانیوم با اکسید آهن آلفا



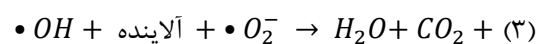
شکل (۵): مقایسه درصد حذف متیلن بلو با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر در pH مساوی ۷ توسط ۵ گرم بر لیتر P-TiO<sub>2</sub> با ۵ گرم بر لیتر P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz در مدت زمان یک ساعت

شرح ۳ رابطه بالا به این صورت است که، بعد از تابش نور به نانو ذره، الکترون از نوار ظرفیت نانو ذره، به سمت نوار رسانش حرکت می کند، در این لحظه به اصطلاح می گویند یک جفت الکترون حفره ایجاد شده است، مولکول آب با برخورد به حفره ایجاد شده در نانو ذره به رادیکال هیدروکسیل تبدیل می شود و اکسیژن محلول در آب پس از برخورد به نوار رسانش نانو ذره، به رادیکال سوپر اکسید تبدیل می شود. پس از تولید این دو رادیکال آزاد در محیط آبی فرآیند معدنی سازی آلاینده شروع می شود که در واکنش (۳)، شرح داده شده است. نانو ذره دی اکسید تیتانیوم همانطور که پیش تر توضیح داده شد، برای فعال شده نیاز به نور با طول موج کمتر از ۳۸۷ نانومتر دارد، ولی برای تهیه این طول موج، نیاز به لامپ های فرابنفش می باشد (که توان مصرفی این لامپ ها بالا است)، به همین علت پژوهشگران روش هایی گوناگونی انجام می دهند تا بتوانند رفتار فتوکاتالیستی نانو ذره را بهبود دهند و در تابش نور هایی با طول موج بالاتر فعال شود یا در محیط نوری فرابنفش، راندمان حذف آلاینده توسط دی اکسید تیتانیوم بالا برده شود (در مدت زمان کمتری آلاینده حذف شود).

توضیح بیشتر مکانیسم به این صورت است که حداکثر طول موج نور برای فعال شدن نانو ذره دی اکسید تیتانیوم برابر ۳۸۷ نانومتر است (که معادل ۲/۲ الکترون ولت می باشد)، نانو ذره دی اکسید تیتانیوم به شکل آناتاز، روتیل و بروکیت وجود دارد که طول موج نوری برای فعال شدن هر کدام متفاوت است چون فاصله بین باند ظرفیت و باند رسانش در هر کدام فرق می کند، آناتاز دارای فاصله باندی برابر با ۳/۲ الکترون ولت، روتیل با فاصله ی باندی ۳/۰۲ الکترون ولت و بروکیت نیز دارای فاصله باندی ۳/۱۴ الکترون ولت می باشد. مکانیزم کلی فرآیند فتوکاتالیستی در محیط های آبی به شرح زیر است، به این صورت که اگر نوری با انرژی بیشتر از میزان فاصله باندی (فاصله بین نوار رسانش و نوار ظرفیت نانو ذره فتوکاتالیستی) به نانو ذره تابیده شود، سه واکنش اصلی زیر در آب رخ می دهد (Qaderi و Rabieian، ۲۰۲۴):



در صورت وجود آلاینده در محیط آبی:



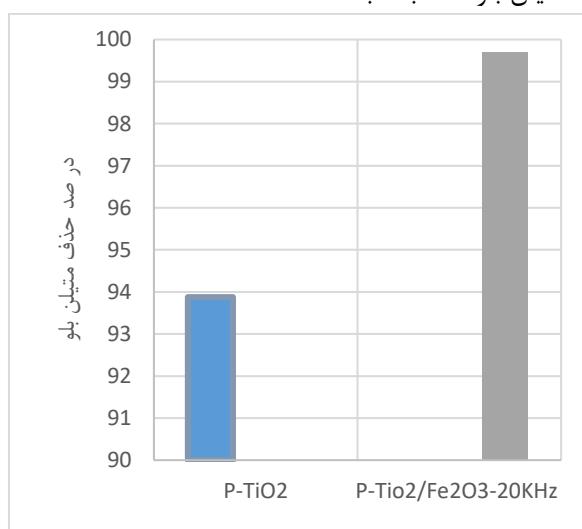
etc

محیط اسیدی دارد. در نمودار شکل (۷) مشخص است در مدت زمان یک ساعت P-TiO<sub>2</sub> در محیط اسیدی با pH ۳ باعث ۷۰/۹۷ درصد حذف و در محیط قلیایی با pH ۱۱ موجب ۹۳/۸۸ درصد حذف متیلن بلو شده است.

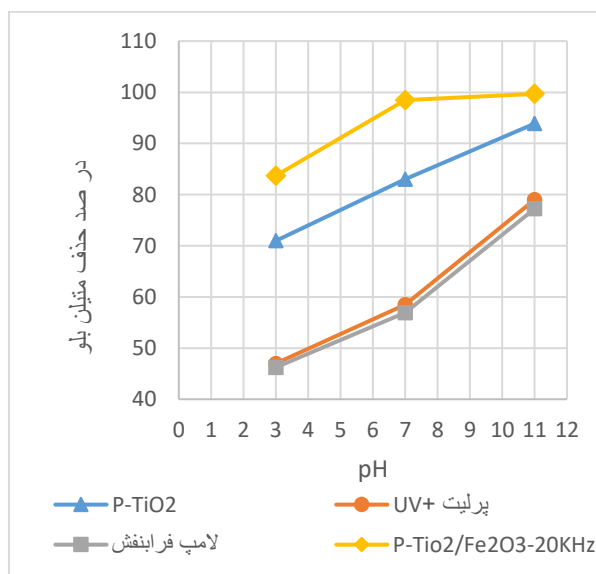
همچنین P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz در مدت زمان یک ساعت در محیط اسیدی با pH ۳ باعث ۸۳/۷ درصد حذف و در محیط قلیایی با pH ۱۱ موجب ۹۹/۷ درصد حذف متیلن بلو شده است.

### اثر pH بر فرآیند فتوکاتالیستی

در این تحقیق برای بررسی رفتار فرآیند در هر سه بازه اسیدی، خنثی و بازی، سه حالت برای pH در مقادیر ۳ (اسیدی)، ۷ (خنثی) و ۱۱ (بازی) در نظر گرفته شد. برای فعالیت فتوکاتالیستی، P- و P-TiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz در محیط قلیایی در محدوده pH ۱۱ توانایی بالاتری در حذف متیلن بلو نسبت به



شکل (۶): مقایسه درصد حذف متیلن بلو با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر در pH مساوی ۱۱ توسط ۵ گرم بر لیتر P-TiO<sub>2</sub> با ۵ گرم بر لیتر P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz در مدت زمان یک ساعت





شکل (۷): مقایسه درصد حذف متیلن بلو با غلظت اولیه ۱۰ میلی گرم بر لیتر در pH های مساوی ۳، ۷ و ۱۱ توسط ۵ گرم P-TiO<sub>2</sub> با ۵ گرم پرلیت، لامپ فرابنفش و ۵ گرم P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz در مدت زمان یک ساعت

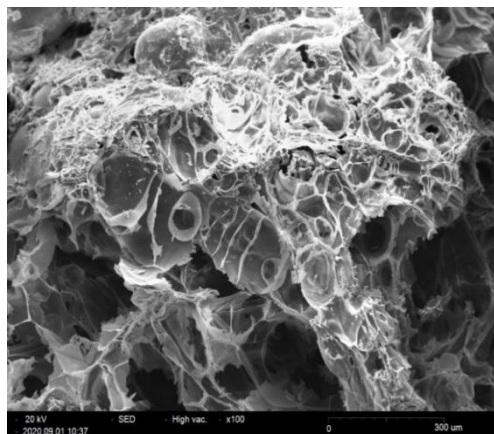
ذرات نانو دی اکسید تیتانیوم در حدود ۴۰ نانومتر است، پرلیت انبساط یافته به راحتی می تواند این نانو ذرات را جذب کند. عکس ارائه شده در شکل (۹) مربوط به پس از پوشش سطح پرلیت با نانو ذره دی اکسید تیتانیوم است. از عکس شکل (۹) به وضوح مشخص است که نانو ذره دی اکسید تیتانیوم بر روی سطح پرلیت پوشانده شده و در مقیاس ارائه شده در عکس، نانو ذرات سطح تخلخلها را پوشانیده اند. پرلیت انبساط یافته به خاطر وجود حفرات در مقیاس نانو، در محیط آبی با خاصیت موپینگی، نانو ذره دی اکسید تیتانیوم را در داخل حفرات خود می کشاند و به دام می اندازد، سپس گروه های جذبی که در سطح پرلیت وجود دارد (مانند گروه های جاذب آلومینا و سیلانول) باعث جذب نانو ذره دی اکسید تیتانیوم در سطح پرلیت می شوند (Ghassabzadeh و همکاران، ۲۰۱۰).

در عکس ارائه شده در شکل (۹)، مشخص است که توزیع نانو ذره در سطح پرلیت در مقیاس نانو به صورت یکسان نیست، این توزیع غیر یکسان به علت توزیع تخلخلها و حفرات با ابعاد مختلف در سطح پرلیت است (در یک قسمت از سطح پرلیت، حفرات و تخلخلها زیاد و در قسمتی این حفرات و تخلخلها کم است). در عکس موجود در شکل (۱۰) سطح پرلیت پوشانیده شده با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم که با اکسید آهن آلفا اصلاح شده، ارائه شده است.

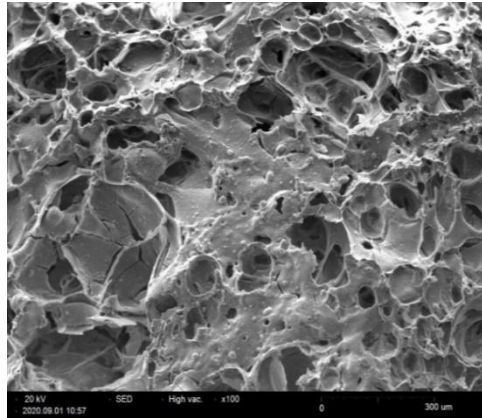
علت این مشاهده آن است که محیط اسیدی باعث مصرف رادیکال های آزاد هیدروکسیل می شود و تولید و تجمع رادیکال هیدروکسیل کاهش می یابد، به همین علت در محیط قلیایی راندمان حذف بالاتر از محیط اسیدی است. همچنین در محیط بازی (pH ۱۱) سطح دی اکسید تیتانیوم دارای بار منفی می شود و رنگ متیلن بلو را که یک رنگ کاتیونیک است بهتر در سطح خود جذب می کند در نتیجه این نزدیک بودن آلاینده به سطح نانوذره سبب می شود راندمان اکسیداسیون در فرآیند فتوکاتالیستی افزایش یابد (Nguyen و همکاران، ۲۰۱۸).

#### عکس های SEM

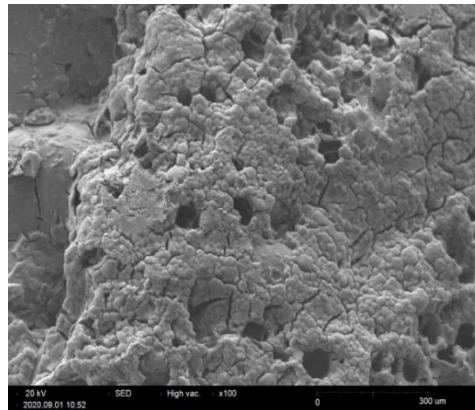
برای عکس برداری از سطح پرلیت انبساط یافته با میکروسکوپ الکترونی روبشی باید ابتدا نمونه ها را با طلا پوشش داد، سپس پروسه عکس برداری آغاز شود. در شکل (۸) سطح پرلیت انبساط یافته خالی (بدون نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم و اکسید آهن آلفا) ارائه شده است. در شکل (۸) به وضوح مشخص است که سطح پرلیت انبساط یافته دارای تخلخلها و حفراتی در اندازه های گوناگون است. اگر به طور تقریبی اندازه تخلخلهای موجود در ساختار پرلیت انبساط یافته بر اساس عکس های میکروسکوپی الکترونی ارائه شده مورد بررسی قرار داده شود، مشاهده می شود اندازه این تخلخلها عددی بین ۱۰ تا ۱۵۰ میکرومتر است که با توجه به این که اندازه



شکل (۸): سطح پرلیت انبساط یافته در مقیاس ۳۰۰ میکرومتر



شکل (۹): سطح پرلیت انبساط یافته پس از پوشش با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم (P-TiO<sub>2</sub>) در مقیاس ۳۰۰ میکرومتر

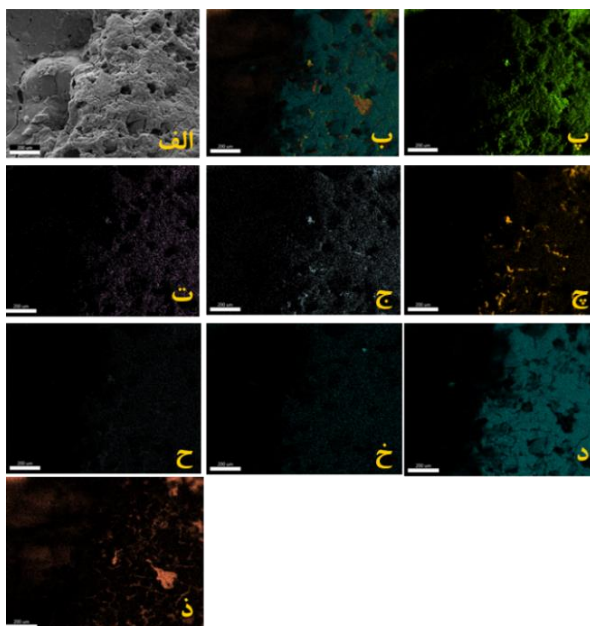


شکل (۱۰): سطح پرلیت پوشانیده شده است با نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم اصلاح شده با اکسید آهن آلفا (P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz) در مقیاس ۵۰۰ میکرومتر

روبشی همراه با نقشه پراکندگی عناصر (SEM-MAP) از سطح نمونه استفاده شده است. شکل (۱۱) حاصل تصویر برداری از تست SEM-MAP از سطح نمونه P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz در مقیاس ۲۰۰ میکرومتر، می باشد.

#### عکس های SEM-MAP

برای این که نحوه توزیع و پخش نانو در سطح پرلیت انبساط یافته (ذرات دی اکسید تیتانیوم و اکسید آهن آلفا) در سطح نمونه P-TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz مورد بررسی قرار گیرد، از تصویر میکروسکوپ الکترونی



شکل (۱۱): الف) عکس SEM از P- TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz

ذرات دی اکسید تیتانیوم و اکسید آهن آلفا بر روی پرلیت انبساط یافته است. (نانو ذره دی اکسید تیتانیوم به عنوان لایه اول بر سطح پرلیت و نانو ذره اکسید آهن آلفا به عنوان لایه دوم بر سطح نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بی حرکت شده در سطح پرلیت انبساط یافته). در شکل (۱۱) - (د) مشاهده می شود، نانو ذره اکسید آهن در قسمت هایی دارای تمرکز و تجمع است، علت این اتفاق وجود پستی و بلندی، تخلخل و حفرات در ابعاد و اندازه های متفاوت در ساختار و سطح پرلیت انبساط یافته است.

در مقیاس ۲۰۰ میکرومتر (ب) نقشه پراکندگی تمامی عناصر موجود در سطح P- TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz KHz (پ) نقشه پراکندگی عنصر اکسیژن (ت) نقشه پراکندگی عنصر سدیم (ج) نقشه پراکندگی عنصر آلومینیوم (چ) نقشه پراکندگی عنصر سیلیسیوم (ح) نقشه پراکندگی عنصر پتاسیم (خ) نقشه پراکندگی عنصر کلسیم (د) نقشه پراکندگی عنصر تیتانیوم (ذ) نقشه پراکندگی عنصر آهن

درصد اتمی و درصد جرمی عناصر موجود در شکل (۱۱)، در جدول (۱) بیان شده است که گواهی بر قرار گرفتن نانو

جدول (۱): درصد جرمی و اتمی عناصر موجود در

P- TiO<sub>2</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20KHz

| نام عنصر  | درصد جرمی | درصد اتمی |
|-----------|-----------|-----------|
| اکسیژن    | ۲۴/۸۳     | ۴۹/۵۲     |
| سدیم      | ۰/۳۱      | ۰/۴۳      |
| آلومینیوم | ۱         | ۱/۱۸      |
| سیلیسیوم  | ۱/۶۶      | ۱/۸۹      |
| پتاسیم    | ۰/۲۹      | ۰/۲۵      |
| کلسیم     | ۰/۰۷      | ۰/۰۶      |
| تیتانیوم  | ۵۹/۳۸     | ۳۹/۵۶     |
| آهن       | ۱۲/۴۶     | ۷/۱۲      |



نوری با طول موج کمتر از ۳۸۷ نانومتر می شود، بدین صورت که در pH برابر ۳، ۷ و ۱۱ به ترتیب افزایش راندمان ۱۲/۷۳، ۱۵/۴۵ و ۵/۸۲ درصدی برای تجزیه متیلن بلو از آب نسبت به دی اکسید تیتانیوم اصلاح نشده مشاهده شد.

## نتیجه گیری

اصلاح سطح نانو ذره دی اکسید تیتانیوم با نانو ذره اکسید آهن آلفا با روش هم رسوبی کمکی با امواج التراسونیک، باعث بهبود فعالیت فتوکاتالیسی این نانو ذره در محیط

## منابع

- Ahmadi K., Qaderi F., Rahmaninejad S.M., Shidpour R. "Sustainable nanocomposite of PAC/Fe3O4-coated geotextile using plasma treatment technique for phenol adsorption application". *Geoenergy Science and Engineering*, 2024, 238, 212882. <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2024.212882>
- Ahmad, A., et al., "Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater", *RSC advances*, 2015, 5(39), 30801-30818.
- Bulut, Y. and H. Aydın, "A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells", *Desalination*, 2006, 194(1-3), 259-267.
- Cheng, M., et al., "Combined biological removal of methylene blue from aqueous solutions using rice straw and *Phanerochaete chrysosporium*", *Applied microbiology and biotechnology*, 2015, 99(12), 5247-5256.
- Ghassabzadeh, H., et al., "Characterizations of Co (II) and Pb (II) removal process from aqueous solutions using expanded perlite", *Desalination*, 2010, 261(1-2), 73-79.
- Hethnawi, A., et al., "Polyethylenimine-functionalized pyroxene nanoparticles embedded on Diatomite for adsorptive removal of dye from textile wastewater in a fixed-bed column", *Chemical Engineering Journal*, 2017, 320, 389-404.
- Holkar, C.R., et al., "A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches", *Journal of environmental management*, 2016, 182, 351-366.
- Hosseini, S., et al., "Immobilization of TiO2 on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol", *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 74(1-2), 53-62.
- Katheresan, V., J. Kansedo, and S.Y. Lau, "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review", *Journal of environmental chemical engineering*, 2018, 6(4), 4676-4697.
- Khataei B., Qaderi F., Mosavat F. "Photocatalytic treatment and kinetic study of dye wastewater by synthesized ZnO nanoparticles". *Journal of Mining and Environment*, 2024, <https://doi.org/10.22044/jme.2024.14461.2717>
- Malachova, K., et al., "Biodegradation and detoxification potential of rotating biological contactor (RBC) with *Irpex lacteus* for remediation of dye-containing wastewater", *Water research*, 2013, 47(19), 7143-7148.
- Miklos, D.B., et al., "Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment—A critical review", *Water research*, 2018, 139, 118-131.
- Nakata, K., et al., "Photoenergy conversion with TiO2 photocatalysis: New materials and recent applications", *Electrochimica Acta*, 2012, 84, 103-111.
- Nguyen, C.H., C.-C. Fu, and R.-S. Juang, "Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO2 photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways". *Journal of Cleaner Production*, 2018, 202, 413-427.
- Qaderi F., Tamadoni A., Banisheikholeslami A. "Cost estimation for application of ultrasonication–ozonation hybrid process in remediation of PAH-contaminated soil". *Environment, Development and Sustainability*, 2024, 26 (5), 12441-12466. <https://doi.org/10.1007/s10668-023-03828-3>
- Rabieian M., Qaderi F. (2024) Optimizing Hybrid Photocatalytic-ozonation for Offshore Produced Water Treatment, *Journal of Mining and Environment* 15 (1), 239-259. <https://doi.org/10.22044/jme.2023.13081.2376>
- Shayegan, Z., C.-S. Lee, and F. Haghghat, "TiO2 photocatalyst for removal of volatile organic compounds in gas phase—A review", *Chemical Engineering Journal*, 2018, 334, 2408-2439.



Sirirerkratana, K., P. “Kemacheevakul, and S. Chuangchote, Color removal from wastewater by photocatalytic process using titanium dioxide-coated glass, ceramic tile, and stainless steel sheets”, *Journal of Cleaner Production*, 2019, 215, 123-130.

Waranusantigul, P., et al., “Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*)”, *Environmental pollution*, 2003, 125(3), 385-392.

Yuan, S., Z. Li, and Y. Wang, “Effective degradation of methylene blue by a novel electrochemically driven proces”, *Electrochemistry Communications*, 2013, 29, 48-51.

Zhi, S., et al., “A novel system of MnO<sub>2</sub>-mullite-cordierite composite particle with NaClO for Methylene blue decolorization”, *Journal of environmental management*, 2018, 213, 392-399.