

The Investigation of the Catalytic Ozonation Process Using Fe₃O₄@Alg-ZnO Paramagnetic Nanoparticles for the Removal of Acid Orange 7 from Aqueous Solutions

Sanaz Hemmati Farsani

Bachelor student of environmental health engineering, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, Iran.

Hasan Rahmani

* Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, Iran. (Corresponding Author) hs.rahmani@yahoo.com.

Mohammad Miranzadeh

Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, Iran.

Gholamreza Hossein Doost

Department of Environmental Health Engineering, Faculty of Health, Kashan University of Medical Sciences, Kashan, Iran.

Fatemeh Atoof

Department of Epidemiology and Biostatistics, School of Health Kashan University of Medical Sciences, Kashan, Iran.

Korosh Rahmani

Department of Environmental Health Engineering, Mamasani Higher Education Complex for Health, Shiraz University of Medical Sciences, Shiraz, Iran.

Received: 2024/06/24

Accepted: 2024/11/20

Doi:10.22038/jreh.2025.25642

Abstract

Background and Purpose: Acidic dyes, such as Acid Orange 7, pose significant environmental and health risks due to their carcinogenic and mutagenic properties. These pollutants resist biological degradation, remaining persistent in conventional wastewater treatments. This study evaluates the removal of Acid Orange 7 using a combined UV/Alg@Fe₃O₄-ZnO/O₃ process.

Materials and Methods: A 300 mL laboratory-scale reactor was used with a UVA lamp and Fe₃O₄-ZnO nanoparticles synthesized on alginate. Structural characteristics of the nanocomposite were analyzed using XRD, VSM, and FTIR. Catalyst concentration (0.1, 0.2, and 0.5 g/L), pollutant concentration (100, 200, and 300 mg/L), reaction time (20, 40, and 60 minutes), and pH levels (3, 7, and 11) were evaluated for their impact on degradation efficiency.

Results: Optimal removal efficiency of 97% was achieved with 0.2 g/L catalyst concentration, 100 mg/L pollutant concentration, 40 minutes of reaction time, and a neutral pH. Removal efficiency increased with higher catalyst concentrations, longer reaction times, and neutral-to-alkaline pH but decreased with increasing pollutant concentrations.

Conclusion: The UV/Alg@Fe₃O₄-ZnO/O₃ process effectively degrades Acid Orange 7 in aqueous solutions, demonstrating high efficiency and potential for dye wastewater treatment.

Keywords: Acid Orange, Photocatalytic Process, Paramagnetic Nanoparticles

Open Access Policy: This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. To view a copy of this licence, visit <https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

► **Citation:** Hemmati Farsani S, Rahmani H, Miranzadeh M.B, Hossein Doost Gh, Atoof F, Rahmani K. The Investigation of the Catalytic Ozonation Process Using Fe₃O₄@Alg-ZnO Paramagnetic Nanoparticles for the Removal of Acid Orange 7 from Aqueous Solutions. *Iranian Journal of Research in Environmental Health*. Winter 2025; 10(4):54-71.

بررسی کارایی فرآیند ازن‌زنی فتوکاتالیزوری در حضور نانو ذرات پارامغناطیس $Fe_3O_4@Alg-ZnO$ MNP_s در حذف اسید اورانژ ۷ از محیط‌های آبی

ساناز همتی‌فارسانی

دانشجوی کارشناسی مهندسی بهداشت محیط، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، کاشان، ایران.

حسن رحمانی

* گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، کاشان، ایران. (نویسنده مسئول)
HS.Rahmani@yahoo.com

محمدباقر میران‌زاده

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، کاشان، ایران.

غلامرضا حسین‌دوست

گروه مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، کاشان، ایران.

فاطمه عطوف

گروه آمار زیستی و اپیدمیولوژی، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی کاشان، کاشان، ایران.

کوروش رحمانی

گروه مهندسی بهداشت محیط، مجتمع آموزش عالی سلامت ممسنی، دانشگاه علوم پزشکی شیراز، شیراز، ایران.

چکیده

زمینه و هدف: بسیاری از رنگ‌ها دارای اثرات سرطان‌زایی بوده و در بسیاری از موارد باعث بروز جهش‌های ژنتیکی در موجودات زنده می‌گردند. هم‌چنین، ترکیبات رنگی در مقابل فرایندهای تجزیه بیولوژیکی مقاوم می‌باشند و با روش‌های متداول قابل حذف نیستند. روش‌های مختلفی برای کاهش ورود فاضلاب‌های رنگی به آب‌های سطحی استفاده می‌شود. هدف از این تحقیق حذف اسید اورانژ ۷ از محیط‌های آبی با استفاده از فرایند تلفیقی $UV/Alg@Fe_3O_4-ZnO/O_3$ می‌باشد.

مواد و روش‌ها: این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. برای انجام آزمایش‌ها از یک راکتور به حجم ۳۰۰ میلی‌لیتر، لامپ UVA و نانوذرات اکسیدروی (ZnO) ترکیب‌شده با اکسید آهن (Fe_3O_4) بر پایه‌ی آلژینات استفاده شد. برای بررسی ویژگی‌های ساختاری این نانوکامپوزیت از آنالیزهای XRD, VSM, FTIR استفاده گردید. تاثیر پارامترهای غلظت اولیه کاتالیزور (۰/۱۵، ۰/۲، ۰/۱ گرم در لیتر)، غلظت اولیه آلاینده (۳۰۰، ۲۰۰، ۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، زمان تماس (۶۰، ۴۰، ۲۰ دقیقه) و pH (۱۱، ۷، ۳) بر مقدار تجزیه اسید اورانژ ۷ بررسی شد.

یافته‌ها: در این مطالعه، بازده حذف اسید اورانژ ۷ در شرایط بهینه‌ی غلظت کاتالیست ۰/۲ گرم در لیتر، غلظت اولیه اسید اورانژ ۷ (۱۰۰ میلی‌گرم در لیتر)، زمان تماس ۴۰ دقیقه و pH=۷ به میزان ۹۷ درصد حاصل گردید. نتایج مشخص کرد که پارامترهای زمان تماس و غلظت اولیه کاتالیزور و pH با بازده حذف اسید اورانژ ۷ رابطه مستقیم و پارامتر غلظت اولیه آلاینده رابطه عکس دارد.

نتیجه‌گیری: تجزیه فتوکاتالیستی اسید اورانژ ۷ به‌وسیله‌ی فرآیند تلفیقی $UV/Alg@Fe_3O_4-ZnO/O_3$ یک روش مؤثر در حذف این آلاینده از محلول‌های آبی می‌باشد.

کلیدواژه‌ها: اسید اورانژ، فرایند فتوکاتالیزوری، نانوذرات پارامغناطیس

◀ **استناد:** همتی‌فارسانی س، رحمانی ح، میران‌زاده م.ب، حسین‌دوست غ، عطوف ف، رحمانی ک. بررسی کارایی فرآیند ازن‌زنی فتوکاتالیزوری در حضور نانو ذرات پارامغناطیس $Fe_3O_4@Alg-ZnO$ MNP_s در حذف اسید اورانژ ۷ از محیط‌های آبی. فصلنامه‌ی پژوهش در بهداشت محیط. زمستان ۱۴۰۳؛ ۱۰(۴): ۵۴-۷۱.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۴/۰۴

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۸/۳۰

نوع مقاله: پژوهشی

مقدمه

پساب‌های صنعتی معمولاً، یکی از عمده‌ترین صنایع آلاینده محیط زیست به‌شمار می‌روند. صنایع نساجی یکی از عمده‌ترین صنایع پایه هر کشور محسوب می‌شود و معمولاً مشخصه‌ی اصلی پساب این نوع صنایع، رنگی بودن آن‌ها می‌باشد، که به‌دلیل استفاده از مواد رنگی در این گونه صنایع می‌باشد (۱). تماس با پساب فاضلاب‌های رنگی باعث بروز بیماری‌های قلبی، حالت تهوع، یرقان و نکروز بافت‌ها خواهد شد (۲). بسیاری از این رنگ‌ها در مقابل فرایندهای تجزیه‌ی بیولوژیکی مقاوم می‌باشند. وجود رنگ در این‌گونه فاضلاب‌ها باعث می‌شود تا از نفوذ نور خورشید به داخل آب جلوگیری شده و باعث کاهش سرعت فرآیندهای فتوسنتتیک در آب‌های سطحی شود. بسیاری از این رنگ‌ها دارای اثرات سرطان‌زایی بوده و در بسیاری از موارد مولد بروز جهش‌های ژنتیکی در موجودات زنده می‌گردند (۳-۵). به منظور حفظ سلامت انسان و محیط زیست، بهره‌گیری از روش‌های ارزان‌قیمت و اقتصادی در حذف رنگ از فاضلاب‌های نساجی و کارخانه‌های تولید رنگ به‌عنوان یک نیاز ضروری در کشورهای در حال توسعه مطرح می‌باشد. روش‌های مختلفی به‌منظور کاهش ورود فاضلاب‌های رنگی به آب‌های سطحی مورد آزمایش و بررسی قرار گرفته است (۶-۸). تولید رادیکال هیدروکسیل که توانایی اکسایش بالایی در تخریب ترکیبات آلی دارد، از خصوصیات اصلی این فرآیندها می‌باشد (۹). ازن یکی از قوی‌ترین عوامل اکسنده است که در سیستم‌های تصفیه‌ی فاضلاب به‌عنوان عامل ضدعفونی‌کننده و زلال‌ساز استفاده می‌شود (۱۰). آلاینده‌های آلی تحت واکنش‌های اکسیداسیون مستقیم با مولکول‌های ازن یا تحت واکنش غیرمستقیم در حضور رادیکال‌های هیدروکسیل تولیدشده ناشی از تجزیه ازن در شرایط قلیایی تولید شده‌اند، اکسید می‌شود (۱۱). مولکول‌های ازن به صورت انتخابی با ترکیبات حاوی باندهای $C=C$ ، گروه‌های عاملی خاص از قبیل OH ، CH_3 ، OCH_3 آنیون‌هایی از قبیل O ، P ، N و S واکنش می‌دهد (۱۲). با این حال اکسیداسیون با رادیکال هیدروکسیل غیرانتخابی است. واکنش مستقیم با ازن معمولاً

در شرایط اسیدی و در حضور رادیکال اسکاونجرهایی (گیرنده‌های الکترونی) رخ می‌دهد که واکنش‌های اصلی مسئول تجزیه ازن را محدود می‌کند. در شرایط قلیایی، یا در حضور مواد محلولی که موجب واکنش‌های اصلی مربوط به تولید رادیکال هیدروکسیل می‌شوند، واکنش‌های غیرمستقیم به‌دلیل سرعت بسیار بالاتر و خاصیت غیرانتخابی رادیکال‌های هیدروکسیل ($M-1s-1109$) ترجیح داده می‌شوند (۱۳). مولکول ازن ساختارهای با دانسیته الکترونی بالا چون باندهای $C=C$ ، سیستم‌های آروماتیک فعال و آمین‌های غیرپروتونی را هدف قرار می‌دهد (۱۴). به‌دلیل طبیعت الکتروفیلیک این ترکیبات، ازن معمولاً از طریق جانشینی (substitution) الکتروفیلیک یا 1,3-dipolar cycloaddition با حلقه‌های آروماتیک واکنش می‌دهد که انتظار می‌رود که مکانیسم واکنشی مشابهی نیز رنگ اسید اورانژ ۷ رخ دهد (۱۵، ۱۶). ازن‌زنی تنها برای دستیابی به درجات بالای معدنی‌سازی کافی نیست (۱۷). از جمله مشکلات ازن‌زنی، حلالیت پایین و پایداری اندک در آب، سینتیک واکنش و انتقال جرم اندک و در نتیجه راندمان پایین می‌باشد که هزینه بالای تولید ازن و راندمان پایین برای بعضی آلاینده‌ها استفاده از آن را غیراقتصادی می‌نماید (۱۸، ۱۹). در چند دهه‌ی اخیر ازن‌زنی فتوکاتالیزوری به خاطر مصرف به صرفه ازن، توانایی احیای کاتالیزور و امکان جداسازی آن از محیط‌های آبی در کاستن آلودگی‌های ثانویه و همچنین اقتصادی بودن آن به‌عنوان روش مناسبی به‌منظور تصفیه فاضلاب شناسایی شده است (۲۰). مکانیسم اکسیداسیون پیشرفته با فناوری فتوکاتالیزوری، تابش اشعه فرابنفش به ماده‌ی نیمه‌رسانا و به دنبال آن برانگیختگی الکترون از نوار ظرفیت به نوار رسانایی می‌باشد (۲۱، ۲۲). فواید فرایند فتوکاتالیستی شامل بهره‌وری بالا، سازگاری با محیط‌زیست، تخریب دامنه‌ی گسترده‌ای از آلاینده‌ها در محیط‌های آبی و تبدیل این آلاینده‌ها به مواد بی‌خطر می‌باشد. در مقابل، هزینه‌ی بالای مواد شیمیایی و انرژی مصرف‌شده توسط لامپ UV مورد توجه است که البته از نور خورشید می‌توان به‌جای لامپ UV استفاده کرد. در فرایند فتوکاتالیزوری از یک نیمه‌رسانا به‌عنوان کاتالیست و برای برانگیختگی الکترون‌های

اکسید آهن ترکیبی با کاتالیزور، روش مطلوبی جهت تخریب آلاینده‌ها می‌باشد. مگنتیت (Fe_3O_4) شکل متداول اکسید آهن مغناطیسی است که به دلیل نسبت سطح به وزن بالا، چگالی بالای محل‌های واکنش، پایداری شیمیایی، عدم تشکیل محصولات چندحلقه‌ای، کاهش ترکیب مجدد الکترون‌ها و حفرات تولیدشده، جلوگیری از فرار احتمالی کاتالیست و اکسیداسیون سریع آلاینده‌ها، باعث افزایش راندمان فعالیت فتوکاتالیزوری می‌شود (۲۳، ۳۰). فرناندز و همکاران (۲۰۱۹) برای حذف آنتی‌بیوتیک‌ها، عملکرد فتوکاتالیستی نانوکامپوزیت Fe_3O_4/ZnO را در یک رآکتور دسته‌ای پیوسته مغناطیسی جدید مورد بررسی قرار دادند. نتایج، اثر هم‌افزایی Fe موجود در نانوکامپوزیت را نشان داد که به اکسیداسیون آنتی‌بیوتیک‌ها توسط فوتوفنتون به‌عنوان یک واکنش ثانویه کمک کرد. افزایش کارایی فوتونی Fe_3O_4/ZnO در سیستم، سهولت جداسازی مغناطیسی و قابلیت استفاده مجدد کاتالیزور، نشان‌دهنده‌ی مطلوب بودن فرایند در حذف آنتی‌بیوتیک‌ها است (۳۱).

ساوویکرها و همکاران (۲۰۲۰) افزایش عملکرد سوپرپارامغناطیسی فتوکاتالیست نانوهیبرید جدید $g-C_3N_4/NiO/ZnO/Fe_3O_4$ را برای حذف داروی اسومپرازول مورد بررسی قرار دادند. این فتوکاتالیزور ۹۵/۰۵٪ آلاینده را در مدت ۷۰ دقیقه تخریب کرد. این نانوفتوکاتالیست هیبریدی که در ناحیه نور مرئی طیف الکترومغناطیسی، فعال است، توانایی فروپاشی آلاینده‌های آلی، نوظهور و غیرزیست تخریب‌پذیر موجود در آب را دارا می‌باشد و هم‌چنین از نظر مغناطیسی قابل بازیابی است (۳۲).

برای افزایش تثبیت کاتالیزورها به‌منظور بهبود کارایی، از مواد مختلفی استفاده می‌شود. آلژینات‌سدیم با فرمول شیمیایی $(C_6H_7O_6Na)_n$ ، بیوپلیمری طبیعی است که از نوعی جلبک قهوه‌ای دریایی استخراج می‌شود. این ماده به دلیل ویژگی‌های دسترسی بالا، سازگاری با مولکول‌های هیدروفوبیک، غیرسمی بودن، قدرت چسبندگی و ویژگی‌های مکانیکی مناسب، برای ایجاد بستر مورد نیاز جهت جلوگیری

کاتالیست از UV استفاده می‌شود. الکترون‌های برانگیخته‌شده در اثر واکنش‌های مختلف، تولید رادیکال هیدروکسیل می‌کنند. وضعیت شیمیایی نیمه‌رسانای مورد نظر بعد از هر واکنش همانند حالت اولیه خود می‌باشد (۲۵-۲۳). یکی از نیمه‌رساناهای تجزیه‌کننده آلاینده‌های آبی اکسیدروی است. شکاف انرژی اکسیدروی $3/2$ الکتروولت است. ویژگی شکاف انرژی باعث جذب طیف وسیعی از دامنه UV به‌وسیله‌ی نانوذره می‌شود. نانوذرات اکسیدروی ارزان، غیرسمی، پایدار، حساسیت نوری بالا، دارای توانایی جذب پرتوی الکترومغناطیس در محدوده‌ی طول موج بالا و نزدیک نور مرئی و تحریک‌پذیری تحت تابش نور خورشید در طول موج ۲۰۰ تا ۴۰۰ نانومتر می‌باشد (۲۶، ۲۷). نانوذرات اکسیدروی تمایل به تجمع دارند، این ویژگی آن‌ها می‌تواند منجر به کاهش سطح تماس شود و باعث مشکل شدن جداسازی آن‌ها از محیط شود. بررسی‌ها نشان می‌دهند که استفاده از نانوذرات به شکل ترکیب آن‌ها با مواد اکسیدکننده، باعث افزایش کارایی آن‌ها می‌شود. فیروزه و همکاران (۱۳۹۹) تجزیه سیپروفلوکساسین را با استفاده از روش $ZnO/Oxone/ultrasound$ از محلول آبی مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با کاهش pH، کاهش غلظت اولیه آلاینده و افزایش دوز نانوذره تا نقطه‌ی اپتیمم، راندمان حذف افزایش می‌یابد $98/3$ درصد حذف آنتی‌بیوتیک با $pH=3$ ، غلظت ۱ میلی‌گرم در لیتر ZnO و غلظت آلاینده ۱ میلی‌گرم بر لیتر به‌دست آمد (۲۸). چاوشان و همکاران (۱۳۹۸) تخریب فتوکاتالیستی پنی‌سیلین G را از فاضلاب شبیه‌سازی شده با استفاده از فرایند UV/ZnO مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که با کاهش pH، کاهش غلظت اولیه آلاینده، افزایش زمان تماس، و افزایش دوز نانوذره تا نقطه‌ی اپتیمم، راندمان حذف افزایش می‌یابد. $74/65$ درصد حذف در شرایط بهینه غلظت آلاینده ۱۰ میلی‌گرم در لیتر، $pH=5$ ، مقدار ۰/۱ گرم در لیتر ZnO و زمان تماس ۱۸۰ دقیقه به‌دست آمد. هم‌چنین جنبشی تخریب از مدل جنبشی شبه درجه یک پیروی می‌کرد (۲۹).

(۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ میلی‌گرم در لیتر) رقیق‌سازی شد. لامپ جیوه‌ای کم‌فشار UVa (۴w) به‌صورت عمودی در محفظه راکتور از جنس کوارتز و به حجم ۳۰۰ میلی‌لیتر قرار گرفت. محلول اسیداورانژ ۷ به همراه کاتالیزور @Alg-Zno_۳ Fe_۳O_۴ در راکتور و تحت تابش فرابنفش قرار گرفت. محلول هم‌چنین در تماس با غلظت ثابت ازن ۰/۲ گرم بر ساعت با استفاده از دستگاه ازن ژنراتور قرار داده

شد. نمونه‌های تولیدشده از محلول استوک با غلظت‌های تعیین‌شده را درون بشر ریخته و pH محلول مورد نظر با استفاده از (۰/۰۱ N) H₂SO₄ و NaOH و هم‌چنین دستگاه pH متر موجود در آزمایشگاه در دمای اتاق و در محدوده‌ی ۳، ۷، ۱۱ تنظیم شد. سپس نمونه‌ها به‌ترتیب در راکتور ریخته شدند و دزهای معینی از کاتالیزور (۰/۲، ۰/۱۵، ۰/۱ گرم در لیتر) به راکتور اضافه و محتویات در تماس با لامپ UVa (۴ وات) و ازن (غلظت ثابت ۰/۲ گرم بر ساعت) قرار گرفتند. زمان‌های واکنش ۲۰، ۴۰، ۶۰ دقیقه در نظر گرفته شد. پس از انجام آزمایش‌ها، نانوذرات Fe_۳O_۴ توسط فیلتر سرسرنگی از محلول جدا شدند و نمونه‌ها برای تعیین بازده حذف اسیداورانژ ۷ توسط دستگاه اسپکتروفتومتر ارزیابی شدند.

روش آنالیز

به‌منظور تعیین بازده حذف اسیداورانژ ۷، جذب نمونه‌ها پس از آماده‌سازی، به‌وسیله‌ی دستگاه UV-Vis اسپکتروفتومتر مجهز به سل کوارتز (مدل PD/uv303، Apel)، با طول موج ۴۹۷ نانومتر اندازه‌گیری شد. بازده حذف اسیداورانژ ۷ مطابق رابطه ۱ محاسبه شد که در آن R درصد حذف اسیداورانژ ۷ (٪)، C₀ غلظت اولیه (میلی‌گرم در لیتر) و C_e غلظت ثانویه (میلی‌گرم در لیتر) است.

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{رابطه (۱)}$$

از فرار نانوذرات استفاده می‌شود (۳۳). فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری هتروژنیکی در واقع یک روش جدیدی از AOP می‌باشد که با افزودن کاتالیست مدت زمان واکنش کاهش یافته، معدنی‌سازی موثر و در نهایت هزینه‌ها کاهش می‌یابد (۳۴). پایین‌بودن هزینه‌ها، پایداری و راندمان بالا از امتیازات مهم این فرآیند محسوب می‌شود (۳۵، ۳۶). هدف از انجام مطالعه‌ی حاضر سنجش کارایی حذف اسیداورانژ ۷ طی فرایند فتوکاتالیستی UV/ Fe_۳O_۴@ Alg _ZnO/O_۳ از نمونه‌های آبی است.

روش کار

مواد مورد استفاده

رنگ اسیداورانژ مورد نیاز از شرکت الوان ثابت همدان تهیه شد. آلژینات‌سدیم و Fe_۳O_۴ از شرکت مرک آلمان خریداری شدند. هم‌چنین اکسیدروی از شرکت مهرگان شیمی ایران تهیه شد. برای تنظیم pH از (۰/۰۱ N) H₂SO_۴ و NaOH موجود در آزمایشگاه استفاده شد.

آماده‌سازی و تعیین مشخصات کاتالیست

برای تهیه‌ی جاذب ۱ گرم از نانوذرات Fe_۳O_۴ در ۱۰۰ mL محلول ۲/۵ گرم در لیتر آلژینات‌سدیم حل شد و مخلوط حاصل به‌مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک قرار داده شد، سپس ۰/۵ گرم در لیتر از اکسیدروی به مخلوط اضافه و مجدداً به‌مدت ۳۰ دقیقه تحت امواج اولتراسونیک قرار گرفت (۳۷). در انتها محصول تولیدی سه مرتبه با آب دیونیزه شستشو داده شد و دوباره در ۱۰۰ میلی‌لیتر آب دیونیزه‌شده پراکنده شد. مورفولوژی و ویژگی‌های ساختاری کاتالیزور تولیدشده از قبیل VSM، XRD و FTIR نیز مورد بررسی قرار گرفت.

روش آزمایش

آزمایش‌های فتوکاتالیزوری در سیستم بیج راکتور و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. برای انجام آزمایشات در ابتدا یک محلول استوک اسیداورانژ ۷ به حجم یک لیتر (۱۰۰۰ ppm) تهیه شد. از محلول استوک، سایر غلظت‌ها

در مطالعه‌ی حاضر، برای اندازه نمونه و تعداد آزمایش‌ها برای نمونه‌ها از روش RSM و طراحی Box-behenken استفاده شد. با در نظر گرفتن ۴ عامل (pH، زمان تماس، دوز آلاینده و دوز کاتالیزور) و ۳ سطح برای هر عامل و تعداد ۱

تکرار برای هر آزمایش، ۲۷ ران توسط نرم‌افزار-Design Expert به صورت جدول ۱ به دست آمد.

جدول ۱. ویژگی‌های توصیفی و سطوح متغیرهای مستقل اندازه‌گیری شده

Factor	Name	Units	Type	SubType	Minimum	Maximum	Coded Low	Coded High	Mean	Std. Dev.
A	pH	-	Numeric	Continuous	۳/۰۰	۱۱/۰۰	-۱ ↔ ۳/۰۰	+۱ ↔ ۱۱/۰۰	۷/۰۰	۲/۷۲
B	Time	min	Numeric	Continuous	۲۰/۰۰	۶۰/۰۰	-۱ ↔ ۲۰/۰۰	+۱ ↔ ۶۰/۰۰	۴۰/۰۰	۱۳/۵۹
C	Acid orange 7	ppm	Numeric	Continuous	۱۰۰/۰۰	۳۰۰/۰۰	-۱ ↔ ۱۰۰/۰۰	+۱ ↔ ۳۰۰/۰۰	۲۰۰/۰۰	۶۷/۹۴
D	Cata	g/L	Numeric	Continuous	۰/۱۰۰۰	۰/۲۰۰۰	-۱ ↔ ۰/۱۰	+۱ ↔ ۰/۲۰	۰/۱۵۰۰	۰/۰۳۴۰

یافته‌ها

مشخصه‌یابی $Fe_3O_4@Alg-ZnO$

XRD

نتایج آزمون XRD نشان داد که اکسید روی دارای ساختار کریستالی و از نوع کریستال Hexagonal و اکسید آهن از نوع مگنتیک بوده و نوع کریستال آن Rhombohedral است. شدت پیک‌ها نشان می‌دهد که داپت شدن با آهن و قرارگیری آن به جای Zn، تا حدودی ساختار کریستالی را تخریب می‌کند. همانطور که در شکل (۱ الف) مشاهده می‌شود الگوی XRD برای نمونه‌ی اکسیدروی شماره (۰۱-۰۸۰-۰۰۷۵) و اکسید آهن شماره (۰۱-۰۸۷-۱۱۶۵) با کارت استاندارد آنها مطابقت دارد و پیک اضافه‌ای مشاهده نمی‌شود، که نشان دهنده‌ی خالص بودن ZnO است. قله‌های پراش، ساختار سنتز شده $Alg-Zno@Fe_3O_4$ را تأیید می‌کنند (۳۸).

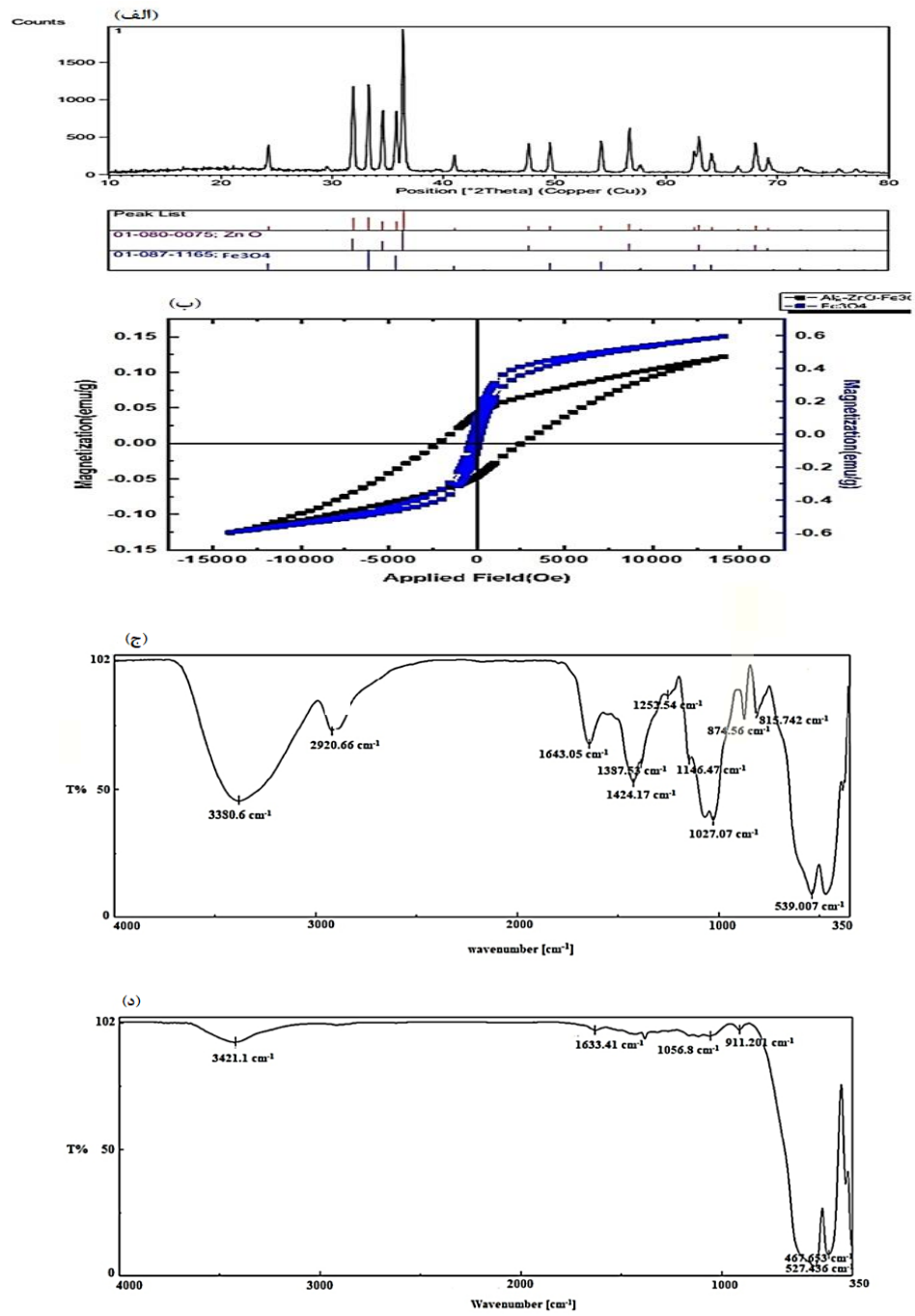
VSM

شکل (۱ ب) نمودار حاصل از آنالیز VSM را نشان می‌دهد. نمودار نشان داد که خاصیت مغناطیسی ($7/66 \text{ emu/g}$) $Fe_3O_4 @ Alg-Zno$ ، در مقایسه با نانو ذرات Fe_3O_4 ($9/68 \text{ emu/g}$) با کاهش ناچیز مواجه شده است (۳۹).

FT-IR

نتایج حاصل از آنالیز FT-IR در شکل (۱ پ) مربوط به طیف $Fe_3O_4 @ Alg-Zno$ و شکل (1d) مربوط به طیف

Fe_3O_4 آورده شده است. در بررسی شکل (۱ ج)، پیک $cm^{-1} 2280/06$ ، ارتعاشات کششی O-H را نشان می‌دهد. نوار تشکیل شده در پیک $cm^{-1} 2920/66$ نیز مربوط به ارتعاشات کششی C-H می‌باشد که نشان دهنده‌ی زنجیره کربنی در مولکول Alg استفاده شده در سنتز نانوکاتالیست است. طبق گفته والدرون، فریت‌ها را می‌توان به عنوان کریستال‌هایی با پیوندهای مداوم در نظر گرفت. یعنی اتم‌ها با یک نیروی برابر (نیروی یونی، کووالانسی یا نیروی واندروالسی) به هم پیوند می‌خورند. پیک $cm^{-1} 1643/05$ می‌تواند مربوط به ارتعاشات کششی COOH- یا C=O، یا به دلیل پیوند H-O-H ناشی از مولکول‌های آب جذب شده سطحی باشد که نشان دهنده‌ی تمایل سطح نانوذرات اکسید آهن به گروه هیدروکسیل و در نهایت وابستگی بین Fe_2O_3 هسته و ZnO پوسته است. پیک‌های $cm^{-1} 1387/53$ ناشی از C=O یا O-H، $cm^{-1} 1424/17$ ناشی از COOH- یا C=O، $cm^{-1} 1252/54$ مربوط به C-O، $cm^{-1} 1027/87$ ، $cm^{-1} 1146/47$ به دلیل وجود O-H، $cm^{-1} 874/56$ ناشی از C-O و O-H می‌باشد. پیک‌های $cm^{-1} 815/742$ ، $Zn-C$ ناشی از پیوند $Zn-C$ ، $cm^{-1} 529/007$ مربوط به $Zn-OH$ یا ZnO ناشی از پیوند ZnO و آلزینات می‌باشد. همچنین پیک $cm^{-1} 529/007$ ارتعاشات کششی مربوط به پیوند Fe-O ناشی از Fe_3O_4 را نشان می‌دهد (۴۰).



شکل ۱. تعیین مشخصات کاتالیست: الف) XRD، ب) VSM، ج) Fe₃O₄@ Alg-ZnO و د) FTIR- Fe₃O₄

مدل و آنالیز آماری

پاسخ‌های به‌دست‌آمده از هر آزمایش در جدول ۲ نشان داده شده است.

جدول ۲. اندازه‌گیری درصد حذف اسیداورانژ ۷ در ۲۷ ران آزمایش توسط دستگاه اسپکتروفتومتری (بازده حذف اسید اورانژ ۷)

ران	A:pH	B:Time(min)	C(ppm):اسیداورانژ ۷	D(g/l):کاتالیست	راندمان R1(%)
۱	۷	۴۰	۳۰۰	۰/۲	۳۵
۲	۱۱	۲۰	۲۰۰	۰/۱۵	۳۱
۳	۷	۴۰	۳۰۰	۰/۱	۳۳
۴	۳	۶۰	۲۰۰	۰/۱۵	۷۷
۵	۷	۴۰	۲۰۰	۰/۱۵	۵۰
۶	۷	۶۰	۱۰۰	۰/۱۵	۸۹
۷	۳	۲۰	۲۰۰	۰/۱۵	۱۰
۸	۳	۴۰	۲۰۰	۰/۲	۷۰
۹	۷	۴۰	۲۰۰	۰/۱۵	۵۹
۱۰	۷	۶۰	۳۰۰	۰/۱۵	۶۹
۱۱	۷	۲۰	۳۰۰	۰/۱۵	۳
۱۲	۷	۴۰	۱۰۰	۰/۱	۷۲
۱۳	۳	۴۰	۲۰۰	۰/۱	۴۶
۱۴	۱۱	۴۰	۱۰۰	۰/۱۵	۸۴
۱۵	۱۱	۴۰	۲۰۰	۰/۱	۶۶
۱۶	۷	۲۰	۱۰۰	۰/۱۵	۳۸
۱۷	۷	۴۰	۲۰۰	۰/۱۵	۵۲
۱۸	۷	۶۰	۲۰۰	۰/۲	۸۸
۱۹	۷	۲۰	۲۰۰	۰/۱	۲۵
۲۰	۱۱	۴۰	۲۰۰	۰/۲	۷۷
۲۱	۱۱	۴۰	۳۰۰	۰/۱۵	۴۵
۲۲	۱۱	۶۰	۲۰۰	۰/۱۵	۹۰
۲۳	۷	۶۰	۲۰۰	۰/۱	۶۶
۲۴	۷	۴۰	۱۰۰	۰/۲	۹۷
۲۵	۷	۲۰	۲۰۰	۰/۲	۱۹/۵
۲۶	۳	۴۰	۱۰۰	۰/۱۵	۸۶
۲۷	۳	۴۰	۳۰۰	۰/۱۵	۳۵

خطی، درجه دوم و سوم، یک الگو بر طبق مقدار R^2 پیشنهاد شد (جدول ۳). بر طبق یافته‌های مربوط به برازش الگوها، مدل درجه دوم، بالاترین R^2 و Predicted R^2 را دارد.

پیش از تعیین مدل، وجوب هر نوع تبدیل "Transformation" در مقایسه متغیرهای مستقل با نمودار Box-Tax بررسی شد. بر طبق نتایج حاصل نیازی به تبدیل مقادیر نیست. سپس، از بین الگوهای مختلف

جدول ۳. شاخص‌های برازش انواع مدل‌ها

Source	Sequential -value	Lack of Fit p-value	Adjusted R ²	Predicted R ²	
Linear	<0/0001	0/2128	0/8773	0/8379	
2FI	0/5264	0/2008	0/8734	0/7466	
Quadratic	0/0108	0/3664	0/9390	0/8465	Suggested
Cubic	0/0954	0/7979	0/9800	0/9050	Aliased

برازش مدل

برازش مدل بر اساس پارامترهای جدول ۴ بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که مدل از برازش مقبولی برخوردار بوده است. مقدار بالای R^2 (0/9719) نشان می‌دهد که مدل از ارزش مناسبی برخوردار است، همبستگی مطلوبی بین نتایج تجربی وجود دارد. نزدیکی مقدار Adjusted R^2 (0/9390) به مقدار R^2 (0/9719) نشانگر آن است که مدل از معناداری بالایی برخوردار است. اختلاف مقدار predicted R^2 (0/8465) و مقدار Adjusted R-squared (0/9390)، کمتر از 0/2 است

که این اختلاف، مناسب و معنی‌دار است. مقدار ضریب واریانس (CV) (0/1166) نشان‌دهنده‌ی پایایی آزمایشات و تکرارپذیر بودن مدل است. مقدار adequate precision (20/4853) نسبت سیگنال به نویز را اندازه‌گیری می‌کند و در محدوده‌ی قابل قبول (4 و بالاتر) می‌باشد و نشان‌دهنده‌ی این است که مدل دقت بالایی دارد. مقدار کم انحراف معیار نیز (Std. Dev.) (6/53) نشان‌دهنده‌ی این است که مدل انتخابی برای داده‌های تجربی مناسب می‌باشد.

جدول ۴. جزئیات شاخص‌های برازش مدل انتخاب شده

Std. Dev.	6/53	R ²	0/9719
Mean	56/02	Adjusted R ²	0/9390
C.V. %	11/66	Predicted R ²	0/8465
-	-	Adeq Precision	20/4853

متغیرهای وابسته بر بازده حذف اسیداورانژ ۷ اثرات معنی‌داری دارند. P-value بالاتر از 0/1 معنی‌دار نمی‌باشد، در نتیجه P-value با مقدار کمتر از 0/0001 نشان می‌دهد مدل از نظر آماری معنی‌دار است. F-value با مقدار 29/60 بر معنی‌دار بودن مدل برای حذف اسیداورانژ ۷ تاکید می‌کند.

آنالیز واریانس (ANOVA) و مطلوب بودن مدل رگرسیون

از آنالیز ANOVA (جدول ۵) برای تجزیه و تحلیل آماری استفاده شد. این اندازه‌ها توسط نرم‌افزار Design-Expert برای مدل رگرسیون خطی به دست آمد و به منظور بهبود بخشیدن حذف اسیداورانژ ۷ به کار رفته است. نتایج حاصل نشان داد که مدل انتخابی برای فرایند فتوکاتالیزوری معنی‌دار و

جدول ۵. ANOVA برای مدل خطی

Source	Sum of Squares	Mean Square	F-value	p-value	
Model	۱۷۶۸۵/۰۹	۱۲۶۳/۲۲	۲۹/۶۰	<۰/۰۰۰۱	significant
A-pH	۳۹۶/۷۵	۳۹۶/۷۵	۹/۳۰	۰/۰۱۰۱	
B-Time	۱۰۳۵۴/۶۹	۱۰۳۵۴/۶۹	۲۴۲/۶۲	<۰/۰۰۰۱	
C-Acid Orange7	۵۰۴۳/۰۰	۵۰۴۳/۰۰	۱۱۸/۱۶	<۰/۰۰۰۱	
D-Cata	۵۱۳/۵۲	۵۱۳/۵۲	۱۲/۰۳	۰/۰۰۴۶	
Residual	۵۱۲/۱۵	۴۲/۶۸			
Lack of Fit	۴۶۷/۴۸	۴۶/۷۵	۲/۰۹	۰/۳۶۶۴	not significant
Pure Error	۴۴/۶۷	۲۲/۳۳			
Cor Total	۱۸۱۹۷/۲۴				

داشته باشند. رفتار سیستم مطابق معادله ۲ قابل توضیح است. با توجه به ضریب هر فاکتور، تاثیر نسبی آن فاکتور در میزان حذف قابل پیش‌بینی است.

پاسخ (R_1) و هم‌چنین متغیرهای مستقل (A, B, C و D) می‌توانند با یک مدل رگرسیون مرتبه دوم طبق معادله ۲ ارتباط

$$R_1 = 53/67 + 5/75A + 29/38B - 2/50C + 6/54D - 2/00AB + 2/00AC - 2/25AD + 2/75BC + 6/88BD - 5/75CD + 6/48A^2 - 7/46B^2 + 2/60C^2 + 3/67D^2 \quad \text{رابطه (۲)}$$

با حذف ضرایب بی‌معنی رابطه‌ی ۲ را به صورت رابطه‌ی ۳ بازنویسی شد.

با توجه به نتایج حاصل از آنالیز ANOVA و بررسی p-value ، اهمیت فاکتورها و ضرایب معادله‌ی ۲ مورد بازمی‌نویسی قرار گرفت و

$$R_1 \text{ (بازده حذف اسیداورانژ ۷)} = 53/67 + 5/75A + 29/38B - 2/50C + 6/54D \quad \text{رابطه (۳)}$$

ران‌های مختلف کافی بودن مدل برای حذف اسیداورانژ ۷ توسط فرآیند UV/ Fe₃O₄@ Alg _ZnO/O₃ را نشان داد.

تاثیر غلظت اولیه آلاینده در بازده حذف

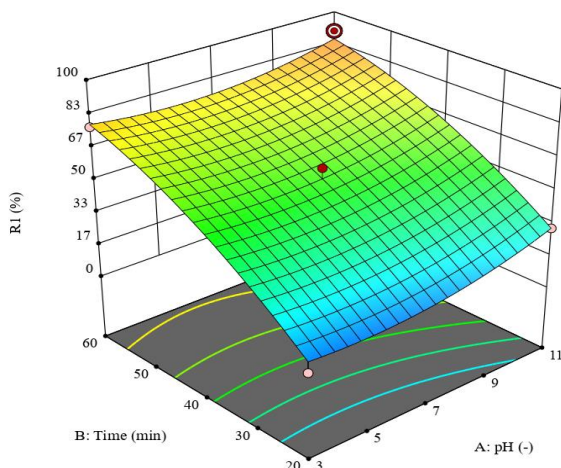
یکی از عوامل تاثیرگذار بر کارآمد بودن فرایند تخریب آلاینده، غلظت اولیه آن می‌باشد. در غلظت‌های متفاوت، نیاز به رادیکال‌های فعال تولیدی و زمان مورد نیاز برای تولید رادیکال‌ها متفاوت است. در این مطالعه، تخریب آلاینده اسیداورانژ ۷ در سه دز ۱۰۰، ۲۰۰، ۳۰۰ میلی‌گرم بر لیتر

در معادله ۳، R_1 درصد حذف اسیداورانژ ۷ است و A, B, C و D به ترتیب متغیرهای pH، زمان، غلظت اسیداورانژ ۷ و غلظت کاتالیزور می‌باشند. نتایج تجزیه و تحلیل مقادیر واقعی و پیش‌بینی شده نشان داد که بین نتایج آزمایشات و مقادیر پیش‌بینی شده توسط مدل آماری همبستگی مطلوبی وجود دارد که موفقیت مدل را نشان می‌دهد. نمودار توزیع اختلاف مقدار پیش‌بینی شده توسط مدل درجه ۱ با مقدار واقعی را بر اساس

شکل ۳. نمای سه بعدی از راندمان حذف اسید اورانژ ۷ با تغییرات کاتالیست و زمان

تأثیر pH در بازده حذف

pH محلول با اثر بر خصوصیات بار سطحی کاتالیزور، آلاینده، گروه‌های عاملی، سایت‌های فعال، حلالیت شیمیایی و برهم‌کنش‌های الکترواستاتیکی می‌تواند بر مقدار فعالیت فتوکاتالیزوری اثرگذار باشد. در این مطالعه، تخریب اسید اورانژ ۷ با فرایند UV/ Fe₃O₄@ Alg _ ZnO/O₃ در pH های ۳، ۷، ۱۱ مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۴ نمودار سه بعدی سطح پاسخ بر اساس متغیرهای pH و زمان تماس را نشان می‌دهد که با افزایش pH میزان حذف افزایش یافته است.

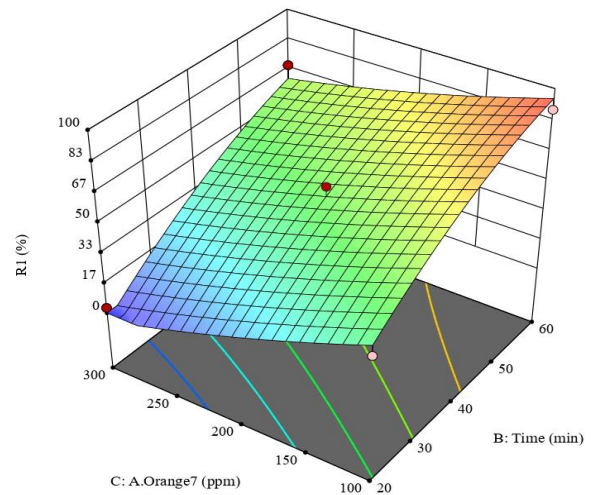


شکل ۴. نمای سه بعدی از راندمان حذف اسید اورانژ ۷ با تغییرات pH و زمان

تأثیر زمان تماس در بازده حذف

زمان تماس یکی از متغیرهای مهم جهت طراحی و انجام یک فرایند اکسیداسیون به شمار می‌آید. برای ارزیابی اثر زمان واکنش بر بازده فرایند فتوکاتالیستی UV/ Fe₃O₄@ Alg _ ZnO/O₃ تخریب رنگ اسید اورانژ ۷ در زمان‌های ۲۰، ۴۰، ۶۰ دقیقه مورد

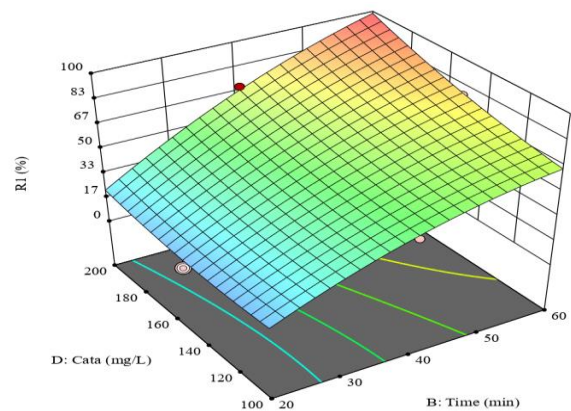
مورد بررسی قرار گرفته است. با افزایش غلظت آلاینده، راندمان حذف کاهش یافت (شکل ۲).



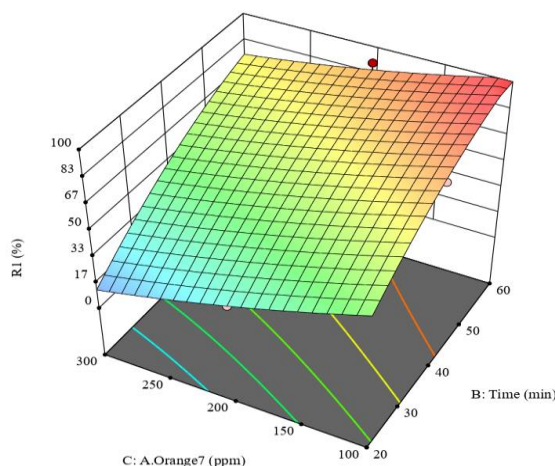
شکل ۲. نمای سه بعدی از راندمان حذف اسید اورانژ ۷ با تغییرات غلظت اولیه و زمان

تأثیر غلظت کاتالیزور در بازده حذف

به‌منظور بررسی تأثیر غلظت اولیه کاتالیزور بر کارآمد بودن فرایند UV/ Fe₃O₄@ Alg _ ZnO/O₃ ، روند اکسیداسیون با غلظت‌های ۰/۱، ۰/۱۵ و ۰/۲ گرم در لیتر کاتالیزور بررسی شد. بهبود عملکرد حذف با افزایش غلظت کاتالیزور اتفاق افتاد. نتایج مربوط به تأثیر غلظت اولیه کاتالیزور در شکل ۳ نشان داده شده است.



ارزیابی قرار گرفت. نتایج تحقیق افزایش کارایی حذف با گذشت زمان را نشان داد (شکل ۵).



شکل ۵. نمای سه بعدی از راندمان حذف اسید اورانژ ۷ با تغییرات زمان و غلظت اولیه

بحث

همان‌طور که اشاره شد، با افزایش غلظت آلاینده، راندمان حذف کاهش یافت. بر اساس قانون بیر-لامبرت با افزایش غلظت

آلاینده، میزان عبور نور و فوتون‌های اشعه فرابنفش به درون محلول کاهش یافته و با به دام افتادن و جذب شدن بر سطح ذرات آلاینده، باعث کاهش جذب فوتون‌ها روی کاتالیست، کاهش میزان تولید رادیکال‌های فعال هیدروکسیل و در نهایت کاهش میزان تجزیه می‌شود. هم‌چنین رادیکال‌های هیدروکسیل تمایل بیشتری به شرکت در واکنش‌های جانبی با محصولات حد واسط حاصل از غلظت‌های بالای آلاینده دارند. بررسی مطالعات مختلف نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده اولیه، راندمان حذف کاهش می‌یابد (۴۱). چانخانیتا و همکاران (۲۰۲۱) نیز در فرایند تخریب فوتوکاتالیستی آنتی‌بیوتیک افلوکساسین توسط ZnO/Bi_2MoO_6 این نتیجه را به اثبات رساندند (۴۲). بهبود عملکرد حذف با افزایش غلظت کاتالیزور می‌تواند به دلیل افزایش سطح و مکان‌های فعال روی سطح ZnO و در نتیجه در دسترس بودن مکان‌های فعال کاتالیزور برای ازن و هم‌چنین جذب فوتون‌های UV بیشتر توسط

کاتالیزور باشد. علاوه بر این، مقادیر اضافی کاتالیزور می‌تواند باعث تجمع نانوکاتالیست‌ها به همراه کدورت زیاد در راکتور شود که از عبور نور در محلول جلوگیری می‌کند و در نتیجه راندمان تخریب را کاهش می‌دهد (۴۳-۴۵). در مطالعه‌ی لیو و همکاران (۲۰۱۷) کارایی حذف اسید اورانژ ۷ را طی فرایند تلفیقی امواج فراصوت/نانو ذرات اکسید روی-کربن فعال و پرسولفات را مورد بررسی قرار دادند. نتایج تحقیق نشان داد که هر چه مقدار کاتالیزور بیشتر شود راندمان رنگ‌زدایی بالاتری حاصل می‌شود (۴۶). pH محلول با اثر بر خصوصیات بار سطحی کاتالیزور، آلاینده، گروه‌های عاملی، سایت‌های فعال، حلالیت شیمیایی و برهمکنش‌های الکترواستاتیکی می‌تواند بر مقدار فعالیت فوتوکاتالیزوری اثرگذار باشد. عملکرد بالاتر فرآیند ذکر شده در pH های قلیایی نسبت به pH های اسیدی می‌تواند ناشی از آن باشد که تعامل الکترواستاتیک بین آلاینده و سطح کاتالیزور وجود دارد (۴۷). به دلیل تولید مقادیر کافی h^+ و e^- در شرایط پایه به دلیل جذب بالای UV توسط کاتالیزور و وجود غلظت‌های بالاتر یون‌های هیدروکسیل در محلول در شرایط قلیایی که منجر به واکنش با h^+ می‌شود (بهبود تولید رادیکال آزاد OH) و کاهش نیمه‌عمر مولکول ازن در محدوده بازی که باعث افزایش نرخ تجزیه این مولکول و بهبود در تبدیل مولکول‌های ازن به OH^* (۴۸، ۴۹) و کاهش تولید رادیکال‌های سوپراکسید و در نتیجه کاهش تولید رادیکال آزاد OH^* در شرایط اسیدی می‌شود (۵۰-۵۲). در مطالعه‌ی الکماری و همکاران (۱۳۸۹) در تجزیه فوتوکاتالیستی سیپروفلوکساسین با استفاده از نانوذرات اکسیدروی، با کاهش pH، بازده حذف کاهش یافت و $10 = pH$ بهینه در نظر گرفته شد. زیرا این دارو در محلول‌های با pH اسیدی حداکثر پایداری را دارد و گروه $COOH$ موجود در ساختار ترکیب، یونیزه نمی‌شود و نیتروژن پایه کاملاً پروتونه می‌گردد (۵۳). نتیجه‌ی مطالعه‌ی عسگری و همکاران در تخریب بوتوبین و فنیل‌متیل‌استر از محلول آبی با مطالعه حاضر مطابقت داشت (۵۴). با افزایش زمان، میزان تولید رادیکال‌های هیدروکسیل توسط کاتالیست و هم‌چنین

کاشان به‌دلیل حمایت‌های مادی و معنوی در انجام این مطالعه، تشکر و قدردانی می‌شود.

تعارض منافع: در این مطالعه هیچ گونه تعارض منافی بین اعضای تیم تحقیق وجود ندارد.

حمایت مالی: این تحقیق با حمایت مالی معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی کاشان (کد اخلاق: IR.KAUMS.NUHEPM.REC.1397.26) انجام شده است. تیم تحقیق از حمایت‌های معاونت تحقیقات و فناوری دانشگاه علوم پزشکی کاشان کمال تقدیر و تشکر را دارد.

ملاحظات اخلاقی: نویسندگان تمام نکات اخلاقی شامل عدم سرقت ادبی، انتشار دوگانه، تحریف داده‌ها و داده‌سازی را در این مقاله رعایت کرده‌اند. هم‌چنین هرگونه تضاد منافع حقیقی یا مادی که ممکن است بر نتایج یا تفسیر مقاله تأثیر بگذارد را رد می‌کنند.

سهم نویسندگان: ساناز همتی‌فارسانی: انجام آزمایشات، حسن رحمانی و محمدباقر میرانزاده: تکمیل پروپوزال و نگارش مقاله و مشاوره علمی. غلامرضا حسین دوست: مشاوره علمی و انجام آزمایشات، فاطمه عطوف: طراحی آماری، آنالیز و تحلیل آماری. کوروش رحمانی: ویرایش مقاله و اصلاح و پاسخ به نظر داوران.

References

1. Shindhal T, Rakholiya P, Varjani S, Pandey A, Ngo HH, Guo W, et al. A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater. *Bioengineered*. 2021;12(1):70-87.
<https://doi.org/10.1080/21655979.2020.1863034> PMID:33356799 PMCID:PMC8806354

2. Karri RR, Ravindran G, Dehghani MH. Chapter 1 - Wastewater-Sources, Toxicity, and Their Consequences to Human Health. In: Karri RR, Ravindran G, Dehghani MH, editors. *Soft Computing Techniques in Solid Waste and Wastewater Management*: Elsevier; 2021. p. 3-33.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824463-0.00001-X>

احتمال برخورد مولکول‌های اسیداورانژ ۷ با رادیکال‌ها افزایش می‌یابد. در سال ۱۳۹۲ نیز موسوی و همکاران به بررسی حذف رنگ اسیدی نارنجی ۷ از فاضلاب سنتتیک نساجی توسط نانوتیوب‌های کربنی تک‌جداره بر پایه مطالعات جذب، ایزوترم و سینتیک پرداختند. نتایج نشان داد که کارایی حذف رنگ با زمان تماس رابطه مستقیم دارد (۵۵).

نتیجه‌گیری

هدف اصلی این مطالعه، بررسی کارایی فرآیند ازن‌زنی فتوکاتالیزوری در حضور نانو ذرات پارامغناطیس $Fe_3O_4@Alg-ZnO\ MNP_s$ در حذف رنگ اسیداورانژ ۷ از محلول‌های آبی بود. در این فرآیند در شرایط بهینه (غلظت کاتالیزور 0.2 gr/L ، غلظت اولیه آلاینده 100 mg/L ، زمان تماس ۴۰ دقیقه، $pH=7$) به میزان ۹۷ درصد حاصل گردید. به پیوست این نکته که همه‌ی عوامل در حذف اسیداورانژ ۷ تأثیرگذار هستند. این پژوهش نشان می‌دهد که فرآیند UV/ اسیداورانژ ۷ مطلوب است و می‌تواند به‌عنوان روشی موثر برای تصفیه پساب‌های صنعتی استفاده شود.

تشکر و قدردانی: بدین‌وسیله از دانشگاه علوم پزشکی

3. Saravanan A, Senthil Kumar P, Jeevanantham S, Karishma S, Tajsabreen B, Yaashikaa PR, et al. Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development. *Chemosphere*. 2021;280:130595.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130595> PMID:33940449

4. Bhatia SK, Mehariya S, Bhatia RK, Kumar M, Pugazhendhi A, Awasthi MK, et al. Wastewater based microalgal biorefinery for bioenergy production: Progress and challenges. *Science of The Total Environment*. 2021;751:141599.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141599> PMID:32890799

5. Azanaw A, Birlie B, Teshome B, Jemberie M. Textile effluent treatment methods and eco-friendly resolution of textile wastewater. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*. 2022;6:100230. <https://doi.org/10.1016/j.csee.2022.100230>
6. Mohapatra D, Brar S, Tyagi R, Surampalli R. Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater Sludge-Fate of bisphenol A. *Chemosphere*. 2010;78(8):923-41. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.12.053> PMID:20083294
7. Shojaei S, Shojaei S. Chapter 23 - Optimization of Process Conditions in Wastewater Degradation Process. In: Karri RR, Ravindran G, Dehghani MH, editors. *Soft Computing Techniques in Solid Waste and Wastewater Management*: Elsevier; 2021. p. 381-92. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824463-0.00010-0>
8. Bulca Ö, Palas B, Atalay S, Ersöz G. Performance investigation of the hybrid methods of adsorption or catalytic wet air oxidation subsequent to electrocoagulation in treatment of real textile wastewater and kinetic modelling. *Journal of Water Process Engineering*. 2021;40:101821. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101821>
9. Arsene D, Musteret CP, Catrinescu C, Apopei P, Barjoveanu G, Teodosiu C. Combined oxidation and ultrafiltration processes for the removal of priority organic pollutants from wastewaters. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*. 2011;10(12). <https://doi.org/10.30638/eemj.2011.261>
10. Epelle EI, Macfarlane A, Cusack M, Burns A, Okolie JA, Mackay W, et al. Ozone application in different industries: A review of recent developments. *Chemical Engineering Journal*. 2023;454:140188. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.140188> PMID:36373160 PMID:PMC9637394
11. Broséus R, Vincent S, Aboufadi K, Daneshvar A, Sauvé S, Barbeau B, et al. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. *Water research*. 2009;43(18):4707-17. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.031> PMID:19695660
12. Joseph CG, Farm YY, Taufiq-Yap YH, Pang CK, Nga JLH, Li Puma G. Ozonation treatment processes for the remediation of detergent wastewater: A comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(5):106099. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106099>
13. Sgroi M, Anumol T, Vagliasindi FGA, Snyder SA, Roccaro P. Comparison of the new Cl₂/O₃/UV process with different ozone- and UV-based AOPs for wastewater treatment at pilot scale: Removal of pharmaceuticals and changes in fluorescing organic matter. *Science of The Total Environment*. 2021;765:142720. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.142720> PMID:33572038
14. Deborde M, Rabouan S, Duguet J-P, Legube B. Kinetics of aqueous ozone-induced oxidation of some endocrine disruptors. *Environmental science & technology*. 2005;39(16):6086-92. <https://doi.org/10.1021/es0501619> PMID:16173567
15. Deborde M, Rabouan S, Mazellier P, Duguet J-P, Legube B. Oxidation of bisphenol A by ozone in aqueous solution. *Water research*. 2008;42(16):4299-308. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.07.015> PMID:18752822
16. Przydacz A, Bojanowski J, Albrecht A, Albrecht Ł. Hydroxyl-group-activated azomethine ylides in organocatalytic H-bond-assisted 1, 3-dipolar cycloadditions and beyond. *Organic & Biomolecular*

- Chemistry. 2021;19(14):3075-86.
<https://doi.org/10.1039/D0OB02380A>
 PMid:33885562
17. Chen H, Wang J. Degradation and mineralization of ofloxacin by ozonation and peroxone (O₃/H₂O₂) process. *Chemosphere*. 2021;269:128775.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128775> PMid:33162160
18. Wang J, Chen H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Science of the Total Environment*. 2020;704:135249.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135249> PMid:31837842
19. Xiong X, Wang B, Zhu W, Tian K, Zhang H. A review on ultrasonic catalytic microbubbles ozonation processes: properties, hydroxyl radicals generation pathway and potential in application. *Catalysts*. 2018;9(1):10.
<https://doi.org/10.3390/catal9010010>
20. Shams Khoramabadi G, Godini H. The efficiency of advanced oxidation process UV/H₂O₂ in remove the antibiotic ceftriaxone in the aquatic environment. *Lorestan University of Medical Sciences Journal*. 2014;16(1):59.
21. Hayat K, Gondal M, Khaled MM, Ahmed S. Effect of operational key parameters on photocatalytic degradation of phenol using nano nickel oxide synthesized by sol-gel method. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2011;336(1-2):64-71.
<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2010.12.011>
22. Parastar S, POURESHGH Y, Nasserli S, Vosoughi M, Golestanifar H, Hemmati S, et al. Photocatalytic removal of nitrate from aqueous solutions by ZnO/UV process. 2012.
23. Liu H, Wang C, Wang G. Photocatalytic advanced oxidation processes for water treatment: recent advances and perspective. *Chemistry-An Asian Journal*. 2020;15(20):3239-53.
<https://doi.org/10.1002/asia.202000895> PMid:32860468
24. Khan S, Naushad M, Al-Gheethi A, Iqbal J. Engineered nanoparticles for removal of pollutants from wastewater: Current status and future prospects of nanotechnology for remediation strategies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(5):106160.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106160>
25. Domingues E, Fernandes E, Gomes J, Martins RC. Advanced oxidation processes perspective regarding swine wastewater treatment. *Science of The Total Environment*. 2021;776:145958.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145958>
26. Terna AD, Elemike EE, Mbonu JI, Osafile OE, Ezeani RO. The future of semiconductors nanoparticles: Synthesis, properties and applications. *Materials Science and Engineering: B*. 2021;272:115363.
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115363>
27. Sharma M, Sondhi H, Krishna R, Srivastava SK, Rajput P, Nigam S, et al. Assessment of GO/ZnO nanocomposite for solar-assisted photocatalytic degradation of industrial dye and textile effluent. *Environmental Science and Pollution Research*. 2020;27:32076-87.
<https://doi.org/10.1007/s11356-020-08849-3> PMid:32506402
28. Firouzeh N, Malakootian M, Asadzadeh SN, Khatami M, Makarem Z. Degradation of ciprofloxacin using ultrasound/ZnO/oxone process from aqueous solution-lab-scale analysis and optimization. *BioNanoScience*. 2021;11:306-13.
<https://doi.org/10.1007/s12668-021-00838-1>
29. Chavoshan S, Khodadadi M, Nasseh N. Photocatalytic degradation of penicillin G from simulated wastewater using the

UV/ZnO process: isotherm and kinetic study. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2020;18:107-17. <https://doi.org/10.1007/s40201-020-00442-7> <https://doi.org/10.1007/s40201-020-00465-0>

30. Huong PTL, Van Quang N, Huyen NT, Huong HT, Tuan DA, Tran MT, et al. Efficiency enhancement of photocatalytic activity under UV and visible light irradiation using ZnO/Fe₃O₄ heteronanostructures. *Solar Energy*. 2023;249:712-24. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.12.011>

31. Fernández L, Gamallo M, González-Gómez M, Vázquez-Vázquez C, Rivas J, Pintado M, et al. Insight into antibiotics removal: Exploring the photocatalytic performance of a Fe₃O₄/ZnO nanocomposite in a novel magnetic sequential batch reactor. *Journal of environmental management*. 2019;237:595-608. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.02.089> PMID:30826641

32. Raha S, Ahmaruzzaman M. Enhanced performance of a novel superparamagnetic g-C₃N₄/NiO/ZnO/Fe₃O₄ nanohybrid photocatalyst for removal of esomeprazole: Effects of reaction parameters, co-existing substances and water matrices. *Chemical Engineering Journal*. 2020;395:124969. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124969>

33. Bruchet M, Mendelson NL, Melman A. Photochemical patterning of ionically cross-linked hydrogels. *Processes*. 2013;1(2):153-66. <https://doi.org/10.3390/pr1020153>

34. Moussavi G, Mahmoudi M. Degradation and biodegradability improvement of the reactive red 198 azo dye using catalytic ozonation with MgO nanocrystals. *Chemical Engineering Journal*. 2009;152(1):1-7. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.03.014>

35. Le-Clech P, Lee E-K, Chen V. Hybrid photocatalysis/membrane treatment for surface waters containing low concentrations of natural organic matters.

Water Research. 2006;40(2):323-30. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.11.011> PMID:16378634

36. Handbook E. *Advanced Photochemical Oxidation Processes*. Office of Research and Development Washington, DC. 1998;20460.

37. Ahmadi M, Rahmani H, Takdastan A, Jaafarzadeh N, Mostoufi A. A novel catalytic process for degradation of bisphenol A from aqueous solutions: a synergistic effect of nano-Fe₃O₄@ Alg-Fe on O₃/H₂O₂. *Process safety and environmental protection*. 2016;104:413-21. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.09.008>

38. Deepty M, Srinivas C, Kumar ER, Mohan NK, Prajapat C, Rao TC, et al. XRD, EDX, FTIR and ESR spectroscopic studies of co-precipitated Mn-substituted Zn-ferrite nanoparticles. *Ceramics International*. 2019;45(6):8037-44. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.029>

39. Sebayang K, Taslima S, Ginting M, Sebayang P, Bukit N. Cr-DOPED ZnO Prepared by Solid State Reaction Method.

40. Hamouda RA, Salman AS, Alharbi AA, Alhasani RH, Elshamy MM. Assessment of the antigenotoxic effects of alginate and zno/alginate-nanocomposites extracted from brown alga *Fucus vesiculosus* in Mice. *Polymers*. 2021;13(21):3839. <https://doi.org/10.3390/polym13213839> PMID:34771394 PMCID:PMC8587912

41. Jahantigh A, Kamani H, Norabadi E, Bazrafshan E, Sancholi F, Meshkinian A. Efficiency evaluation of photocatalytic process using ZnO nano catalyst for removal of 2, 4, 6-trichlorophenol by response surface methodology. *Journal of Research in Environmental Health*. 2019;5(3):205-16.

42. Chankhanittha T, Nanan S. Visible-light-driven photocatalytic degradation of ofloxacin (OFL) antibiotic and Rhodamine B (RhB) dye by solvothermally grown ZnO/Bi₂MoO₆ heterojunction. *Journal of Colloid and Interface Science*.

2021;582:412-27.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.061>

PMid:32866808

43. Farzadkia M, Bazrafshan E, Esrafil A, Yang J-K, Shirzad-Siboni M. Photocatalytic degradation of Metronidazole with illuminated TiO₂ nanoparticles. *Journal of Environmental Health Science and Engineering*. 2015;13:1-8.

<https://doi.org/10.1186/s40201-015-0194-y>

PMid:25908992 PMCID:PMC4407879

44. Kalikeri S, Kamath N, Gadgil DJ, Shetty Kodialbail V. Visible light-induced photocatalytic degradation of Reactive Blue-19 over highly efficient polyaniline-TiO₂ nanocomposite: a comparative study with solar and UV photocatalysis. *Environmental Science and Pollution Research*. 2018;25:3731-

[https://doi.org/10.1007/s11356-017-](https://doi.org/10.1007/s11356-017-0663-1)

[0663-1](https://doi.org/10.1007/s11356-017-0663-1) PMid:29168135

45. Hansen K, Andersen HR. Energy effectiveness of direct UV and UV/H₂O₂ treatment of estrogenic chemicals in biologically treated sewage. *International Journal of Photoenergy*. 2012;2012.

<https://doi.org/10.1155/2012/270320>

46. Liu F, Yi P, Wang X, Gao H, Zhang H. Degradation of Acid Orange 7 by an ultrasound/ZnO-GAC/persulfate process. *Separation and Purification Technology*. 194(Supplement C):181-7.

<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.10.072>

47. Benhebal H, Chaib M, Salmon T, Geens J, Leonard A, Lambert SD, et al. Photocatalytic degradation of phenol and benzoic acid using zinc oxide powders prepared by the sol-gel process. *Alexandria Engineering Journal*. 2013;52(3):517-23.

<https://doi.org/10.1016/j.aej.2013.04.005>

48. Kermani M, Kakavandi B, Farzadkia M, Esrafil A, Jokandan SF, Shahsavani A. Catalytic ozonation of high concentrations of catechol over TiO₂@ Fe₃O₄ magnetic core-shell nanocatalyst: Optimization, toxicity and degradation pathway studies.

Journal of Cleaner Production. 2018;192:597-

607. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.04.274>

49. Meng F, Ma W, Zong P, Wang R, Wang L, Duan C, et al. Synthesis of a novel catalyst based on Fe (II)/Fe (III) oxide and high alumina coal fly ash for the degradation of o-methyl phenol. *Journal of Cleaner Production*. 2016;133:986-93.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.05.094>

50. Zhu M, Wang H, Keller AA, Wang T, Li F. The effect of humic acid on the aggregation of titanium dioxide nanoparticles under different pH and ionic strengths. *Science of the Total Environment*. 2014;487:375-

[https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.0](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.036)

[4.036](https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.036) PMid:24793841

51. Areerachakul N, Sakulkhaemaruehai S, Johir M, Kandasamy J, Vigneswaran S. Photocatalytic degradation of organic pollutants from wastewater using aluminium doped titanium dioxide. *Journal of water process engineering*. 2019;27:177-84.

<https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2018.12.006>

52. Tang T, Lu G, Wang W, Wang R, Huang K, Qiu Z, et al. Photocatalytic removal of organic phosphate esters by TiO₂: Effect of inorganic ions and humic acid. *Chemosphere*. 2018;206:26-32

[https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.161)

[04.161](https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.161) PMid:29723749

53. El-Kemary M, El-Shamy H, El-Mehasseb I. Photocatalytic degradation of ciprofloxacin drug in water using ZnO nanoparticles. *Journal of Luminescence*. 2010;130(12):2327-31.

<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.07.013>

54. Asgari E, Sheikhmohammadi A, Manshouri M, Hashemzadeh B. The investigation of removal performances of UV/ZnO, UV/ZnO/H₂O₂ and UV/ZnO/O₃ processes in the degradation of Butoben and Phenylmethyl ester from aqueous solution.

Optik. 2021;228:166208.
<https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.166208>.
55. Moussavi SP, Emamjomeh MM, Ehrampoush MH, Dehvari M, Jamshidi S. Removal of Acid Orange 7 Dye from Synthetic Textile Wastewater by Single-Walled Carbon Nanotubes: Adsorption

Studies, Isotherms and Kinetics. Journal of Rafsanjan University of Medical Sciences.12(11):907-18. (Persian)