

مقاله پژوهشی

تخریب فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ در حضور نانوذرات اکسید مس سنتز شده از عصاره دانه‌های اسپند

رضا فکری^۱، سید احمد میرباقری^۲، ابراهیم فتائی^{۳*}، غلامرضا ابراهیم‌زاده رجائی^۴ و لعبت تقوی^۱

۱- گروه علوم محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات تهران، ایران

۲- گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

۳- گروه علوم و مهندسی محیط زیست، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

۴- گروه شیمی، واحد اردبیل، دانشگاه آزاد اسلامی، اردبیل، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۴۰۱/۰۱/۱۸، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۱/۰۳/۲۸، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۴۰۱/۰۵/۲۱

چکیده

در این پژوهش، برای حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ از پساب سنتتیک، از روش‌های اکسیداسیون فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی در حضور نانوذرات اکسید مس استفاده شد. ابتدا نانوذرات CuO با استفاده از عصاره بذر اسپند سنتز شد و صحت سنتز با آزمون‌های FTIR، EDX، SEM، XRD و TEM تأیید گردید. در ادامه، مکانیسم حذف رنگ توسط نانوذرات CuO با مدل‌های سینتیکی شبه درجه اول، شبه درجه دوم، لویج و نفوذ درون ذره‌ای مورد ارزیابی قرار گرفت. جهت مشخص شدن تعادل حذف، از ایزوترم‌های لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در شرایط تاریکی استفاده شد. نتایج نشان داد که متوسط اندازه نانوذرات CuO در حدود ۳۳ nm و مورفولوژی نانوذرات کروی شکل است. حداکثر مقدار حذف رنگ در فرآیند فتوکاتالیستی در شرایط بهینه (pH=۴، دوز نانوذره ۰/۱ g، غلظت رنگ ۲۰ mg/L و زمان ۴۵ min) ۸۶٪ و در فرآیند سونوکاتالیستی در شرایط بهینه (pH=۲، دوز نانوذره ۰/۸ g، غلظت رنگ ۲۰ mg/L و زمان ۴۵ min) ۵۸٪ حاصل شد. با توجه به داده‌های تجربی حاصل از آزمایش و ضرایب همبستگی خطی، سینتیک واکنش در هر دو فرآیند فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی، بیشترین مطابقت را با مدل سینتیکی شبه درجه دوم دارد. همچنین نتایج نشان داد که ایزوترم لانگمویر با ضریب همبستگی خطی ۰/۹۶۴ برای توصیف فرآیند تعادلی حذف رنگ توسط نانوذرات اکسید مس در شرایط تاریکی مناسب می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵، حذف فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی، ایزوترم، سینتیک، نانوذرات اکسید مس.

۱- مقدمه

آزاد شده از این صنایع مهمترین و جدی‌ترین نگرانی برای محیط زیست به ویژه زیستگاه‌های آبرزی و خشکی می‌باشد [۱]. زمانی که فاضلاب‌های رنگی این صنایع وارد اکوسیستم‌های آبی می‌شوند، باعث کاهش نفوذ نور خورشید

صنایع نساجی یکی از بزرگترین منابع آلودگی محیط زیست محسوب می‌شوند. گزارش شده است که فاضلاب رنگی

* عهده‌دار مکاتبات: ابراهیم فتائی

نشانی: اردبیل، میدان بسیج، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اردبیل، دانشکده علوم پایه، گروه محیط زیست

تلفن: ۰۴۵-۳۳۲۲۸۰۲، دورنگار: ۰۴۵-۳۳۲۲۷۷۹۹، پست الکترونیکی: eb.fataei@iau.ac.ir

تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^\bullet) و رادیکال‌های آزاد سوپراکسید ($\text{O}_2^{\bullet-}$) می‌شود. در ادامه، آلاینده‌های آلی را به دی‌اکسید کربن (CO_2)، آب (H_2O) و سایر محصولات جانبی تجزیه می‌کنند [۱۲]. همچنین، امواج التراسونیک با ایجاد پدیده حفره‌زایی صوتی (کاویتاسیون) که شامل تشکیل، رشد و فروپاشی حباب‌ها در درون مایع است، باعث ایجاد نقاط داغ موضعی با فشار و درجه حرارت بسیار بالا می‌شود. در اثر این پدیده، تحت تجزیه حرارتی مولکول‌های آب، گونه‌های رادیکالی بسیار فعال که نقش مهمی در اکسیداسیون آلاینده‌های آلی دارد، تشکیل می‌شود [۱۳]. تحقیقات نشان می‌دهد که فرآیند سونولیز به تنهایی کارایی بالایی برای از بین بردن تمام آلاینده‌های آلی ندارد، به همین دلیل، در اغلب موارد پرتوهای التراسونیک به همراه نیمه رسانای فلزی، در تخریب آلاینده‌ها در منابع آبی و پساب صنایع مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۲].

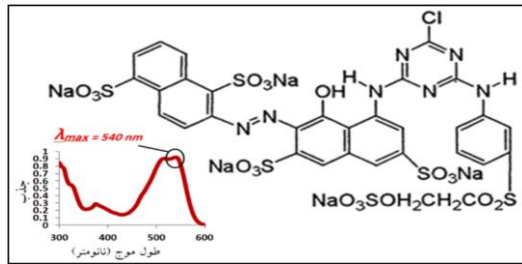
نیمه هادی‌هایی فلزی نظیر CuO ، TiO_2 ، ZnO و CdS و غیره بطور گسترده در تصفیه فاضلاب استفاده می‌شود [۱۴]. در میان نیمه‌هادی‌ها، نانوذرات CuO به دلیل سهولت در ساخت، باند گپ باریک (1.2 eV)، دوستدار محیط زیست بودن و کاربردهای متنوع نظیر کاتالیست و فتوکاتالیست، بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۱۵]. روش‌های مختلفی نظیر هیدروترمال [۱۶]، سل-ژل [۱۷]، پیرولیز و غیره جهت سنتز نانوذرات وجود دارد [۱۸، ۱۹]. ماده اولیه شیمیایی مورد استفاده در این فرآیندها سمی بوده و تهدید بالقوه‌ای برای انسان و محیط زیست می‌باشند، به همین دلیل امروزه استفاده از گیاهان مورد توجه است [۲۰]. تولید نانومواد به روش سبز به دلیل مقرون به صرفه بودن، سازگاری با محیط زیست و مدت زمان فرآیند سنتز به سرعت در حال افزایش می‌باشد [۲۱].

مالی و همکاران در سال ۲۰۲۰ با استفاده از عصاره برگ گیاه *Celastrus paniculatus* نانوذرات CuO را سنتز و کارایی فرآیند فتوکاتالیستی در حذف رنگ متیلن آبی را بررسی کردند. نتایج مطالعات آن‌ها نشان داد که نانوذرات، کروی

در آب شده و اکسیژن محلول که لازمه حیات آبریان است، کاهش پیدا می‌کند. همچنین وقتی این رنگ‌ها در آب آشامیدنی رقیق می‌شوند، برای سلامتی انسان مضر هستند [۲]. رنگ‌های راکتیو از متداول‌ترین و بزرگترین گروه رنگ در بین تمام رنگ‌ها با گروه عاملی آزو ($-\text{N}=\text{N}-$) در ساختار مولکولی خود می‌باشند و به دلیل شرایط بهتر رنگرزی و وجود رنگ‌های روشن، بیشترین کاربرد را در این صنایع دارند. این رنگ‌ها به شدت محلول در آب هستند، به همین دلیل به راحتی وارد فاضلاب صنایع نساجی می‌شوند [۳]. لذا با توجه به اثرات سوء آن‌ها، لازم است قبل از رهاسازی به محیط زیست تصفیه شوند [۴].

برای تصفیه فاضلاب‌های رنگی از روش‌های مختلف بیولوژیکی و فیزیکوشیمیایی مانند انعقاد، جذب سطحی، اولترافیلتراسیون، اسمز معکوس، تبادل یونی و جذب روی کربن فعال استفاده شده است اما به دلیل این که آلاینده‌ها را از فاز مایع به حالت جامد منتقل می‌کنند، نتایج رضایت‌بخشی را ارائه نمی‌دهند [۵]. به همین جهت به دلیل پایداری بالای ترکیبات آلی و دستیابی به استانداردهای بالاتر، امروزه بکارگیری فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) توجه را به خود جلب کرده است [۶].

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته به دلیل ظرفیت اکسیداسیون بالا، عملکرد خوبی را برای حذف ترکیبات آلی پایدار موجود در پساب دارند [۷]، همچنین از کارآمدترین روش‌ها برای از بین بردن رنگ‌های راکتیو می‌باشند [۸]. از جمله AOPs فرآیندهای فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی هستند که به عنوان روش‌های کارآمد جهت معدنی‌سازی آلاینده‌های آلی در محیط‌های آبی به شمار می‌روند [۹، ۱۰]. امروزه فرآیند فتوکاتالیستی به دلیل هزینه پایین فرآیند، راندمان و سرعت بالا، عدم آلودگی ثانویه مورد استقبال قرار گرفته است [۱۱]. این فرآیند شامل جذب فوتون از منبع نور توسط فتوکاتالیست، تولید الکترون-حفره و انتقال حامل‌های انرژی به باند‌های مربوطه می‌باشد که انرژی را به مولکول‌های آب موجود در سطح فتوکاتالیست منتقل و در نهایت باعث



شکل ۱: ساختار شیمیایی و ماکزیمم طول موج جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵.

۲- فعالیت‌های تجربی

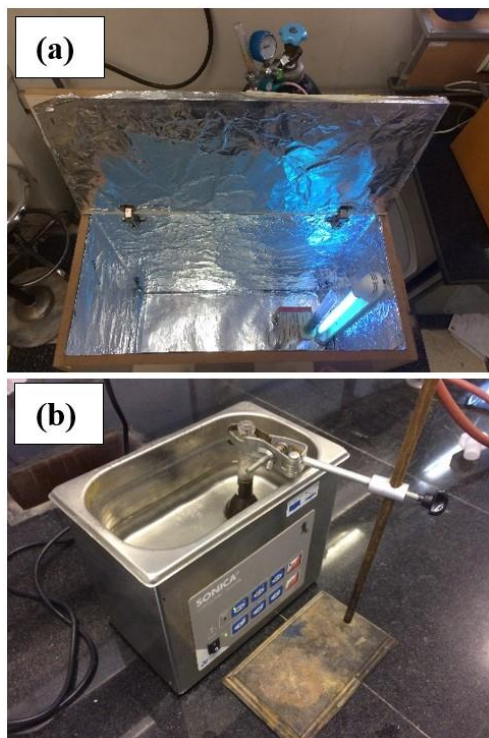
تمام مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش خلوص بالایی داشتند. گیاه اسپند از منطقه مغان استان اردبیل جمع‌آوری شد. برای سنتز CuO از کلرید مس دوآبه ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) محصول ریدل دهان (Riedel-de Haën) آلمان استفاده شد. برای تهیه محلول، رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ با فرمول مولکولی ($\text{C}_{31}\text{H}_{19}\text{ClN}_7\text{Na}_5\text{O}_{19}\text{S}_6$) محصول شرکت مقمانی (Meghmani) هند بکار گرفته شد. همچنین تنظیم pH محلول با استفاده از سدیم هیدروکسید (NaOH) و اسید کلریدریک (HCl) ۱/۱ نرمال شرکت مرک (Merck) آلمان انجام گرفت.

دانه‌های اسپند بعد از جدا شدن از غلاف‌شان، چندین بار با آب مقطر شستشو داده شدند تا گرد و غبار آن زدوده شود. سپس ۱۰ g از دانه‌های خشک شده با ۱۰۰ mL آب دوبار تقطیر مخلوط شده و به مدت ۳۰ min در 80°C بر روی همزن مغناطیسی (RH Digital KT/C, Co., Germany) با سرعت ۴۰۰ rpm قرار گرفت. بعد از اتمام فرآیند، عصاره‌ای به رنگ قهوه‌ای حاصل گردید. عصاره سرد شده بوسیله کاغذی صافی (Whatman No.40, England) صاف و در دمای 4°C برای انجام مراحل بعدی آزمایش نگهداری شد. محلولی با ۱/۷ g کلرید مس دوآبه ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) به همراه آب دوبار تقطیر به حجم ۱۰۰ mL تهیه و به مدت ۵ min بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. محلول با ۱۰ mL عصاره دانه اسپند مخلوط شده و به مدت ۶ h در دمای 70°C بر

شکل و اندازه متوسط قطر ذرات ۵ nm می‌باشد. همچنین میزان تخریب رنگ را در حدود ۹۰٪ گزارش کردند [۲۲]. پاکزاد و همکاران در سال ۲۰۱۹ در تحقیق دیگری با عنوان سنتز سبز نانوذرات Ni@Fe₃O₄ و CuO با استفاده از عصاره *Euphorbia maculata* به عنوان فتوکاتالیست برای تخریب آلاینده‌های آلی تحت UV نشان دادند که ذرات سنتز شده در مقیاس نانو می‌باشد. همچنین نتایج نشان داد که ۰/۰۵ g از نانوذرات CuO قابلیت حذف رنگ‌های آلی تا ۹۶٪ را دارد [۲۳]. در پژوهش دیگری که توسط وادهی و همکاران در سال ۲۰۱۸ انجام گرفت، نانوذرات CuO به روش سبز از برگ گیاه گوجه فرنگی (*Solanum lycopersicum*) سنتز شد. نتایج مشاهدات SEM و TEM نشان داد که متوسط اندازه ذرات بین ۲۰ تا ۴۰ nm می‌باشد و شکل ذرات کروی است. بازده حذف رنگ کریستال بنفش (Crystal violet) توسط نانوذرات CuO، ۹۷٪ بدست آمد [۲۴].

در این پژوهش، با توجه به جستجوی انجام گرفته در منابع الکترونیکی قابل دسترس، برای اولین بار با استفاده از عصاره گیاه اسپند (*Peganum harmala*)، نانوذرات اکسید مس سنتز و برای مشخصه‌یابی و تأیید نانوذرات سنتز شده از تکنیک‌های XRD، SEM، TEM، EDX و FTIR استفاده شد. سپس در شرایط آزمایشگاهی و با استفاده از محلول سنتتیک، میزان کارایی فرآیندهای فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی در حضور نانوذرات CuO و تأثیر پارامترهای pH، غلظت اولیه رنگ، دوز نانوذره و زمان تماس در حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ که یک رنگ آزو آنیونی سمی با پنج گروه سولفونیک می‌باشد (شکل ۱)، مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه، سینتیک واکنش توسط مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و الوویچ مورد ارزیابی قرار گرفت. همچنین برای بررسی تعادل حذف رنگ توسط نانوذرات CuO از مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در یک شرایط تاریکی و بدون استفاده از امواج ماورای بنفش و ماورای صوت استفاده شد.

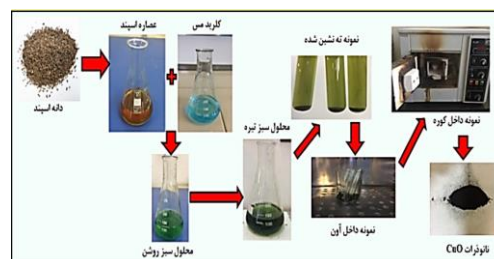
تأمین اکسیژن مورد نیاز در فرآیند حذف، لوله کوارتزی به کپسول O_2 متصل شد (شکل ۳a). در فرآیند سونوکاتالیستی نیز از یک حمام التراسونیک (2200ETH, Sonica Co., Italy) با ظرفیت ۳ L و فرکانس ۴۰ kHz استفاده شد (شکل ۳b).



شکل ۳: راکتور حذف رنگ (a) فتوکاتالیستی و (b) سونوکاتالیستی.

محلول اصلی 1000 mg/L از رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ تهیه شد. مقدار 50 mL محلول رنگی با غلظت اولیه 60 mg/L با $\text{pH}=4$ از محلول اصلی آماده شد و به همراه 0.06 g نانوذره CuO به مدت 5 min در حمام التراسونیک برای ایجاد محلول سوسپانسیون قرار داده شد. سپس به داخل لوله کوارتزی انتقال و به مدت 30 min در معرض اشعه UVC قرار گرفت. در ادامه در فاصله زمانی 5 min مقدار 5 mL از نمونه برداشته و برای تفکیک جزء جامد از مایع به دستگاه سانتریفیوژ منتقل شد و به مدت 20 min با سرعت 6000 rpm عمل جداسازی انجام گرفت. در نهایت برای اندازه گیری میزان جذب نور در ناحیه 540 nm (طول موج ماکزیم جذب)، از دستگاه اسپکتروفوتومتر (DR5000, HACH Co.) استفاده شد.

روی همزن مغناطیسی قرار گرفت تا از سبز روشن به سبز تیره تغییر رنگ دهد. سپس در داخل دستگاه همزن سانتریفیوژ (EBA 20, Hettich Co., Germany) به مدت 30 min با سرعت 5000 rpm قرار گرفت. در ادامه نمونه ته نشین شده بعد از جداسازی از قسمت مایع، به مدت 12 h در داخل آون (UFE 500, Memmert Co, Germany) با دمای 80°C قرار داده شد تا خشک شود. نمونه جهت کلسینه شدن در داخل کوره (F47, Shimi Fan Co., Iran) با دمای 400°C به مدت 2 h قرار گرفت. در نهایت نانوذرات اکسید مس به رنگ سیاه تشکیل شد. مراحل سنتز نانوذرات اکسید مس از عصاره بذر اسپند در شکل ۲ خلاصه شده است



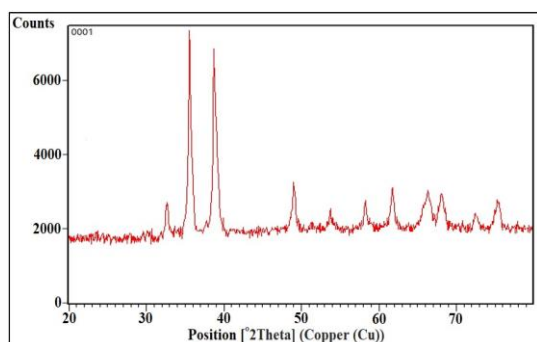
شکل ۲: خلاصه مراحل سنتز نانوذرات CuO از عصاره بذر اسپند.

از XRD (PW1730, Philips Co., Netherlands) برای بررسی ساختار کریستالی و تعیین اندازه متوسط نانوذرات استفاده شد. ساختار و مورفولوژی نمونه با استفاده از SEM (MIRA3, TESCAN Co., Czech Republic) و TEM (CM120, Netherlands) تشخیص داده شد. همچنین جهت شناسایی گروه‌های عاملی و عناصر تشکیل دهنده نانوذرات به ترتیب از آنالیز تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) (AVATAR, Thermo Co., USA) و طیف‌سنجی EDX (MIRA3, TESCAN Co., Czech Republic) استفاده شد. در طراحی راکتور فتوکاتالیستی ناپیوسته از یک اطاقک چوبی استفاده شد. جهت تأمین منبع نور (انرژی)، از یک لامپ UVC (15 W, Hitachi Co., Japan) با طول موج 256 nm که به دیواره جانبی اطاقک چوبی متصل شده است، استفاده شد. جهت انتقال محلول از یک لوله کوارتزی که در فاصله 2 cm از منبع انرژی واقع شده بود، استفاده شد. برای

(بلندترین پیک) در الگوی XRD اندازه میانگین بلورها در حدود ۳۳ nm محاسبه شد.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (۳)$$

که در این رابطه D اندازه متوسط کریستال‌های کروی شکل، K ضریب شکل بلور و تقریباً برابر ۰/۹ می‌باشد. λ طول موج منبع نور تولید کننده اشعه ایکس از تابش K_{α} مس برابر 1.54 \AA ، β پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) و θ زاویه پراش می‌باشد.



شکل ۴: الگوی XRD نانوذرات CuO سنتز شده از عصاره بذر اسپند.

با بررسی مورفولوژی نانوذرات CuO بوسیله تصویر SEM (شکل ۵a) و TEM (شکل ۵b) مشخص شد که نانوذرات اکسید مس سنتز شده از عصاره بذر اسپند دارای ساختار کروی شکل می‌باشد [۲۶]. تجمع نشان داده شده در تصاویر به خاطر عدم سایش کامل نانوذرات پس از کلسینه شدن می‌باشد. در تحقیق حاضر، تصاویر SEM و TEM شکل کروی را نشان می‌دهد که در این حالت نسبت سطح نانوذرات حاصل شده به حجم آن‌ها افزایش چشمگیری داشته و این امر باعث می‌شود که نیمه هادی سنتز شده به عنوان فوتوکاتالیست، کارآمدتر عمل نماید، زیرا باعث کاهش تلفات جفت الکترون-حفره به دلیل به دام افتادن هر یک از حامل‌های بار در حالت کروی می‌شود. همچنین بررسی تصاویر SEM نشان می‌دهد که میانگین اندازه ذرات در حدود ۳۳ nm است. همچنین توزیع اندازه قطر نانوذرات

ابتدا ۵۰ mL نمونه با غلظت ۶۰ mg/L و با pH=۴ به همراه مقدار ۰/۰۶ g از نانوذره برای ایجاد محلول سوسپانسیون به مدت ۱۵ min بر روی همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰۰ r قرار گرفت. نمونه به داخل حمام التراسونیک منتقل و به مدت ۳۰ min تحت تابش التراسونیک با فرکانس $40 \pm 5 \text{ kHz}$ قرار گرفت. در مرحله بعد جداسازی نانوذرات با دستگاه سانتریفیوژ انجام شد.

برای بررسی تأثیر مقادیر مختلف پارامترهای pH، غلظت رنگ، دوز نانوذره و زمان تماس، آزمایش‌ها با تغییر یک پارامتر و ثابت نگه داشتن سایر پارامترها در چند مرحله تکرار شد. به منظور تعیین بازده و مقدار حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ به ترتیب از روابط ۱ و ۲ استفاده شد [۲۵].

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (۱)$$

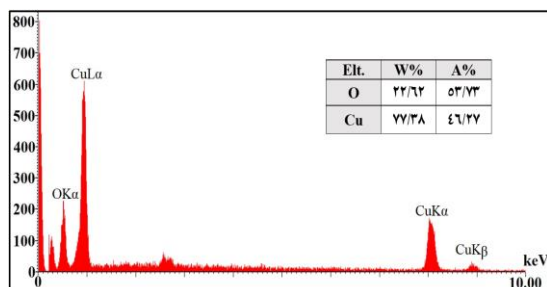
$$q = \frac{C_0 - C_t}{m} \times V \quad (۲)$$

در این معادلات، R درصد حذف رنگ (بازده حذف)، C_0 غلظت اولیه آلاینده C_t ، mg/L غلظت ثانویه آلاینده در محلول q ، mg/L مقدار حذف، V حجم محلول L و m جرم جاذب g می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

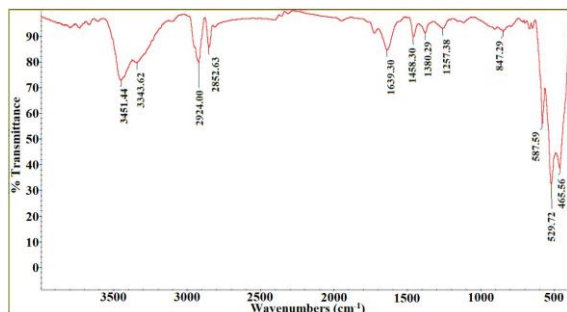
الگوی پراش پرتو ایکس نانو ذرات CuO سنتز شده از عصاره بذر اسپند در شکل ۴ نشان داده شده است. طیف XRD در نرم افزار Xpert Highscore مورد بررسی قرار گرفت. با مقایسه الگوی بدست آمده با کارت استاندارد شماره 05-0661، مشخص شد که نتایج باهم مطابقت دارد. پیک‌های مشاهده شده در زوایای 32.67° ، 35.57° ، 38.76° ، 49.04° ، 53.75° ، 58.27° ، 61.73° ، 66.34° ، 68.11° ، 72.52° و 75.37° درجه از طیف XRD، در ارتباط با صفحات اکسید مس هستند. بر اساس فرمول دبی-شرر (Debye-Scherrer) (رابطه ۳) از روی پهنای و موقعیت قرارگیری پیک اصلی

طیف بدست آمده، اتم‌های Cu و O به ترتیب با درصد وزنی ۲۲/۶۲ و ۷۷/۳۸ و درصد اتمی ۴۶/۲۷ و ۵۳/۷۳، عناصر اصلی تشکیل دهنده نمونه هستند.



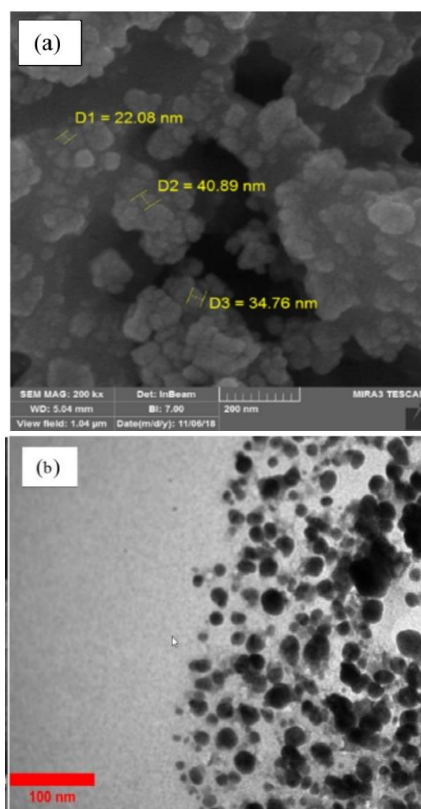
شکل ۶: طیف پراش انرژی پرتو ایکس نانوذرات CuO سنتز شده از عصاره بذر اسپند.

طیف مادون قرمز تبدیل فوری در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ برای نانوذرات CuO مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷). پیک‌های قوی مشاهده شده در 529 ، 465 و 587 cm^{-1} به ارتعاشات کششی Cu-O نسبت داده شده و تشکیل نانوذرات CuO را تأیید می‌کند [۲۸، ۲۹]. باندهای نشان داده شده در ناحیه 1380 و 1458 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی C-H (گروه آلکان) [۳۰، ۳۱] و باند 1639 cm^{-1} به ارتعاشات کششی C=C اختصاص دارد [۳۲]. دو پیک ضعیف در ناحیه 2852 و 2924 cm^{-1} به ترتیب به ارتعاشات کششی نامتقارن و متقارن C-H نسبت داده می‌شود [۳۱، ۳۳]. همچنین وجود نوارهای پهن در 3343 و 3461 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی O-H می‌باشد [۳۳].



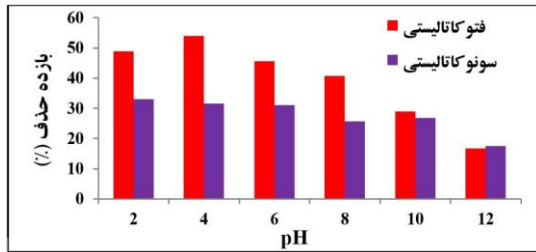
شکل ۷: طیف مادون قرمز تبدیل فوری نانوذرات CuO سنتز شده از عصاره دانه‌های اسپند.

اکسید مس سنتز شده در منحنی هیستوگرام حاصل شده از نتایج TEM نشان داد که اندازه قطر نانوذرات حاصل شده در محدوده ۵ الی ۴۰ نانومتر قرار دارد که این مشاهده همسو با نتایج حاصل از معادله ی دبای-شرر و همچنین تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی است. در برخی مواضع، افزایش قطر نانوذرات اکسید مس را می‌توان به بهم چسبندگی یا اصطلاحاً کلوخه شدن نسبت داد.



شکل ۵: تصاویر (a) SEM با مقیاس ۲۰۰ nm و (b) TEM با مقیاس ۱۰۰ nm مربوط به نانوکریستال‌های CuO.

برای تشخیص خلوص نانوذرات سنتز شده و آنالیز عنصری، از طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس استفاده شد. شدت پیک‌های مربوط به طیف EDX، شاهدهی برای تشکیل نانوذرات اکسید مس با درجه خلوص بالا است (شکل ۶). سیگنال‌های ضعیف مربوط به کلر و کربن در طیف مشاهده شد که زیاد مورد توجه نبود و به دلیل استفاده از کلرید مس و ماده زیستی در فرآیند سنتز می‌باشد [۲۷]. با توجه به الگوی



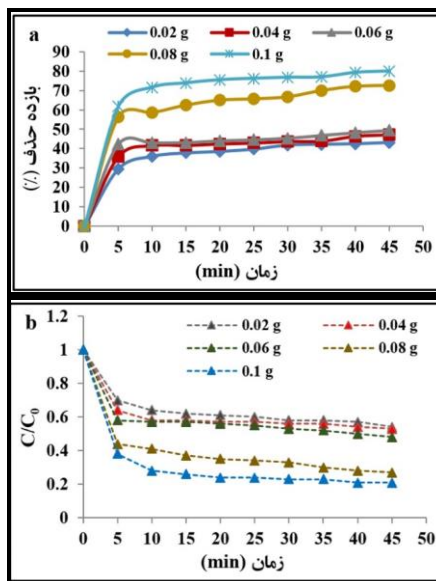
شکل ۸: تأثیر pH بر کارایی فرآیندهای فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی (مقدار نانوذره 0.6 g/L ، غلظت اولیه رنگ 60 mg/L ، زمان تماس 30 min).

موجود در سطح کاتالیزور شده و این امر بازده حذف را کاهش می‌دهد [۴۰].

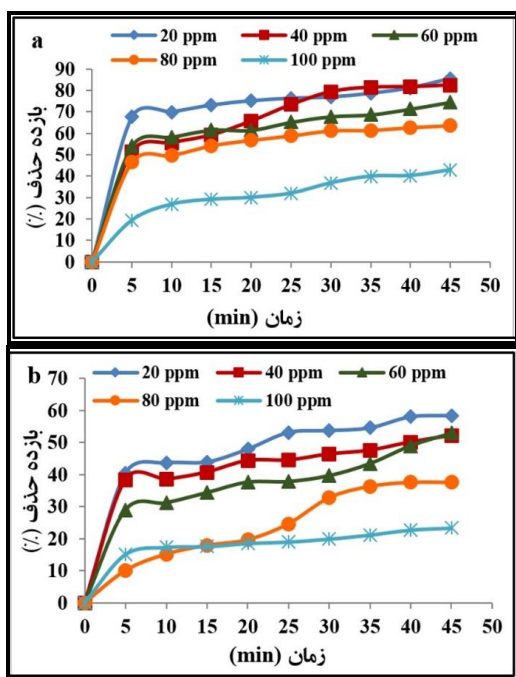
تأثیر دوز نانوذره CuO بر راندمان حذف رنگ RR195 و تغییر غلظت آن (C/C_0) به عنوان تابعی از مدت زمان تابش امواج UV و US در شکل‌های ۹ و ۱۰ نشان داده شده است. آزمایش‌ها با تغییر مقدار کاتالیزور از دامنه 0.2 g/L تا 1 g/L تکرار شد. با افزایش مقدار نانوذره CuO، راندمان حذف در هر دو روش افزایش پیدا کرده است. این نشان می‌دهد که فرآیند حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ مستقیماً تحت تأثیر غلظت نانوذرات اکسید مس می‌باشد. در فرآیند فتوکاتالیستی، بیشترین مقدار حذف در پایان فرآیند 45 min در دوز نانوذره 1 g/L به میزان 80% بدست آمد. در شرایط مشابه، برای تخریب سونوکاتالیستی در دوز نانوذره 0.8 g/L ، حدوداً 52% گزارش شد. دلیل بهبود بازده حذف رنگ با افزایش مقدار نانوذرات، افزایش سایت‌های فعال بر روی کاتالیست و افزایش سطح دسترسی جاذب برای جذب رنگ می‌باشد [۴۱]، که با نتایج مطالعه کاکارندی و نانان در سال 2018 مطابقت دارد [۴۲]. در هر دو فرآیند در دقایق ابتدایی، روند شیب حذف رنگ سریع‌تر بوده و با گذشت زمان به حالت تعادل می‌رسد.

pH محلول یک از پارامترهای مهم بر میزان جذب رنگ در محیط‌های آبی می‌باشد [۳۴، ۳۵]. در این مطالعه تأثیر مقادیر مختلف pH (۲ الی ۱۲) در تخریب رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ برای دست‌یابی به pH بهینه، مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۸). در اکسیداسیون فتوکاتالیستی، بیشترین مقدار حذف رنگ در $\text{pH}=4$ و در حدود 54% بدست آمد. فرآیند سونوکاتالیستی هم شرایط مشابهی داشت، بطوریکه در شرایط اسیدی ($\text{pH}=2$) بالاترین حذف رنگ به میزان 33% اصل شد. تأثیر pH در فرآیند حذف عمدتاً به نوع آلاینده و pH_{zpc} (zero point of charge) کاتالیزور بستگی دارد [۳۶]، که اثرات قابل توجهی بر روی فعل و انفعالات الکترواستاتیکی بین سطح کاتالیزور و مولکول‌های آلاینده (رنگ) ایجاد می‌کند [۳۷]. گوپتا و همکاران در سال 2016 در مطالعه‌ای مقدار pH_{zpc} نانوذرات CuO را در حدود $6/9$ گزارش کردند [۳۸]. بنابراین، زمانی که pH محلول کمتر از pH_{zpc} می‌شود، بار الکتریکی موجود در سطح کاتالیزور مثبت شده و این امر باعث جذب الکترواستاتیکی بیشتر مولکول‌های رنگ آنیونی راکتیو قرمز ۱۹۵ با بار منفی در سطح کاتالیزور می‌شود [۳۹]. رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^\cdot) تولید شده در فرآیند، سریع‌تر با مولکول‌های رنگ ترکیب شده و باعث تخریب آن می‌شود. با افزایش pH و انجام آزمایش‌ها در محیط‌های خنثی و قلیایی، مشاهده می‌شود که درصد تخریب رنگ با شیب تندی پایین آمده است، که در هر دو فرآیند فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی کمترین راندمان حذف رنگ در $\text{pH}=12$ به ترتیب در حدود 18 و 17% می‌باشد. در pH‌های بالاتر، یون‌های منفی در سطح جاذب بیشتر و بار سطح CuO منفی می‌شود که باعث ایجاد نیروی دافعه بین رنگ و بار الکتریکی

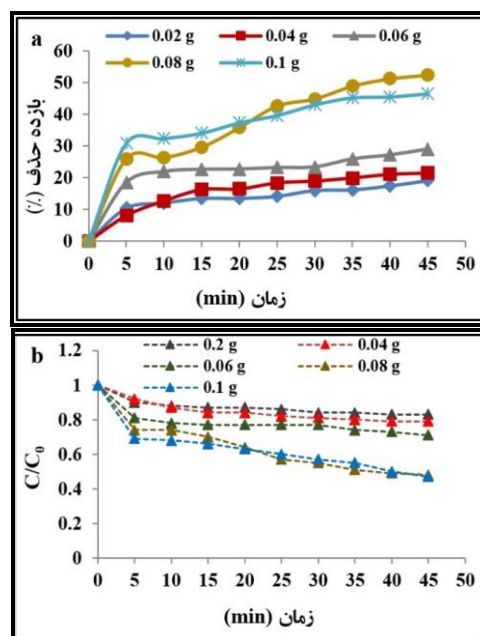
بازده تخریب رنگ با افزایش غلظت ماده رنگی، کاهش پیدا کرده است. این نتایج با نتایجی که توسط فاطیما و همکاران در سال ۲۰۲۰ ارائه شده، مطابقت دارد [۴۳]. یکی از دلایل احتمالی این است که در غلظت‌های بالا، مکان‌های فعال کاتالیست با یون‌های رنگ پوشیده می‌شود و در نتیجه تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (OH^\bullet) که مسئول تخریب رنگ هستند، روی سطح کاتالیست کاهش می‌یابد. همچنین با افزایش غلظت اولیه ماده رنگی، محصولات واسطه در اثر تجزیه رنگزا نیز افزایش یافته و در نتیجه احتمال رقابت این مواد واسطه تولید شده با مولکول‌های رنگزای هدف برای تجزیه شدن وجود دارد [۴۴]. بیشترین میزان حذف در اکسیداسیون فتوکاتالیستی (UV/CuO) در غلظت ۲۰ ppm معادل ۸۶٪ می‌باشد که این مقدار برای فرآیند سونوکاتالیستی (US/CuO) ۵۹٪ به‌دست آمد.



شکل ۹: تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات CuO بر کارایی فتوکاتالیستی حذف رنگ و (b) غلظت رنگ با زمان تابش امواج UV (C/C_0 در مقابل زمان) (pH بهینه ۴، غلظت اولیه رنگ ۶۰ mg/L، زمان تماس ۴۵ min).



شکل ۱۱: تأثیر غلظت اولیه رنگ بر کارایی فرآیندهای فتوکاتالیستی (pH=۴، دوز نانوذره ۰/۱ g، زمان تماس ۴۵ min) و (b) سونوکاتالیستی (pH=۲، دوز نانوذره ۰/۰۸ g، زمان تماس ۴۵ min).

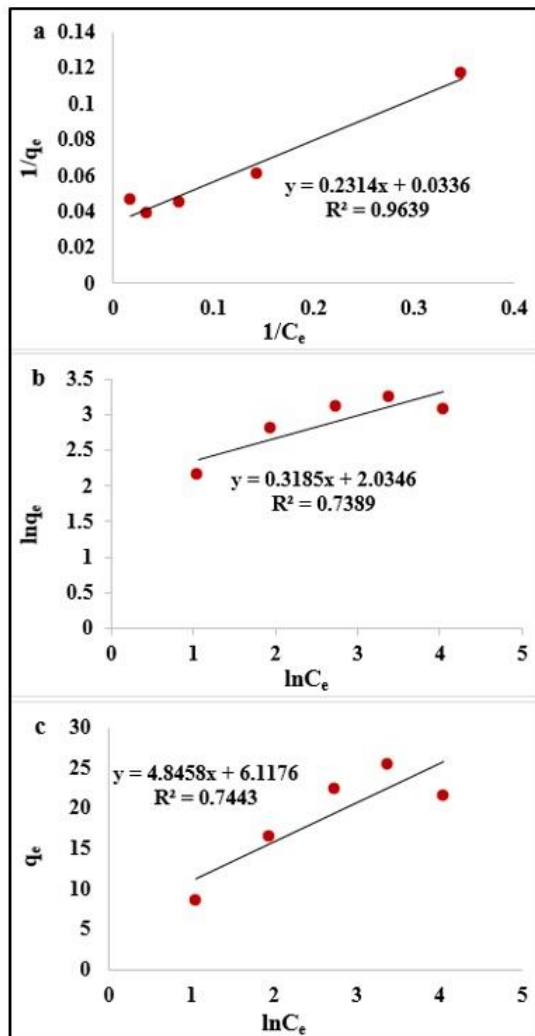


شکل ۱۰: تأثیر مقادیر مختلف نانوذرات CuO بر کارایی سونوکاتالیستی حذف رنگ و (b) غلظت رنگ با زمان تابش امواج US (C/C_0 در مقابل زمان) (pH بهینه ۲، غلظت اولیه رنگ ۶۰ mg/L، زمان تماس ۴۵ min).

مدل‌های ایزوترمی یکی از فاکتورهای مهم در طراحی سیستم‌های جذب می‌باشد. در واقع ایزوترم جذب، چگونگی

تأثیر غلظت‌های مختلف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ در دامنه ۲۰ الی ۱۰۰ mg/L بر کارایی فرآیندهای فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی بررسی شد (شکل ۱۱). در هر دو فرآیند،

R_L در غلظت اولیه 20 mg/L (غلظت بهینه) ($0 < R_L < 1$) نشان دهنده مطلوب بودن جذب رنگ RR195 توسط نانوذرات CuO سنتز شده به روش سبز است (طبق جدول ۱).



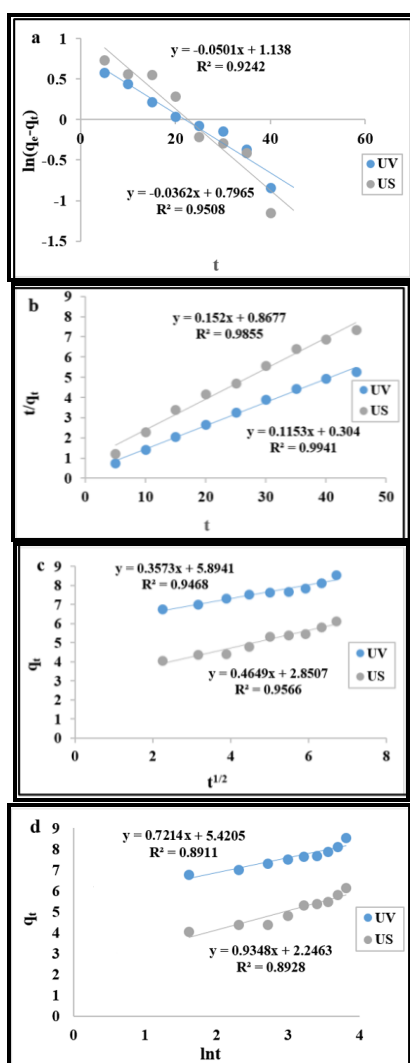
شکل ۱۲: ایزوترم‌های جذب رنگ قرمز ۱۹۵ در شرایط تاریکی بر اساس (a) لانگمویر، (b) فروندلیچ و (c) تمکین.

رابطه بین جاذب و بخش جذب شونده را توصیف می‌کند. بنابراین همواره به عنوان یک فاکتور مهم جهت تعیین ظرفیت جاذب و بهینه نمودن مصرف آن است [۴۵]. به منظور بررسی ایزوترم‌های جذب منطبق بر جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ توسط نانوذرات CuO در شرایط تاریکی از مدل‌های هم‌دمای جذب سطحی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین استفاده شد [۴۶] (شکل ۱۲). معادلات خطی هر کدام و مقادیر پارامترهای محاسبه شده آن‌ها در جدول ۱ آورده شده است. با مقایسه ضرایب همبستگی مشخص شد که جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ بر روی نانوذرات CuO بیشترین تطابق را با مدل لانگمویر ($R^2 = 0.964$) (شکل ۱۲a) دارد. با توجه به شکل‌های ۱۲b و ۱۲c مقادیر R^2 کمتر از 0.9 بدست آمد که نشان می‌دهد ایزوترم‌های فروندلیچ و تمکین برای توصیف فرآیند حذف در شرایط تاریکی مناسب نمی‌باشد. فرقالی و همکاران در سال ۲۰۱۳ در مطالعه‌ای مشابه تحت عنوان جذب یون‌های سرب با استفاده از نانو ساختارهای CuO از محلول‌های آبی، تبعیت فرآیند جذب از مدل لانگمویر را تأیید کردند [۴۷]. بر اساس K_L یک ضریب بدون بعدی به نام شاخص تفکیک (R_L) بدست می‌آید (رابطه ۴)، که به پیش‌بینی روند جذب کمک می‌کند. چنانچه R_L بیشتر از ۱ باشد جذب غیرمطلوب، اگر مساوی ۱ باشد فرآیند جذب خطی، اگر برابر صفر باشد جذب برگشت‌ناپذیر و اگر بین صفر و ۱ باشد، فرآیند جذب مطلوب است [۴۸].

$$R_L = \frac{1}{1 + (K_L C_0)} \quad (4)$$

جدول ۱: ثابت‌های محاسبه شده مدل‌های ایزوترمی لانگمویر، فروندلیچ و تمکین در شرایط تاریکی.

تمکین			فروندلیچ			لانگمویر				جذب شونده
$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$			$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$			$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e}$				RR195
B_T : ثابت ایزوترم تمکین (J/mol) K_T : ثابت پیوندی، نشان‌دهنده حداکثر انرژی پیوندی (L/mg)			K_F : ثابت ایزوترم فروندلیچ، نشان‌دهنده ظرفیت جذب ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$) n : ثابت فروندلیچ، نشان‌دهنده شدت جذب			q_e : مقدار آلاینده جذب شده در زمان تعادل (mg/g) q_m : حداکثر ظرفیت پوشش تک لایه (mg/g) K_L : ثابت ایزوترم لانگمویر (L/mg) C_e : غلظت تعادلی (mg/L)				
B_T	K_T	R^2	K_F	n	R^2	q_m	K_L	R_L	R^2	
۴/۸۴۶	۳/۵۳۴	۰/۷۴۴	۷/۶۴۹	۳/۱۴	۰/۷۳۹	۲۹/۷	۰/۱۴۵	۰/۳	۰/۹۶۴	



شکل ۱۳: مدل‌های سینتیکی (a) شبه درجه اول، (b) شبه درجه دوم، (c) نفوذ درون ذره‌ای و (d) الوویج حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ توسط نانوذرات اکسید مس.

برای دستیابی به عوامل مؤثر بر سرعت واکنش، مطالعه سینتیک واکنش بسیار اهمیت دارد [۴۹]. در این تحقیق جهت برازش مدل‌های سینتیک بر نتایج حاصل از آزمایش که شامل مدل‌های شبه درجه اول، شبه درجه دوم، نفوذ درون ذره‌ای و الوویج می‌باشد، از شکل خطی معادلات استفاده شد [۵۰] (شکل ۱۳). نتایج پارامترهای محاسبه شده برای مدل‌های سینتیکی در جدول ۲ نشان داده شده است. با توجه به نمودارها و ضرایب همبستگی خطی (R^2), در هر دو فرآیند فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی، داده‌های بدست آمده بیشترین تطابق را با سینتیک شبه درجه دوم به ترتیب ($R^2=0.994$ و $R^2=0.986$) دارند (شکل ۱۳b) که مشخص می‌کند این مدل برای توصیف رفتار سینتیکی نانوذرات CuO در جذب رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ مناسب است. این نتایج با مطالعه‌ای که توسط نقی‌زاده اصل و همکاران در سال ۲۰۱۶ بر روی جذب رنگ‌های آلی توسط نانوذرات CuO محلول آبی انجام شد، مطابقت دارد [۵۱].

۴- نتیجه گیری

در این مطالعه ابتدا نانوذرات CuO از عصاره بذر اسپند سنتز شده و جهت تأیید از آزمون‌های XRD، SEM، TEM، EDX و FTIR استفاده شد. در مرحله بعد، بازده حذف فرآیندهای فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی در حذف رنگ

جدول ۲: ثابت‌های مدل‌های سینتیکی محاسبه شده حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ توسط نانوذرات CuO.

الویج			نفوذ درون ذره‌ای			شبه درجه دوم			شبه درجه اول			جذب شونده
$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$			$q_t = k_{dif} t^{0.5} + C$			$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e} + \frac{t}{q_e}$			$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$			RR195
α: مقدار جذب اولیه (mg.g ⁻¹ .min ⁻¹) β: ثابت واکنشی و انرژی فعال سازی در واکنش‌های شیمیایی (g/mg)			k _{dif} : ثابت سرعت جذب نفوذ درون ذره ای (mg.g ⁻¹ .min ^{-0.5}) C: ثابت نفوذ درون ذره‌ای (mg.g ⁻¹)			q _e : مقدار آلاینده حذف شده در زمان تعادل (mg/g) q _t : مقدار آلاینده حذف شده در زمان t (mg/g) k ₂ : ثابت سرعت حذف شبه درجه دوم (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)			q _e : مقدار آلاینده حذف شده در زمان تعادل (mg/g) q _t : مقدار آلاینده حذف شده در زمان t (mg/g) k ₁ : ثابت سرعت حذف شبه درجه اول (min ⁻¹)			
α	β	R ²	C	k _{dif}	R ²	q _e	k ₂	R ²	q _e	k ₁	R ²	
۱۳/۷۱	۱/۳۸	۰/۸۹۱	۵/۸۹	۰/۳۶	۰/۹۴۷	۸/۶۷	۰/۰۴۴	۰/۹۹۴	۲/۲۱	۰/۰۴	۰/۹۵۱	*
۱۰/۳۳	۱/۰۷	۰/۸۹۳	۲/۸۵	۰/۴۶	۰/۹۵۷	۶/۵۷	۰/۰۲۳	۰/۹۸۶	۳/۱۲	۰/۰۵	۰/۹۲۴	**

* پارامترهای محاسبه شده مدل‌های سینتیکی در فرآیند سونوکاتالیستی

** پارامترهای محاسبه شده مدل‌های سینتیکی در فرآیند فتوکاتالیستی

سپاسگزاری

این مقاله مستخرج از رساله دکترای دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات تهران می‌باشد. از زحمات و تلاش‌های همه اساتید گرامی و مدیریت و کارکنان محترم آزمایشگاه دانشگاه آزاد اسلامی واحد اردبیل که در تمامی مراحل اجرایی پایان‌نامه ما را یاری کردند، تشکر و قدردانی به عمل می‌آید. همچنین نویسندگان مقاله از همکاری و حمایت‌های کارخانه نساجی سبلان پارچه اردبیل کمال تشکر و قدردانی را دارند.

مراجع

- [1] G.D. Saratale, R.G. Saratale, S.K. Cho, G. Ghodake, R.N. Bharagava, Y. Park, S.I. Mulla, D.S. Kim, A. Kadam, S. Nair, *Journal of Alloys and Compounds*, **833**, 2020, 155083.
- [2] A. Iqbal, J. Jacob, A. Mahmood, K. Mehboob, K. Mahmood, A. Ali, T.H. Bukhari, M. Adrees, M. Ibrahim, M. Ahmad, *Physica B: Condensed Matter*, **588**, 2020, 412210.
- [3] R. Arshad, T. Bokhari, T. Javed, I. Bhatti, S. Rasheed, M. Iqbal, A. Nazir, S. Naz, M. Khan, M. Khosa, *Journal of Materials Research and Technology*, **9**, 2020, 3168.
- [4] K. Legrouri, E. Khouya, H. Hannache, M. El Hartti, M. Ezzine, R. Naslain, *Chemistry International*, **3**, 2017, 301.
- [5] E.H.C. Lacerda, F.C. Monteiro, J.R. Kloss, S.T. Fujiwara, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **388**, 2020, 112084.
- [6] A.S. Yusuff, L.T. Popoola, E.I. Aderibigbe, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, 2020, 103907.

راکتیو قرمز ۱۹۵ بررسی گردید. میانگین اندازه نانوذرات CuO سنتز شده به روش سبز ۳۳ nm برآورد شده و از نظر ساختاری، کروی شکل می‌باشند. همچنین نتایج آنالیز عنصری نشان داد که خلوص نانوذرات سنتز شده در حد بالایی قرار داشته و وجود اتم‌های خالص مس و اکسیژن تأیید گردید. در هر دو روش بکار رفته، درصد حذف رنگ با افزایش دوز نانوذرات رابطه مستقیم و با افزایش غلظت رنگ و pH (محیط بازی) رابطه معکوس دارد. در حالت کلی عملکرد راکتور ناپیوسته فتوکاتالیستی بهتر می‌باشد و در شرایط بهینه، بیشترین بازده حذف رنگ، ۸۶٪ حاصل شد. داده‌های بدست آمده در هر دو فرآیند فتوکاتالیستی و سونوکاتالیستی و تطابق آن با مدل‌های سینتیک شبه درجه دوم نشان می‌دهد که غلظت ماده رنگزا و ظرفیت جذب نانوذرات CuO تأثیر زیادی در سینتیک واکنش دارند و فرآیند جذب سطحی بیشتر به صورت جذب شیمیایی است. تطابق جذب سطحی ماده جذب شونده بر روی جاذب در عدم استفاده از امواج ماورای بنفش و ماورای صوت (شرایط تاریکی)، با ایزوترم لانگمویر بیانگر آن است که فرآیند حذف رنگ راکتیو قرمز ۱۹۵ توسط نانوذرات CuO، تک لایه‌ای با توزیع یکنواخت و همگن می‌باشد.

- [29] W.M. Mohammed, T.H. Mubark, R.M. Al-Haddad, *International Journal of Applied Engineering Research*, **13**, 2018, 10559.
- [30] B. Jamil, R. Abbasi, S. Abbasi, M. Imran, S.U. Khan, A. Ihsan, S. Javed, H. Bokhari, *Frontiers in Microbiology*, **7**, 2016, 1580.
- [31] S. Suresh, S. Karthikeyan, K. Jayamoorthy, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **1**, 2016, 343.
- [32] D. Renuga, J. Jeyasundari, A.S. Athithan, Y.B.A. Jacob, *Materials Research Express*, **7**, 2020, 045007.
- [33] E.A. Mohamed, *Heliyon*, **6**, 2020, e03123.
- [34] N. Aghajari, H. Yonesi, N. Bahramifar, Z. Ghasemi, *Journal of Mazandaran University of Medical Sciences*, **27**, 2017, 137.
- [35] Z. Song, L. Chen, J. Hu, R. Richards, *Nanotechnology*, **20**, 2009, 275707.
- [36] G. Ebrahimzadeh Rajaei, A. Vojood, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **38**, 2019, 91.
- [37] I.A. Khattab, M.Y. Ghaly, L. Österlund, M.E. Ali, J.Y. Farah, F.M. Zaher, M. I. Badawy, *Desalination and Water Treatment*, **48**, 2012, 120.
- [38] V.K. Gupta, R. Chandra, I. Tyagi, M. Verma, *Journal of Colloid and Interface Science*, **478**, 2016, 54.
- [39] Y. Li, X. Wang, H. Huo, Z. Li, J. Shi, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **587**, 2020, 124322.
- [40] M. Mohammadnia, A. Naghizadeh, *Journal of Birjand University of Medical Sciences*, **23**, 2016, 29.
- [41] O.E. Kartal, G.D. Turhan, *Desalination and Water Treatment*, **48**, 2012, 199.
- [42] S. Kakarndee, S. Nanan, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6**, 2018, 74.
- [43] I. Fatimah, R. Nurillahi, I. Sahroni, G. Fadillah, B.H. Nugroho, A. Kamari, O. Muraza, *Journal of Water Process Engineering*, **37**, 2020, 101418.
- [44] A. Asadi, R. Nateghi, S. Nasser, M. Mohammadiyan, H. Mohammadi, G. Bonyadinejad, *Journal of Water and Wastewater; Ab va Fazilab*, **23**, 2012, 78.
- [45] M. Zulfiqar, S. Sufian, N.E. Rabat, N. Mansor, *Journal of Molecular Liquids*, **308**, 2020, 112941.
- [46] S. Khalili Arjaghi, G. Ebrahimzadeh Rajaei, N. Sajjadi, M. Kashfi Alasl, E. Fataei, *Journal of Health*, **11**, 2020, 397.
- [47] A. Farghali, M. Bahgat, M. Khedr, *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, **2**, 2013, 61.
- [48] T.H. Tran, A.H. Le, T.H. Pham, D.T. Nguyen, S.W. Chang, W.J. Chung, D.D. Nguyen, *Science of the Total Environment*, **725**, 2020, 138325.
- [49] S. Mishra, S. Sahoo, A. Debnath, K. Muthe, N. Das, P. Parhi, *Advanced Powder Technology*, **31**, 2020, 4552.
- [50] G.E. Rajaei, S. Khalili-Arjaghi, E. Fataei, N. Sajjadi, M. Kashfi-Alasl, *Comptes Rendus. Chimie*, **23**, 2020, 563.
- [51] M. Naghizade Asl, N.M. Mahmodi, P. Teymouri, B. Shahmoradi, R. Rezaee, A. Maleki, *Desalination and Water Treatment*, **57**, 2016, 25278.
- [7] C. Renda, L. Goulart, C. Fernandes, L. Mascaro, J. De Aquino, R. Bertholdo, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **9**, 2021, 104934.
- [8] P. Dhiman, T. Mehta, A. Kumar, G. Sharma, M. Naushad, T. Ahamad, G.T. Mola, *Advanced Powder Technology*, **31**, 2020, 4585.
- [9] R. Yang, Z. Wu, Y. Yang, Y. Li, L. Zhang, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **119**, 2021, 128.
- [10] A. Zanas, Z. Frontistis, J. Vakros, O.S. Arvaniti, R.S. Ribeiro, A.M. Silva, J.L. Faria, H.T. Gomes, D. Mantzavinos, *Ultrasonics sonochemistry*, **64**, 2020, 105045.
- [11] Q. Li, Z. Fan, L. Zhang, Y. Li, C. Chen, R. Zhao, W. Zhu, *Journal of Solid State Chemistry*, **269**, 2019, 465.
- [12] J. López, A. Ortíz, F. Muñoz-Muñoz, D. Dominguez, J.D. de León, J.E. Galindo, T. Hogan, S. Gómez, H. Tiznado, G. Soto-Herrera, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **150**, 2021, 109869.
- [13] P. Bansal, G.R. Chaudhary, S. Mehta, *Chemical Engineering Journal*, **280**, 2015, 475.
- [14] P. Gnanamozhi, V. Renganathan, S.M. Chen, V. Pandiyan, M.A. Arockiaraj, N.S. Alharbi, S. Kadaikunnan, J.M. Khaled, *Ceramics International*, **46**, 2020, 18322.
- [15] M.P. Rao, V.K. Ponnusamy, J.J. Wu, A.M. Asiri, S. Anandan, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **6**, 2018, 6059.
- [16] E. Rezaei-Aghdam, A. Shamel, M. Khodadadi-Moghaddam, G. Ebrahimzadeh Rajaei, S. Mohajeri, *Asian Journal of Nanosciences and Materials*, **4**, 2021, 188.
- [17] E. Rezaei-Aghdam, A. Shamel, M. Khodadadi-Moghaddam, G.E. Rajaei, S. Mohajeri, *Research on Chemical Intermediates*, **47**, 2021, 1759.
- [18] G.E. Rajaei, H. Aghaie, K. Zare, M. Aghaie, *Research on Chemical Intermediates*, **39**, 2013, 3579.
- [19] R. Safarkar, G. Ebrahimzadeh Rajaei, S. Khalili-Arjaghi, *Asian Journal of Nanosciences and Materials*, **3**, 2020, 157.
- [20] S.K. Arjaghi, M.K. Alasl, N. Sajjadi, E. Fataei, G.E. Rajaei, *Biological Trace Element Research*, **199**, 2021, 763.
- [21] P.P. Kumar, M.L.D. Bhatlu, K. Sukanya, S. Karthikeyan, N. Jayan, *Materials Today: Proceedings*, **37**, 2021, 3028.
- [22] S.C. Mali, A. Dhaka, C.K. Githala, R. Trivedi, *Biotechnology Reports*, **27**, 2020, e00518.
- [23] K. Pakzad, H. Alinezhad, M. Nasrollahzadeh, *Ceramics International*, **45**, 2019, 17173.
- [24] D. Vaidehi, V. Bhuvaneshwari, D. Bharathi, B.P. Sheetal, *Materials Research Express*, **5**, 2018, 085403.
- [25] G. Ebrahimzadeh Rajaei, H. Aghaie, K. Zare, M. Aghaie, *Journal of Physical & Theoretical Chemistry*, **9**, 2012, 137.
- [26] M. Verma, V. Kumar, A. Katoch, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **76**, 2018, 55.
- [27] K. Velsankar, V. Muthulakshmi, S. Sudhahar, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **8**, 2020, 104123.
- [28] M. Elango, M. Deepa, R. Subramanian, A. Mohamed Musthafa, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **57**, 2018, 1440.