

## Research Paper

# Synthesis of modified Iron Oxide-titanium Oxide superparamagnetic nanocomposites and its application in optimizing methylene blue dye removal

Soheila zare

Graduate of Master of Chemical Engineering , Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran.

**Received:** 2021.5.13

**Revised:** 2021.6.17

**Accepted:** 2021.7.4

### Keywords:

Modified Magnetic Nanophotocatalyst, Titanium Dioxide, Cysteine, Methylene Blue

**Abstract** Synthetic dyes are a common contaminant in industrial effluents. One of the best ways to treat industrial effluents is to use the photocatalytic activity of semiconductors, especially titanium dioxide. In this study, first iron nanoxide was synthesized by co-precipitation method and then iron oxide-titanium oxide nanocomposite was synthesized by sol-gel method. cysteine was used to correct the surface. The use of cysteine, in addition to reducing the energy gap of titanium dioxide, increases the adsorption of methylene blue pollutant molecules on the surface of the titanium dioxide photocatalyst. Investigation and identification of cysteine-modified magnetic titanium dioxide nanoparticles ( $TiO_2.m@Cyc$ ) Using FTIR, XRD, EDX, FESEM and VSM analyzes. Then, using the mini-tab software and experimental design method, the parameters affecting the adsorption process such as pH, irradiation time, temperature and the amount of adsorbent used were investigated and optimized.

**Introduction:** Synthesis of modified ferric oxide-titanium oxide superparamagnetic nanocomposites and its application in optimizing methylene blue dye removal.

**Materials and Methods:** The materials used are the product of Merck Company. Modified nanocomposites were synthesized and identified in a research laboratory. FESEM, FTIR, EDX and VSM detection analyzes were used to investigate and characterize the synthesized nanoparticles. **Findings:** In this way, we can obtain the role of optimal conditions to increase the degradation efficiency of this group of azo dyes.

**Conclusion:** The results showed that the optimal test conditions were pH = 5.5, irradiation time of 55 minutes, temperature of 20 ° C and the amount of adsorbent used was 38 mg / l of adsorbent.

**Citation:** Zare. S. Synthesis of modified Iron Oxide-titanium Oxide superparamagnetic nanocomposites and its application in optimizing methylene blue dye removal. Journal of Nanochemistry & Electrochemistry, 2021; 1 (1): 11- 25.

**\*Corresponding author:** Soheila zare

**Address:** Graduate of Master of Chemical Engineering , Marvdasht Branch, Islamic Azad University, Marvdasht, Iran.

Tell: 07143312364

**Email:** soheila.zare.chem@gmail.com

## Extended abstract

### Introduction

Dyeing and textile industries are the most important consumers of synthetic dyes and chemicals for dyeing processes [1]. The concentration of pigments in the effluent of these industries is lower than other chemicals, but the color intensity of these effluents due to the presence of pigments remaining in the effluent is so high that it can be seen even at very low concentrations [2]. Other characteristic features of these effluents are high color intensity, luminosity, various chemical structures and their resistance to light transmission [3]. Various methods have been proposed for the removal of waste dyes, including biological treatment for the decomposition of pigments, flocculation, adsorption methods, membrane processes, and advanced oxidation [4]. Apart from the advanced oxidation method, these methods generally require a long time to remove the dye, and in many cases complete removal of the dye does not occur [5].

In contrast, the advanced oxidation method based on catalytic and photocatalytic reactions, ozonation, etc. are able to degrade and decompose organic dyes in a short time and with high efficiency [6]. Today, the use of titanium oxide photocatalyst to remove contaminants, especially colored compounds from water due to its unique properties such as non-toxicity, high stability and excellent photocatalytic performance compared to other photocatalysts has been considered [7]. In this regard, different studies have reported different results. In a study conducted by Kakanandi et al. In 2013 in Iran, the use of a composite process of nanoparticles and activated carbon powder was found to be effective in removing RB5 dye from synthetic wastewater. [8] Zhang et al. Modified nanoparticles were considered effective in removing dye from aqueous solutions [9]. In a study conducted in 2017 by Naz Chai Bakhsh Langroudi et al. Was taken. In addition, the response surface methodology (RSM) was used to optimize and increase the color removal efficiency of the photocatalyst [10]. Ranjit et al. In 2017

achieved the same results on the use of semiconductor photocatalysts to remove contaminants in water and the environment [11].

### Materials and Methods

All materials used in the present study are analytical samples and have been used without further concentration and purification. Iron chloride (II) 4 water, iron chloride (III) 6 water, titanium normal butoxide, L-cysteine, Dabco and nitric acid were prepared from Merck company. Ammonia, glacial acetic acid, glutaraldehyde and absolute ethanol were prepared by Sigma Aldrich. Deionized water from Pars Morvarid and Nitrogen Gas Company Bought balloons from Pars Company. Double distilled water was used to prepare all solutions. The pH adjustment was performed using a Metrohm 728 pH meter made by Metrahm Company with a composite reference electrode of calomel glass with two calibrators of 7 and 4 calibrated. . The Hetfich EBA20 centrifuge made in Germany with a maximum of 600 rpm was used to separate the phases. The absorption spectra as well as the adsorption of all standard solutions and the tested solutions were performed using a perkin-Elmer spectrophotometer of Lambda45 model made in the USA with two cm polymer cells. Ultrasonic bath made by Pars Faraso Company, model LBS2 with 285 W power for synthesis process Titanium nanoparticles and nanocomposite fabrication were used.

### Results & Discussion

Cysteine-modified magnetic titanium dioxide composite with high efficiency and effectiveness with minimal use of chemicals, in suitable temperature conditions (ambient temperature) without energy consumption, has the maximum removal of methylene blue dye. The process of heterogeneous photocatalytic oxidation under ultraviolet light is used to photocatalytically degrade methylene blue, which is a high-yield non-biodegradable azo dye. The results obtained in this study clearly show the role of optimal conditions to increase the degradation

efficiency of this group of azo dyes. The amount of dye absorbed by this adsorbent is affected by various parameters such as pH, amount of adsorbent, temperature, contact time.

### **Conclusion**

A new nano-photocatalyst whose surface was synthesized in 3 steps by coprecipitation, sol-gel and nuclear shell methods. This nanophotocatalyst can be used multiple times without loss of photocatalytic activity. A modified magnetic nano-photocatalyst has been used to remove methylene blue dye contaminants in aqueous solution.

### **Ethical Considerations**

#### **Compliance with ethical guidelines**

All subjects fulfill the informed consent.

### **Acknowledgments**

We gratefully acknowledge the financial support of this work by Marvdasht Islamic Azad University research council

### **Authors' contributions**

Design and conceptualization, methodology, data analysis and final writing: Soheila Zare.

### **Conflicts of interest**

The author declared no conflict of interest.

## مقاله پژوهشی

## سنتز نانوکامپوزیت سوپرپارامغناطیسی اکسید آهن-اکسید تیتانیوم اصلاح شده و کاربرد آن در بهینه‌سازی حذف رنگ متیلن بلو

سهیلا زارع

فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۲/۲۳

تاریخ داوری: ۱۴۰۰/۳/۲۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۴/۱۳

## واژه‌های کلیدی:

نانوفوتوکاتالیست مغناطیسی اصلاح شده، تیتانیوم دی اکسید، سیستین، متیلن بلو

**چکیده:** رنگ‌زاهای سنتزی از آلاینده‌های متداول موجود در پساب‌های صنعتی هستند. یکی از بهترین راه‌های تصفیه پساب‌های صنعتی، استفاده از فعالیت فوتوکاتالیستی نیمه‌رساناها به ویژه تیتانیوم دی اکسید می‌باشد. در این پژوهش، ابتدا نانواکسید آهن به روش هم‌رسوبی سنتز و سپس نانوکامپوزیت اکسید آهن-اکسید تیتانیوم به روش سل ژل سنتز شد. به منظور اصلاح سطح از سیستین استفاده شد. استفاده از سیستین، علاوه بر کاهش گاف انرژی تیتانیوم دی اکسید، سبب افزایش جذب مولکول‌های آلاینده‌ی متیلن بلو روی سطح فوتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید می‌شود. بررسی و شناسایی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید مغناطیسی اصلاح شده با سیستین ( $TiO_2.m@Cyc$ ) با استفاده از آنالیزهای FTIR, XRD, EDX, FESEM, VSM صورت گرفت. سپس با استفاده از نرم افزار مینی تب و به روش طراحی آزمایش، پارامترهای اثرگذار بر فرآیند جذب مانند pH، زمان تابش، دما و میزان جاذب مصرفی بررسی و بهینه شد.

**مقدمه و هدف:** سنتز نانوکامپوزیت سوپرپارامغناطیسی اکسید آهن-اکسید تیتانیوم اصلاح شده و کاربرد آن در بهینه‌سازی حذف رنگ متیلن بلو

**مواد و روش‌ها:** مواد مورد استفاده محصول شرکت مرک می‌باشد. نانوکامپوزیت اصلاح شده در آزمایشگاه تحقیقاتی سنتز و شناسایی شده. از آنالیزهای شناسایی FESEM، FTIR، EDX و VSM جهت بررسی و تعیین مشخصات نانوذرات سنتز شده استفاده شد. **یافته‌ها:** با این روش قادریم نقش شرایط بهینه برای بالا بردن بازده تخریب این دسته از رنگ‌های آرو را به دست آوریم. **بحث و نتیجه‌گیری:** نتایج نشان داد، شرایط بهینه‌ی آزمایش در pH=5/5، زمان تابش ۵۵ دقیقه، دمای ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و میزان جاذب مصرفی ۳۸ میلی‌گرم بر لیتر جاذب می‌باشد.

سنتز نانوکامپوزیت سوپرپارامغناطیسی اکسید آهن-اکسید تیتانیوم اصلاح شده و کاربرد آن در بهینه‌سازی حذف رنگ متیلن بلو

## مقدمه

رنگ زازپساب از جمله تصفیه‌ی بیولوژیکی برای تجزیه ساختار مواد رنگی، لخته سازی، روش‌های جذب، فرآیندهای غشایی و اکسیداسیون پیشرفته پیشنهاد شده است [۴]. روش‌های نامبرده به غیر از روش اکسیداسیون پیشرفته، عموماً احتیاج به زمان طولانی برای حذف رنگ دارند و بسیاری از مواقع حذف کامل مواد رنگ‌زا اتفاق نمی‌افتد [۵].

در مقابل روش اکسیداسیون پیشرفته بر پایه‌ی واکنش‌های کاتالیزوری و فوتوکاتالیزوری، اوزوناسیون و غیره قادرند تخریب و تجزیه مواد رنگ-زای آلی را در زمان کوتاه و با بازدهی بالایی انجام دهند [۶]. امروزه استفاده از فوتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید به منظور حذف آلاینده‌ها به ویژه ترکیبات رنگی از آب به دلیل خواص منحصر به فرد آن از جمله

در صنایع رنگرزی و نساجی از مهمترین مصرف‌کنندگان رنگ‌های سنتزی و مواد شیمیایی جهت فرآیندهای رنگرزی می‌باشند [۱]. غلظت مواد رنگی در پساب این صنایع، نسبت به دیگر مواد شیمیایی کمتر است اما شدت رنگ این پساب به دلیل وجود مواد رنگی باقی‌مانده در پساب، به حدی بالاست که حتی در غلظت‌های خیلی پایین نیز قابل رؤیت است [۲]. از ویژگی‌های شاخص دیگر این پساب‌ها، شدت رنگی بالا، درخشندگی، ساختارهای شیمیایی متنوع و مقاومت آن‌ها در برابر عبور نور است [۳]. روش‌های مختلفی جهت حذف مواد

\* نویسنده مسئول: سهیلا زارع

نشانی: فارغ‌التحصیل کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، واحد مرودشت، دانشگاه آزاد اسلامی، مرودشت، ایران

تلفن: ۰۷۱۴۳۳۱۲۳۶۴

پست الکترونیکی: soheila.zare.chem@gmail.com

توسط ناز چائی بخش لنگرودی و همکارانش در سال ۲۰۱۷ انجام دادند، نانوذرات آناتاز تیتانیوم دی اکسید بدون هیچ تغییری و با استفاده از تابش فرابنفش در رنگ‌بری پساب حاوی ماده‌ی رنگ‌زای اسید بلو ۱۱۳ (AB113) به کار گرفته شد. افزون بر این، از روش سطح پاسخ (RSM) برای بهینه‌سازی و افزایش راندمان حذف رنگ از فوتوکاتالیزور، استفاده کردند [۱۰]. رانجیت و همکارانش در سال ۲۰۱۷ نیز به نتایج یکسانی در مورد استفاده از فوتوکاتالیست‌های شبه رسانا به منظور حذف آلاینده‌های موجود در آب و محیط‌زیست دست یافتند [۱۱]. دقیقه با گاز نیتروژن، اکسیژن‌زدایی شد. هم‌زمان ۴۰۰ میلی لیتر محلول ۱/۴ مولار آمونیاک ساخته شده و به مدت ۱۵ دقیقه با گاز نیتروژن اکسیژن‌زدایی شد. سپس محلول آمونیاکی تحت امواج فراصوت قرار داده شد و در حالی که همچنان گاززدایی می‌شد، مخلوط آهن(II) و (III) به محلول آمونیاکی اضافه گردید. مخلوط به مدت ۳۰ دقیقه به هم زده شد و سپس محصول نتیجه با آهن‌ترا از محلول جدا شده و چندین بار با آب یون‌زدایی شده شستشو داده شد و در دمای ۳۵ درجه سانتی گراد قرار داده شده، به صورت ژله‌ای در مرحله‌ی بعدی استفاده گردید.

#### سنتز نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید ( $TiO_2$ )

نانوذرات اکسید تیتانیوم به روش سل-ژل سنتز شد [۱۴]. بر این اساس ۴ میلی لیتر تیتانیوم نرمال بوتوکسید (تترا بوتیل ارتو تیتانت) تحت شرایط اختلاط کامل به صورت قطره قطره به ۲۰۰ میلی لیتر محلول ۱ به ۳ (حجمی) نیتریک اسید-آب در دمای ۵۰ درجه سانتی گراد افزوده شد. محلول واکنش تحت شرایط اختلاط کامل نگه داشته شد تا واکنش کامل شود و یک محلول شفاف حاصل شود. سپس نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید حاصل فیلتر شده و درون ۲۰۰ میلی لیتر آب یون‌زدایی شده پخش شد.

#### سنتز نانوذرات اکسید آهن-اکسید تیتانیوم ( $m-TiO_2$ )

مغناطیسی کردن نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید با ساختار هسته-پوسته انجام گرفت [۱۵]. ۳۵۷ میلی لیتر سوسپانسیون نانوذرات اکسید آهن و ۲۰۰ میلی لیتر سوسپانسیون نانوذرات اکسید تیتانیوم در یک بشر ریخته شده و به مدت ۱ ساعت تحت امواج فراصوت قرار داده شد. سپس محلول به مدت ۳ ساعت در دمای ۷۰ درجه سانتی گراد بهم زده شد. پس از آن ذرات فیلتر شده و درون آون خلاء در دمای محیط خشک شد. در انتها ذرات به مدت ۱ ساعت درون کوره در دمای ۳۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه شد.

#### سنتز نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید مغناطیسی اصلاح‌شده با سیستین

##### ( $m-TiO_2@Cys$ )

اتصال مولکول‌های سیستین به سطح نانوذرات  $m-TiO_2$  از طریق اتصال کووالانسی انجام می‌گیرد [۱۶]. ابتدا ۱ میلی لیتر گلوکارآلدئید و ۱ میلی لیتر استیک اسید گلاسیال به ۳۰ میلی لیتر اتانول مطلق افزوده

غیرسمی بودن، پایداری بالا و عملکرد فوتوکاتالیستی عالی در مقایسه با سایر فوتوکاتالیست‌ها مورد توجه قرار گرفته است [۷]. در این ارتباط مطالعات مختلف، نتایج متفاوتی را گزارش کرده‌اند. در پژوهشی که توسط Kakanandi و همکاران در سال ۲۰۱۳ در ایران استفاده از فرآیند کامپوزیتی نانوذرات و پودر کربن فعال در حذف رنگ RB5 از فاضلاب سنتتیک را مؤثر دانستند [۸]. Zhang و همکاران در سال ۲۰۱۴ در چین به شکل موفقیت‌آمیزی استفاده از نانوذرات اصلاح شده در حذف رنگ از محلول‌های آبی را مؤثر دانستند [۹]. در پژوهشی که

#### مواد و روش‌ها

تمامی مواد مورد استفاده در تحقیق حاضر از نمونه‌های تجزیه‌ای بوده و بدون تغلیظ و خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفته‌اند. کلرید آهن(II) ۴، کلرید آهن(III) ۶، آب، تیتانیوم نرمال بوتوکسید، ال-سیستین، دابکو و نیتریک اسید، از شرکت مرک تهیه شد. آمونیاک، استیک اسید گلاسیال، گلوکارآلدئید و اتانول مطلق از شرکت سیگما آلدْرِیج تهیه گردید. آب یون‌زدایی شده از شرکت پارس مروارید و گاز نیتروژن از شرکت پارس بالن خریداری شد. برای تهیه‌ی تمام محلول‌ها از آب دوبر تقطیر استفاده شد. تنظیم pH با استفاده از pH متر مدل Metrohm 728 ساخت شرکت متراوهم با الکتروود مرجع ترکیبی شیشه کالومل که با دو بافر ۴ و ۷ کالیبره می‌گردد، انجام شد. میکروسکوپ گسیل میدانی مدل SIGMA VP ساخت کمپانی زیس جهت تصویربرداری از نانوذرات سنتز شده استفاده شد. دستگاه سانتریفیوژ Hettich مدل EBA20 ساخت کشور آلمان با حداکثر ۶۰۰ دور در ثانیه برای جداسازی فازها مورد استفاده قرار گرفت. اندازه-گیری طیف جذبی و هم‌چنین جذب همه‌ی محلول‌های استاندارد و محلول‌های مورد آزمایش با استفاده از دستگاه اسپکتروفوتومتر کمپانی perkin-Elmer مدل Lambda45 دو پرتویی ساخت کشور آمریکا با سل‌های پلیمری ۱ cm انجام شد. حمام فراصوت<sup>۴</sup> ساخت شرکت پارس فراسو، مدل LBS2 با قدرت ۲۸۵ W برای فرآیند سنتز نانوذرات تیتانیوم و ساخت نانوکامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت.

#### آماده‌سازی جاذب

جاذب مورد استفاده در تحقیق حاضر یک نانوفوتوکاتالیست می‌باشد که سطح آن طی ۳ مرحله به منظور حذف بهینه‌ی رنگ متیلن بلو اصلاح می‌شود.

#### سنتز نانوذرات اکسید آهن ( $m$ ) نانوذرات اکسید آهن به روش

هم‌رسوبی با کمی تغییر در روش گزارش شده در مراجع سنتز شد [۱۳ و ۱۲]. مطابق این روش ۲/۳۳ گرم کلرید آهن(III) ۶، آب و ۰/۸۶ گرم کلرید آهن(II) ۴ به دقت وزن شده و درون ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۰/۴ مولار هیدروکلریک اسید حل شد و مخلوط به مدت ۱۵

<sup>4</sup> Ultra Sonic System

<sup>5</sup> Vigorous Stirring

<sup>1</sup> Metrohm, USA.

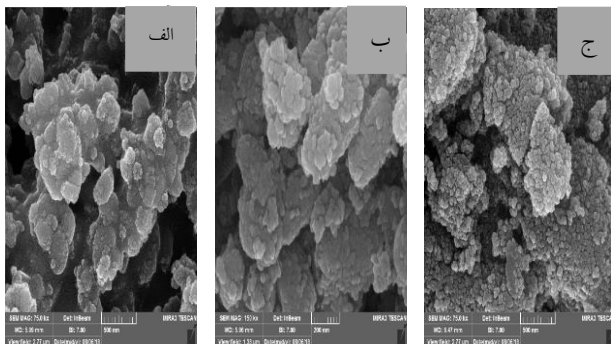
<sup>2</sup> FESEM

<sup>3</sup> Spectrophotometer UV-Vis

نوار جذبی پهن و قوی در ناحیه‌ی  $633\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند  $\text{Ti-O}$  می‌باشد [۱۷]. که با ظهور پیک مربوط به ارتعاشات  $\nu(\text{Fe-O})$  در عدد موجی  $681\text{cm}^{-1}$  به صورت دو پیک متوالی ظاهر شده است [۱۸]. این هم‌پوشانی با توجه به ماهیت معدنی ترکیبات اکسید تیتانیوم و اکسید آهن قابل توجه است. پیک شارپ ناحیه‌ی  $1385\text{cm}^{-1}$  و شانه‌ی کنار آن (در عدد موجی  $1434\text{cm}^{-1}$ ) به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی پیوندهای  $\text{C-O}$  و  $\text{C-S}$  می‌باشد. ظهور پیک نسبتاً شارپ در ناحیه‌ی  $1627\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات کششی پیوند  $\text{C=O}$  می‌باشد [۱۹]. نوار جذبی ضعیف ناحیه‌ی  $2924\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاشات  $\nu(\text{S-H})$  می‌باشد که بیان‌گر وجود سیستین در ساختار نانوذرات می‌باشد. ظهور شانه و پیک در نواحی  $3233\text{cm}^{-1}$  و  $3422\text{cm}^{-1}$  به ترتیب مربوط به ارتعاشات  $\text{OH-}$  و  $\text{NH}_2$  می‌باشد [۲۰].

#### تصاویر میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی

تصاویر FESEM نانوذرات در سه مرحله‌ی اصلاح سطح در شکل ۲ نشان داده شده است. آنالیز مذکور به منظور بررسی مورفولوژی و ویژگی سطحی نانوذرات در ۲۵ KV انجام شد.



شکل ۲. تصویر FESEM نانوذرات از سمت چپ: الف) m،

ب)  $\text{TiO}_2$ ، ج)  $\text{TiO}_2@\text{Cys}$

شکل ۲-الف نانوذرات کروی و بعضاً نامتقارن اکسید آهن را نشان می‌دهد که پس از رشد و هسته‌زایی طی تکامل استوالد کلوخه شده‌اند و به صورت توده‌ای در آمده‌اند. همانطور که در تصویر دیده می‌شود، ذرات مغناطیسی شده، سطح ویژه‌ی نسبتاً یکنواختی دارند. در شکل ۲-ب، نانوذرات اکسید آهن سنتز شده در مرحله‌ی اول، توسط یک

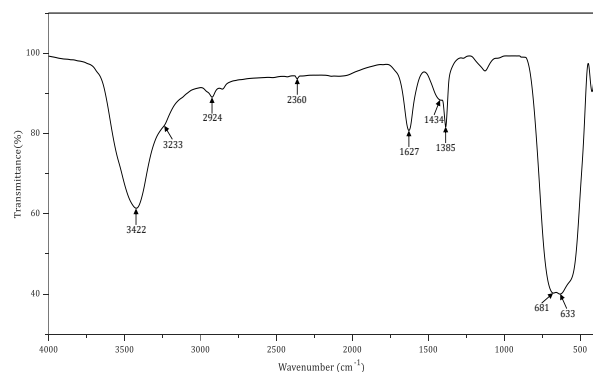
شد و تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد. سپس ۰/۶ گرم سیستین با دقت وزن شد و درون ۱۰ میلی‌لیتر اتانول مطلق پخش گردید و تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد حرارت داده شد و به محلول قبل اضافه شد. مخلوط به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد بازروانی شد. پس از آن رسوبات ته‌نشین‌شده، فیلتر شده و با ۵۰ میلی‌لیتر اتانول داغ شستشو داده شد و درون یک دسیکاتور خلاء، روی کلسیم کلرید به مدت ۴۸ ساعت خشک شد. رسوبات سیستین-گلوتار آلدهید، روغنی شکل سبزرنگ هستند. رسوبات سیستین-گلوتار آلدهید سنتز شده، به ۱۰۰ میلی‌لیتر اتانول مطلق اضافه شد. ۲ میلی‌لیتر گلوتار آلدهید و ۱ میلی‌لیتر پی‌پیریدین به محلول افزوده شد. نانوذرات  $\text{m-TiO}_2$  درون محلول ریخته شد و مخلوط به مدت ۴۸ ساعت در دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد بازروانی شد. سپس ذرات فیلتر شده، با اتانول داغ چندین مرتبه شستشو داده شده و درون آون الکتریکی در دمای ۴۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت تا کاملاً خشک شود. پس از آن ذرات توسط آسیاب پودر شدند تا جهت انجام فرآیند حذف رنگ از محلول آبی مورد استفاده قرار گیرند.

#### نتایج و بحث:

از آنالیزهای شناسایی FTIR، FESEM، EDX و VSM جهت بررسی و تعیین مشخصات نانوذرات سنتز شده استفاده شد.

#### طیف سنجی مادون قرمز

آنالیز FT-IR به منظور شناسایی و اثبات موفقیت آمیز بودن فرآیند اصلاح سطح نانوذرات استفاده شد. طیف مادون قرمز بدست آمده از نانوذرات  $\text{m-TiO}_2@\text{Cys}$  در شکل ۱ نشان داده شده است.



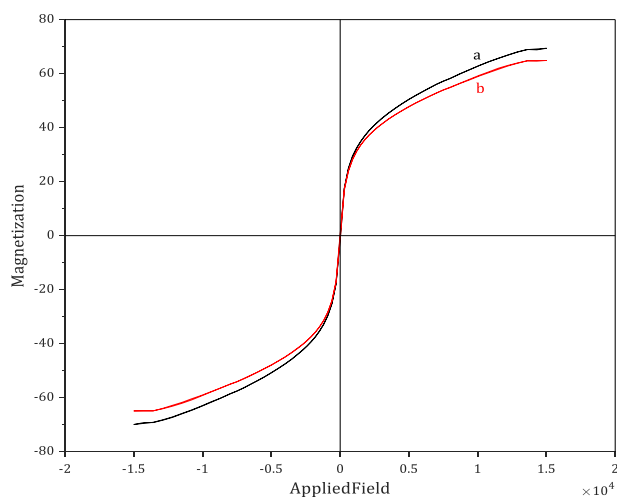
شکل ۱. طیف مادون قرمز نانوذرات  $\text{TiO}_2@\text{Cys}$



پوسته‌ی تیتانیومی پوشیده شده است و یک ساختار هسته-پوسته‌ی اکسید آهن-اکسید تیتانیوم تشکیل شده است. شکل ۲-ج که تصویر آخرین مرحله‌ی اصلاح سطح می‌باشد، به خوبی نشان می‌دهد که مولکول‌های کوچک و سفیدرنگ سیستئین در سطح ساختار هسته-پوسته‌ای سنتز شده پخش شده‌اند و به صورت یک فاز مجزا قابل تشخیص هستند [۲۱ و ۲۲].

طیف سنجی پراش انرژی پرتوی ایکس

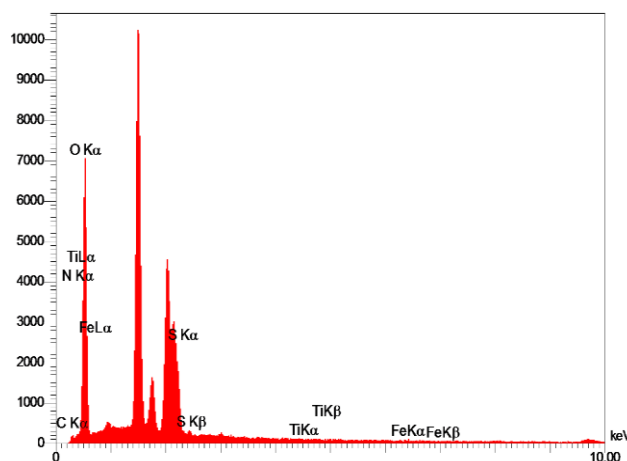
نتایج حاصل از طیف EDX نانوذرات m-TiO<sub>2</sub>@Cys در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل ۴. نمودار VSM نانوذرات: الف) m-TiO<sub>2</sub> (ب) m-TiO<sub>2</sub>@Cys

### TiO<sub>2</sub>@Cys

کاهش اندک مغناطش اشباع نانوذرات مغناطیسی پوشش داده شده، بیان‌گر پوشش نازک لایه‌ی فوتوکاتالیستی بر سطح نانوذرات مغناطیسی می‌باشد که این موضوع بیان‌کننده‌ی حفظ ابعاد نانومتری ذرات و عدم حجیم شدن نانوساختار پس از فرآیند اصلاح سطح می‌باشد که بسیار مطلوب است. با توجه به شکل ۴، در دمای انجام آزمون VSM (دمای اتاق) حلقه‌ای مشاهده نمی‌شود و مساحت حلقه‌ی هیستریز نانوذرات ناچیز و در حد صفر است و روند مغناطش برگشت‌پذیر، بدون بازدارندگی مغناطیسی و فاقد مغناطش پسماند می‌باشد که این مطلب



شکل ۳. طیف EDS کمپلکس m-TiO<sub>2</sub>@Cys

بررسی نتایج بیان‌گر این است که نانوساختار سنتز شده عناصر کربن، اکسیژن، نیتروژن، گوگرد، تیتانیوم و آهن را در ساختار خود دارد که به ترتیب وجود زنجیره‌های کربنی، گروه‌های اکسیدی، گروه‌های عاملی آمیدی و تیول ذرات فوتوکاتالیستی و ذرات مغناطیسی را در ساختار کاتالیزور نوری m-TiO<sub>2</sub>@Cys تایید می‌کند [۲۳ و ۲۴].

بررسی خواص مغناطیسی به روش مغناطیس‌سنجی نمونه‌ی مرعش

نشان‌دهنده‌ی رفتار سوپرپارامغناطیس نانوذرات سنتز شده می‌باشد [۲۵].

#### طراحی آزمایش

در این پژوهش پارامترهای موثر بر تخریب فوتوکاتالیزوری رنگ‌دانه‌ی متیلن بلو با استفاده از روش غربال‌گری در نرم‌افزار مینی‌تب نسخه‌ی ۲۰۱۸ بررسی شد و پارامترهای غلظت نانوذره ( $X_1$ ) در بازه‌ی ۵ تا  $65 \text{ mgL}^{-1}$  دما ( $X_2$ ) از مقدار صفر تا ۸۰ درجه سانتی‌گراد،  $\text{pH}$  ( $X_3$ ) از میزان ۲/۵ تا ۸/۵ و زمان ( $X_4$ ) بین ۵ تا ۶۵ دقیقه به عنوان فاکتورهای موثر بر فرآیند شناخته شدند. به منظور تعیین شرایط بهینه‌ی فرآیند، یک طراحی آزمایش بر مبنای روش رویه‌ی پاسخ (RSM) برای چهار متغیر مستقل ذکر شده، هر کدام در پنج سطح با هشت نقطه‌ی محوری و هفت تکرار در مرکز (جهت پیش‌بینی خطای خالص) برای برازش یک مدل چندجمله‌ای درجه دوم، در نرم‌افزار مینی‌تب انجام گرفت [۲۶]. محدوده‌ی متغیرهای در نظر گرفته شده در طراحی آزمایش در جدول ۱ آورده شده است. این طراحی منتج به ۳۱ آزمایش شد (جدول ۱).

جدول ۱. محدوده‌ی متغیرهای در نظر گرفته شده در طراحی آزمایش RSM

محدوده‌ی متغیرها					متغیرهای آزمایش
-۲	-۱	۰	+۱	+۲	
۵	۲۰	۳۵	۵۰	۶۵	غلظت نانوذره
۰	۲۰	۴۰	۶۰	۸۰	دما
۲/۵	۴	۵/۵	۷	۸/۵	pH
۵	۲۰	۳۵	۵۰	۶۵	زمان

نقاط محوری به طراحی فاکتوریل جهت تخمین انحنای مدل اضافه شد. جهت به حداقل رساندن تأثیرات غیرقابل پیش‌بینی، تمامی آزمایشات به طور تصادفی انجام شد. هر آزمایش با ۵ مرتبه تکرار صورت پذیرفت، بیشترین و کمترین میزان پاسخ حذف شده و پاسخ نهایی میانگین سه مقدار میانی اندازه‌گیری شده بود. متغیرها مطابق معادله‌ی زیر کدگذاری شدند:

$$Z_i = \frac{X_i - X_{0i}}{\Delta X_i} \quad i=1,2,3,4$$

که در معادله‌ی فوق  $Z_i$  مقدار کد شده‌ی متغیر مستقل،  $X_i$  مقدار واقعی آن،  $X_{0i}$  مقدار متغیر مستقل در نقطه‌ی مرکزی و  $\Delta X_i$  گام افزایش متغیر  $X_i$  می‌باشد. در اینجا از یک مدل برازش چندجمله‌ای درجه دوم برای بیان پاسخ به عنوان تابعی از متغیرهای وابسته مانند معادله‌ی زیر استفاده شده است:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 \beta_{ij} X_i X_j \quad (2)$$

که در رابطه‌ی فوق  $Y$  متغیر پاسخ (درصد حذف رنگ)،  $\beta_0$  ثابت مدل،  $\beta_i$ ،  $\beta_{ii}$  و  $\beta_{ij}$  به ترتیب ضرایب خطی، درجه دوم و برهم‌کنش دوتایی می‌باشند. ضرایب مدل برازشی با وارد کردن داده‌های جدول ۴ به نرم‌افزار مینی‌تب محاسبه می‌شود. در این جدول  $X_1$  غلظت نانوذره بر حسب ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )،  $X_2$  دما بر حسب درجه سانتی‌گراد،  $X_3$  نماد pH و  $X_4$  زمان بر حسب دقیقه می‌باشد.



جدول ۲. طراحی آزمایش پاسخ سطحی برای آزمایش تخریب فوتوکاتالیزوری متیلن بلو

پاسخ Removal%	متغیرهای فرآیندی				سطوح کد شده				آزمایش
	X <sub>4</sub> (min)	X <sub>3</sub>	X <sub>2</sub> (°C)	X <sub>1</sub> (mg. L <sup>-1</sup> )	Z <sub>4</sub>	Z <sub>3</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>1</sub>	
۷۲	۲۰	۵۰	۷	۵۰	-۱	+۱	+۱	+۱	۱
۶۲	۶۰	۵۰	۴	۲۰	+۱	+۱	-۱	-۱	۲
۵۸	۲۰	۲۰	۴	۵۰	-۱	-۱	-۱	+۱	۳
۶۹	۲۰	۵۰	۴	۲۰	-۱	+۱	-۱	-۱	۴
۴۲	۶۰	۲۰	۴	۲۰	+۱	-۱	-۱	-۱	۵
۶۰	۶۰	۵۰	۷	۲۰	+۱	+۱	+۱	-۱	۶
۶۴	۶۰	۵۰	۴	۵۰	+۱	+۱	-۱	+۱	۷
۷۴	۲۰	۵۰	۴	۵۰	-۱	+۱	-۱	+۱	۸
۷۰	۴۰	۳۵	۵/۵	۳۵	.	.	.	.	۹
۶۴	۲۰	۵۰	۷	۲۰	-۱	+۱	+۱	-۱	۱۰
۵۳	۸۰	۳۵	۵/۵	۳۵	+۲	.	.	.	۱۱
۶۹	۴۰	۳۵	۵/۵	۳۵	.	.	.	.	۱۲
۶۹	۴۰	۳۵	۵/۵	۳۵	.	.	.	.	۱۳
۶۸	۴۰	۳۵	۵/۵	۳۵	.	.	.	.	۱۴
۶۰	۶۰	۵۰	۷	۵۰	+۱	+۱	+۱	+۱	۱۵
۷۰	۴۰	۳۵	۵/۵	۳۵	.	.	.	.	۱۶
۶۶	۴۰	۳۵	۲/۵	۳۵	.	.	-۲	.	۱۷
۵۲	.	۳۵	۵/۵	۳۵	-۲	.	.	.	۱۸
۵۵	۲۰	۲۰	۷	۵۰	-۱	-۱	+۱	+۱	۱۹
۶۴	۴۰	۳۵	۸/۵	۳۵	.	.	+۲	.	۲۰
۶۸	۴۰	۳۵	۵/۵	۳۵	.	.	.	.	۲۱
۶۸	۴۰	۶۵	۵/۵	۳۵	.	+۲	.	.	۲۲
۶۰	۴۰	۳۵	۵/۵	۶۵	.	.	.	+۲	۲۳
۳۹	۶۰	۲۰	۷	۲۰	+۱	-۱	+۱	-۱	۲۴
۴۹	۴۰	۵	۵/۵	۳۵	.	-۲	.	.	۲۵
۶۹	۴۰	۳۵	۵/۵	۳۵	.	.	.	.	۲۶
۴۷	۴۰	۳۵	۵/۵	۵	.	.	.	-۲	۲۷
۴۸	۶۰	۲۰	۷	۵۰	+۱	-۱	+۱	+۱	۲۸
۵۲	۶۰	۲۰	۴	۵۰	+۱	-۱	-۱	+۱	۲۹
۴۹	۲۰	۲۰	۷	۲۰	-۱	-۱	+۱	-۱	۳۰
۵۱	۲۰	۲۰	۴	۲۰	-۱	-۱	-۱	-۱	۳۱

برازش مدل و تحلیل داده‌های آزمایش

جدول ۲ شد. ضرایب برازش چندگانه‌ی مدل چندجمله‌ای درجه دوم

جهت بررسی و بهینه‌سازی فرآیند تخریب فوتوکاتالیزوری از یک

(معادله‌ی (۲)) جهت پیش بینی میزان حذف متیلن بلو با روش کمترین

طراحی آزمایش RSM با محدودی‌های متغیرهای مورد اشاره در جدول ۱

مربعات تعیین شد که در جدول ۳ خلاصه‌نویسی شده است. برای هر

استفاده شد که این طراحی منتج به ۳۱ آزمایش با نتایج مذکور در

عبارت در مدل یک مقدار کوچک p-value میزان تاثیرگذاری

متغیرهای مورد آزمایش را نشان می دهد. در این مطالعه طراحی آزمایش در سطح اطمینان ۹۵٪ انجام گرفته است. لذا مقادیر  $\alpha < 0.04$  به عنوان پارامترهای بسیار بامعنی؛ مقادیر  $0.04 < \alpha < 0.1$  به عنوان فاکتورهای بامعنی<sup>۳</sup> و مقادیر  $0.1 > \alpha$  به عنوان پارامترهای بی معنی<sup>۳</sup> در نظر گرفته شد. بدین ترتیب غلظت نانوذره ( $\beta_1$ )، زمان ( $\beta_3$ ) و دما ( $\beta_4$ ) و اثرات درجه دوم غلظت نانوفوتوکاتالیست ( $\beta_{22}$ )، زمان ( $\beta_{33}$ ) و دما ( $\beta_{44}$ ) بر فرآیند کاملاً معنی دار هستند؛ اثر خطی pH ( $\beta_2$ ) و اثر درجه دوم pH ( $\beta_{22}$ ) معنی دار هستند؛ و کلیه برهم کنش های دوتایی ( $\beta_{ij}$ ) بر فرآیند بدون معنی هستند. همچنین مجموعه ی نتایج نشان می دهد که مدل مورد استفاده جهت تخمین شرایط بهینه ی فرآیند تجزیه ی فوتوکاتالیستی با توجه به عدم معنی دار بودن پارامتر عدم تطابق در سطح اطمینان ۹۵٪ ( $p > 0.04$ )، مناسب است.

<sup>1</sup> High Significant

<sup>2</sup> Significant

<sup>3</sup> Not Significant

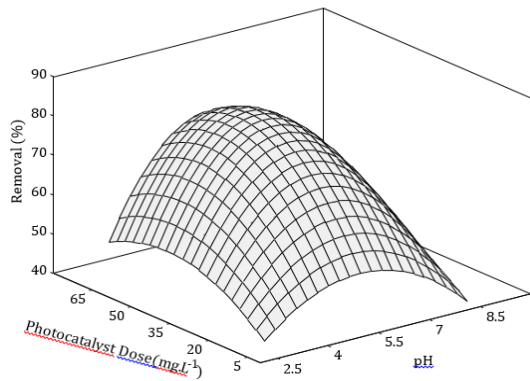
جدول ۳. آنالیز واریانس (ANOVA) مدل سطح پاسخ برای آزمایش تخریب فوتوکاتالیزوری متیلن بلو

منبع	درجه‌ی آزادی	مجموع مربعات خطا	میانگین مربعات خطا	آزمون F	معناداری آماری
مدل	۱۴	۲۵۵۵/۸۸	۱۸۲/۵۶	۱۴/۹۷	۰/۰۰۰*
اثرات خطی	۱	۲۲۲/۰۴	۲۲۲/۰۴	۱۸/۲۱	۰/۰۰۱*
	۱	۳۵/۰۴	۳۵/۰۴	۲/۸۷	۰/۱۰۹
	۱	۱۱۹/۰۴	۱۱۹/۰۴	۹۷/۶۰	۰/۰۰۰*
	۱	۱۶۵/۳۸	۱۶۵/۳۸	۱۳/۵۶	۰/۰۰۲*
اثر مربعات	۱	۴۲۷/۰۸	۴۲۷/۰۸	۳۵/۰۳	۰/۰۰۰*
	۱	۲۸/۰۰	۲۸/۰۰	۲/۳۰	۰/۱۴۹
	۱	۱۹۵/۴۸	۱۹۵/۴۸	۱۶/۰۳	۰/۰۰۱*
	۱	۴۸۴/۱۲	۴۸۴/۱۲	۳۹/۷۱	۰/۰۰۰*
اثرات متقابل	۱	۰/۰۶	۰/۰۶	۰/۰۱	۰/۹۴۴
	۱	۱۸/۰۶	۱۸/۰۶	۱/۴۸	۰/۲۴۱
	۱	۱/۵۶	۱/۵۶	۰/۱۳	۰/۷۲۵
	۱	۰/۰۶	۰/۰۶	۰/۰۱	۰/۹۴۴
	۱	۰/۰۶	۰/۰۶	۰/۰۱	۰/۹۴۴
	۱	۰/۰۶	۰/۰۶	۰/۰۱	۰/۹۴۴
خطای باقی مانده	۱۰	۱۹۱/۰۸	۱۹/۱۱	۲۸/۶۶	۰/۰۰۰*
	۶	۴/۰۰	۰/۶۷	-	-
R <sup>2</sup>			۹۴/۹۱		
R <sup>2</sup> تعدیل شده			۹۰/۷۱		

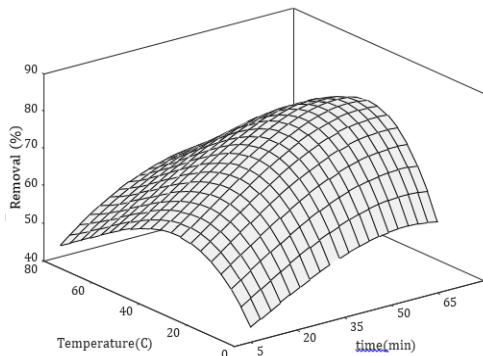
بهینه‌سازی تخریب متیلن بلو

شرایط بهینه‌ی آزمایش زمانی اتفاق می‌افتد که میزان تخریب بیشینه باشد. جهت محاسبه‌ی شرایط بهینه‌ی هر فاکتور، در معادله‌ی (۲) مقادیر سه پارامتر در سطح میانی جایگذاری شده و از یک فاکتور مشتق گرفته می‌شود و با مساوی صفر قرار دادن، معادله‌ی (۳) مقدار بهینه‌ی پارامتر مورد نظر محاسبه می‌گردد.

<sup>1</sup> Lack of Fit<sup>2</sup> Total Error



شکل ۵. رسم رویه‌ی پاسخ-کانتور برای میزان حذف متیلن بلو به عنوان تابعی از: الف) غلظت نانوکاتالیست ( $X_1$ ) و pH ( $X_2$ ) با تثبیت دما و زمان در سطح میانی



شکل ۶. رسم رویه‌ی پاسخ-کانتور برای میزان حذف متیلن بلو به عنوان تابعی از: ب) دما ( $X_3$ ) و زمان ( $X_4$ ) با تثبیت غلظت نانوکاتالیست و pH در سطح میانی

**الف) بررسی تأثیر غلظت نانوذره-pH:** با ثابت در نظر گرفتن زمان و دما در سطح میانی منحنی، در مقادیر  $pH = 5/5$  و غلظت نانوکاتالیست ۳۸ میلی‌گرم بر لیتر، حداکثر میزان حذف را در نقطه‌ی تلاقی دو منحنی نشان می‌دهد. طبق این نمودار، میزان جذب در غلظت‌های اولیه‌ی بالاتر بیشتر است، به این دلیل که مقاومت در برابر جذب در نتیجه‌ی افزایش نیروی انتقال جرم، کاهش یافته و همچنین افزایش غلظت اولیه، باعث افزایش اثر متقابل بین جاذب و رنگ می‌شود [۲۷]. از طرفی رادیکال‌های هیدروکسیل از واکنش بین یون‌های هیدروکسید و حفره‌های مثبت گونه‌های اکسیدکننده‌ی مهمی در pH

$$R = -18.9 + 1.627m + 4.31pH + 1.472t + 0.747T - 0.01718m^2 - 0.440pH^2 - 0.01162t^2 - 0.01029T^2 - 0.0028m \times pH - 0.00472m \times t - 0.00104m \times T - 0.0028pH \times t - 0.0021pH \times T - 0.00021t \times T \quad (3)$$

این فرآیند برای هر چهار متغیر وابسته انجام می‌گیرد. نتایج بهینه‌سازی در جدول ۴ خلاصه‌نویسی شده است.

جدول ۴. شرایط بهینه‌ی آزمایش تخریب فوتوکاتالیزوری

غلظت نانوذره ( $mg \cdot L^{-1}$ )	دما ( $^{\circ}C$ )	pH	زمان (دقیقه)	بیشترین میزان حذف متیلن بلو (%)
۳۸	۲۰	۵/۵	۵۵	۸۱

#### تحلیل نتایج پاسخ سطحی

گراف‌های سه‌بعدی-کانتور مطابق معادله‌ی (۳) جهت بررسی اثر متقابل پارامترها رسم شد. سه پارامتر در سطح میانی جایگذاری شده و از یک فاکتور مشتق گرفته می‌شود و با مساوی صفر قرار دادن، معادله‌ی (۳) مقدار بهینه‌ی پارامتر مورد نظر محاسبه می‌گردد.

## ملاحظات اخلاقی

### پیروی از اصول اخلاق پژوهش

در مطالعه‌ی حاضر، فرم‌های رضایت‌نامه آگاهانه توسط تمامی آزمودنی‌ها تکمیل شد.

## تشکر و قدردانی

نویسنده از معاونت پژوهشی دانشگاه مرودشت به خاطر حمایت در انجام کار تحقیقاتی حاضر تشکر و قدردانی می‌کند.

پایین‌اند، درحالی‌که رادیکال‌های هیدروکسیل گونه‌های غالب، در pH خنثی یا بالاتر به‌شمار می‌آیند. در محلول‌های قلیایی، یون‌های هیدروکسید در دسترس در سطح تیتانیوم دی‌اکسید، اکسید و رادیکال-های هیدروکسیل آسان‌تر تولید می‌شوند، در نتیجه، کارایی فرآیند فوتوکاتالیستی افزایش می‌یابد [۲۸]. در نهایت در نتیجه‌ی تالاقی اثر این دو پارامتر در مقادیر بهینه‌ی خود، بیشترین میزان حذف رنگ مشاهده می‌گردد.

**ب) بررسی تأثیر زمان-دما:** با ثابت در نظر گرفتن میزان غلظت نانوذره و pH در سطح میانی منحنی، در مقادیر دمای ۲۰ درجه‌ی سانتی‌گراد و مدت زمان تابش ۵۵ دقیقه حداکثر میزان حذف را در نقطه‌ی تالاقی دو پارامتر نشان می‌دهد. طبق این نمودار، دلیل بسیار مهم که بیشترین احتمال را در افزایش راندمان حذف دارد، این است که با افزایش مدت زمان تابش نور UV به محلول رنگی، باعث افزایش تعداد رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده می‌گردد و در نتیجه سرعت حذف رنگ نیز افزایش می‌یابد [۲۹]. از طرفی انجام فرآیند اکسیداسیون در دمای محیط نیز بیان‌گر عدم نیاز به مصرف انرژی جهت انجام فرآیند اکسیداسیون می‌باشد [۳۰]. که در نتیجه‌ی تالاقی اثر این دو پارامتر در مقادیر بهینه‌ی خود، بیشترین میزان حذف رنگ مشاهده می‌گردد.

## نتیجه‌گیری

کامپوزیت تیتانیوم دی‌اکساید مغناطیسی اصلاح شده با سیستین با کارایی و بازده بالا با حداقل مصرف مواد شیمیایی، در شرایط مناسب دمایی (دمای محیط) بدون مصرف انرژی حذف حداکثر رنگ متیلن بلو را دارا می‌باشد. فرآیند اکسایش فوتوکاتالیزوری ناهمگن تحت تابش نور فرابنفش به منظور تخریب فوتوکاتالیزوری رنگ متیلن بلو که جزء رنگ‌های آزو زیست تخریب‌ناپذیر با بازده بالا هستند، کاربرد دارد. نتایج به دست آمده در این تحقیق به روشنی نقش شرایط بهینه برای بالا بردن بازده تخریب این دسته از رنگ‌های آزو را نشان می‌دهد. مقدار رنگ جذب شده توسط این جاذب تحت تأثیر پارامترهای مختلفی مانند pH، مقدار جاذب، دما، زمان تماس قرار می‌گیرد.

## مشارکت نویسندگان

طراحی و ایده‌پردازی، روش‌شناسی و تحلیل داده‌ها و نگارش نهایی: سهیلا زارع

## تعارض منافع

بنابر اظهار نویسندگان مقاله حاضر فاقد هرگونه تعارض منافع بوده است.

## References

1. Aksu Z., " [Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review](#)", *Process Biochem.*, 2005 40 (3-4): 997-1026.
2. Somasiri W., Li, X.F., Ruan, W.Q., Jian, C., " [Evaluation of the efficacy of upflow anaerobic sludge blanket reactor of colour and reduction of COD in real textile wastewater](#)", *Bioresour Technol.*, 2008, 99 (9): 3692-9.
3. Kamat, P.S., Huehn, R.R.N., " [Semiconductor nanostructures for simultaneous detection and degradation of organic contaminants in water](#)", *Photochem. Photobiol. Chem.*, 2009, 42: 37-57.
4. Damodar, R.A., Yua, S.J., " [Performance of an integrated membrane photo-catalytic reactor for the removal of reactive black 5](#)", *Separation and Purification Technology*, 2010, 71: 44-49
5. Sathre R, Greenblatt JB, Walczak K, Sharp ID, Stevens JC, Ager III JW, Houle FA : " [Opportunities to improve the net energy performance of photoelectrochemical water-splitting technology](#)". *Energy Environ Sci*, 2016, 9 :803-819.
6. Choi, J.R., Tachikawa, T., Fujitsuka, M., Majima, T., " [Europium-based metal-organic framework as a photocatalyst for the one-electron oxidation of organic compounds](#)". *May 2013 Langmuir* 26,10437-10443. 2010. *J. Hazard. Mater.* 2006; 144, 93-100. doi: 10.1016.
7. Wang Q, Hisatomi T, Suzuki Y, Pan Z, Seo J, Katayama M, Minegishi T, Nishiyama H, Takata T, Seki K, Kudo A, Yamada T, Domen K : " [Particulate photocatalyst sheets based on carbon conductor layer for efficient Z-scheme pure-water splitting at ambient pressure](#)". *J Am Chem Soc*, 2017, 139 :1675-1683.
8. Kakavandi B, Kalantary RR, Esrafiy A. Isotherm, " [Kinetic and Thermodynamic of Reactive Blue 5 \(RB5\) Dye Adsorbing Using Fe3O4 Nanoparticles and Activated Carbon Magnetic Composite](#)" *Journal of color Science and technology*, 2013, ;7:237-.
9. Zhang Y, Shen S, Wang S. A " [dual function magnetic nanomaterial modified with lysine for removal of organic dyes from water solution](#)". *Chemical Engineering Journal*;239:250- 6. 2014.
10. Chaibakhsh L, Talebi S, Moradi Z, " [Optimization of Photo degradation of Acid Blue 113 Dye on Anatase TiO2 Nanocatalyst Using Response Surface Methodology](#)". *Chemical Engineering Journal October 2017*.
11. Ranjit K. Nath, et al, " [An environment-friendly solution for indoor air purification by using renewable photocatalysts in concrete](#)", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 62 (3) 1184-1194.
12. Colmenare s, J.C., Ouyang, W., Ojeda, M., Kuna, E., Chernyayeva, O., Lisovytskiy, D., De, S., Luque, R., Balu, A.M., " [Mild ultrasound-assisted synthesis of TiO2 supported on magnetic nanocomposites for selective photo-oxidation of benzyl alcohol](#)". *Appl. Catal. B - Environ.*, 2016, 183, 107-112.
13. Haridas, V., S. Sugunan, and B.N. Narayanan, " [One-pot low-temperature green synthesis of magnetic graphene nanocomposite for the selective reduction of nitrobenzene](#)". *Journal of Solid State Chemistry*2018,. 262: p. 287-293 .
14. L. Ciccotti, L.A.S. do vale, " [Fe3O4@TiO2 preparation and catalytic activity in heterogeneous Photocatalytic and ozonation processes](#)" *Catalysis Science & Technology*, January 2015, DOI: 10.1039/x0xx00000x .

15. Salamat, S, Y H, B. N, "[Synthesis of magnetic core-shell Fe3O4@TiO2 nanoparticles from electric arc furnace dust for photocatalytic degradation of steel mill wastewater](#)", RSC Advances March 2017.
16. AbouEl-Reash, Y.G., "[Magnetic chitosan modified with cysteine-glutaraldehyde as adsorbent for removal of heavy metals from water](#)". Journal of Environmental Chemical Engineering 2016, 4(4): p. 3835-3847. 2016
17. Wang, P.Q, Yang B, Jian-Y, Zhou F, and Ya-Q.H. "[One-pot Synthesis of Rutile TiO2 Nanoparticle Modified Anatase TiO2 Nanorods Toward Enhanced Photocatalytic Reduction of CO2 Into Hydrocarbon Fuels](#)". Catalysis Communications, 2013, 31: 144-144.
۱۸. رازقی زاده، ع؛ الهی، ا، بررسی پرتوی جذبی UV-VIS لایه‌های نانوساختار رنگ تهیه شده TiO2 با استفاده از رنگدانه‌های سیانیدین توت سیاه به روش سل-ژل فوق بحرانی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۱۳۹۵، ۲ (۳۵): ۱ تا ۱۶.
19. Estifae P., Haghghi M., Mohammadi N., Rahmani F., "[CO Oxidation over Sonochemically Synthesized Pd-Cu/Al2O3 Nanocatalyst Used in Hydrogen Purification: Effect of Pd Loading and Ultrasound Irradiation Time](#)", *Ultrason. Sonochem.* 2015, 21(3): 1155-1165.
۲۰. یحوی، س ر؛ حقیقی، م، شفیع، س؛ عبدالهی فر، م؛ رحمانی، فرهاد؛ سنتر نانوکاتالیست Ni-CO/ Al2O3 به روش تلقیح برای تولید هیدروژن با استفاده از فرآیند ریفرمینگ خشک متان، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، ۱۳۹۷، ۲ (۳۷): ۱ تا ۸.
21. N.P. Radhika, et al., "[Recent advances in nano-photocatalysts for organic synthesis](#)" Arabian Journal of Chemistry 2016, 315 8–21.
22. Gang-Juan Lee, Jerry J." [Recent developments in ZnS photocatalysts from synthesis to photocatalytic applications](#)" Powder Technology, 2017, 318 8–22
23. Yuan, R., et al., "[Efficient synthesis of TiO2 and the mechanisms of oxidation and exfoliation](#)". Applied Surface Science, 2017, 416: 868-877.
24. Goh, T.W., Xiao, C., "[Maligal-Ganesh, R.V., Li, X., Huang, W., 2015. "Utilizing mixed-linker zirconium based metal-organic frameworks to enhance the visible light photocatalytic oxidation of alcohol"](#). Chem. Eng. J, 2015, 124, 45–51.
25. Cui, X., et al., "[Sonochemical fabrication of folic acid functionalized multistimuli-responsive magnetic TiO2-based nanocapsules for targeted drug delivery](#)". Chemical Engineering, 2017, 326: p. 839-848. Journal.
26. Montgomery, D.C, "[Designs and analysis of experiments](#)". Sixth edition, John Wiley and sons, Inc. May 2014.
27. Lee T.Y., Kim H.S., Park N.G., "[Evaluation of Limiting Factors Affecting Photovoltaic Performance of Low-Temperature-Processed TiO2 Films in Dye-Sensitized Solar](#)" Cells, Chem. Phys. Chem. 2014, 99(5): 1094-1104.
28. Al-Hamdi, Abdullah M., Rinner Uwe., "[Tin dioxide as a photocatalyst for water treatment](#)" Elsevier January. 2017, 190 (205): 193-196.
29. Georgieva V., Gadjanova V., Grechnikov A., Donkov N., Sendova-Vassileva M., Stefanov P., Kirilov R., "[Sol-Gel TiO2 Films as NO2 Gas Sensors](#)", Journal of Physics: Conference Series, 2014, 995(1): 012020.
30. \_Apollo S., Onyongo M. S., Ochieng A., "[UV/H2O2/TiO2/Zeolite Hybrid System for Treatment of Molasses Wastewater](#)", Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE), 2014, 33(2): 107-117.



