

تخریب فتوکاتالیستی متیلن بلو به کمک نانوکامپوزیت ZnO/SnO₂

صمد صباغی*+

بخش نانومهندسی شیمی، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

فاطمه دوراچی

بخش نانومهندسی شیمی، پردیس بین‌الملل، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

چکیده: با توجه به آلودگی محیط زیست توسط پساب‌های رنگی نیاز به مواد نانوساختاری بیش‌تر نمایان می‌شود. در نتیجه در این پژوهش، خاصیت رنگبری نانوکامپوزیت ZnO/SnO₂ مورد بررسی قرار گرفت. برای تولید نانوکامپوزیت مورد نظر از روش هم رسوبی استفاده شده است. ویژگی‌های نانوکامپوزیت مورد نظر با آنالیزهای FT-IR، XRD، DLS و SEM بررسی شده که اندازه نانوکامپوزیت حدود ۱۵ نانومتر به دست آمد. اثر پارامترهای گوناگون مانند غلظت اولیه پساب، مقدار کاتالیست و زمان بررسی شد. کاهش در اندازه ذره‌های نانوکامپوزیت به دلیل افزایش آن در مساحت سطح، سبب افزایش میزان رنگبری شد. درصد حذف رنگ برای کلیه آزمایش‌های انجام شده ۱۰۰٪ بوده ولی تفاوت در زمان حذف کامل رنگ بود. شایان ذکر است که کاهش در غلظت رنگ متیلن بلو در محدوده غلظت‌های مورد آزمایش، سبب کاهش زمان رنگبری شده و با افزایش مقدار نانوکامپوزیت در بازه‌ی مقدارهای مورد آزمایش، کاهش در زمان رنگبری دیده شد.

واژه‌های کلیدی: رنگبری؛ پساب؛ نانوکامپوزیت؛ ZnO/SnO₂؛ هم رسوبی.

KEYWORDS: Decolorization; Wastewater; Nanocomposite; ZnO/SnO₂; Co-precipitation.

مقدمه

گروه‌های هیدروکسیل سطحی و مولکول‌های آب جذب شده واکنش دهند تا رادیکال‌های هیدروکسیل (OH[•]) و سوپر اکسید (O₂⁻) تشکیل شود که توسط معادله‌های (۱) و (۲) نشان داده شده است [۵].



رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده با آلاینده‌های آلی واکنش داده و بیش‌تر آن‌ها را به ترکیب‌هایی مانند آب، کربن دی اکسید و اسیدهای معدنی تبدیل می‌کنند [۶]. مطالعه‌های بسیاری به منظور بهبود بازده فتوکاتالیستی فتوکاتالیست‌های

مشکل پساب یک چالش مهم در آغاز سده ۲۱ میلادی است [۱]. روش‌های گوناگونی برای تصفیه پساب‌های صنعتی وجود دارد. با این حال، هر روش کاستی‌های خود را دارد [۲]. یکی از فناوری‌های تصفیه که در سال‌های اخیر از لحاظ اقتصادی و فنی توسعه پیدا کرده، به‌عنوان فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOPs) (۱) معروف است [۱]. فرایندهای فتوکاتالیستی دسته‌ای از فرایندهای اکسایش پیشرفته می‌باشند [۳]. در دو دهه گذشته، اکسید روی به‌عنوان یکی از فتوکاتالیست‌های مهم برای تجزیه ترکیب‌های آلی در سامانه‌های آبی مطرح شده است [۴]. بر اساس مکانیسم فتوکاتالیستی، در محیط آبی الکترون‌ها (e⁻) و حفره‌ها (h⁺) می‌توانند با اکسیژن مولکولی حل شده،

*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: sabbaghi@shirazu.ac.ir

(۱) Advanced Oxidation Process

به ۷ تحت هم‌زدن شدید به محلول افزوده شده است. در طول واکنش، رنگ محلول سفید شیری شده و رسوب سفید به آرامی تشکیل می‌شود. پس از تنظیم pH نمونه به دست آمده به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شده است. سپس رسوب به دست آمده سانتریفیوژ و سه مرتبه با آب دیونیزه شسته شد تا هیچ SO_4^{2-} و Cl^- در مایع تصفیه شده نباشد. حذف یون‌های SO_4^{2-} و Cl^- توسط مقایسه رسانندگی مایع تصفیه شده با آب خالص تازه برای شستشو تأیید شده است [۲]. سپس رسوب تر به مدت ۱۲ ساعت در دمای $100^\circ C$ برای تشکیل پیش ماده‌های فتوکاتالیست زوج شده ZnO/SnO_2 در آن خشک شده و سرانجام در دمای $600^\circ C$ با نرخ $5^\circ C/min$ به مدت ۲ ساعت در اتمسفر برای تشکیل فتوکاتالیست نانو اندازه بازیخت شد. افزون بر ZnO/SnO_2 ، به‌عنوان مرجع، ZnO و SnO_2 نانواندازه با پیش ماده‌های یکسان همان‌گونه که بیان شد تهیه شدند.

شناسایی فتوکاتالیست

از تحلیل کننده اندازه ذره (PSA) Horiba LB-550 با استفاده از پراکندگی نور دینامیک (DLS) برای اندازه‌گیری اندازه ذره‌ها در محدوده $0.1-6 \mu m$ استفاده شده است. برای تعیین نسبت اجزا سازنده فاز بلوری آنالیز پراش X-ray (XRD) در دمای اتاق با استفاده از Bruker D8-Advance diffractometer با تابش $Cu K\alpha$ ($\lambda = 0.15418 nm$) با ولتاژ شتاب دهنده $40 kV$ ، جریان صدوری $40 mA$ با زاویه‌های پراش بین 10° و 70° در افزایش 0.05° انجام شده است. اندازه متوسط بافت فتوکاتالیست با استفاده از معادله‌ی دباي - شرر تخمین زده شده است:

$$\tau = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

که در آن τ اندازه متوسط بافت (nm)، λ طول موج (nm)، β پهناي پیک در نصف ارتفاع بیشینه (FWHM) به رادبان، θ زاویه پراش (بر حسب درجه) می‌باشند.

طیف UV-Vis نمونه‌ها در دمای اتاق با استفاده از اسپکتروفتومتر SHIMADZU UV-1800 با دقت $1 nm$ به دست آمد. طیف فروسرخ (IR) بر روی اسپکتروفتومتر FT-IR، Perkin Elmer RX I انجام شده و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) با استفاده از Perkin Elmer EM3200 انجام شد.

نیمه هادی با کاهش نرخ نوترکیبی جفت الکترون - حفره‌ها (e^-/h^+) و افزایش جدایش بار انجام شده است [۷].

خوشبختانه، اتصال دو نیمه رسانا با پهناي باند گپ گوناگون می‌تواند جدایش بار را افزایش دهد و گستره انرژی برانگیختگی نوری را گسترش دهد. بنابراین فتوکاتالیست‌های نیمه رسانا زوج شده مانند ZnO/Fe_2O_3 [۸، ۹]، SnO_2/TiO_2 [۱۰، ۱۱]، CdS/Fe_2O_3 [۱۲]، $ZnO/TiO_2/SnO_2$ [۱۳] و غیره فعالیت فتوکاتالیستی بالاتری را برای واکنش‌های هر دو فاز مایع و گاز نسبت به فتوکاتالیست‌های نیمه هادی تک نشان می‌دهند.

پژوهش‌های گذشته بر روی فعالیت فتوکاتالیستی سامانه ZnO/SnO_2 تحت نور UV (با نسبت‌های مولی $0.5:1$ و $1:1$) به‌وسیله روش ترسیب شیمیایی توسط شن و همکاران انجام شد [۲]. به‌رحال، مشخص است که در مقایسه با ZnO خالص و ZnO/SnO_2 زوج شده، فعالیت فتوکاتالیستی SnO_2 خالص بسیار کم است [۱۴]. از طرف دیگر، پوشش فتوکاتالیستی تحت نور خورشید نیز عاملی مهم بوده که این پژوهش با این هدف انجام شده است.

در این پژوهش، نانوکامپوزیت فتوکاتالیستی ZnO/SnO_2 به‌وسیله روش ترسیب شیمیایی سنتز شده است [۲]. این روش به واسطه سادگی و هزینه کم نسبت به سایر روش‌های تهیه نانوکامپوزیت ZnO/SnO_2 برتری دارد. نانوکامپوزیت فتوکاتالیستی ZnO/SnO_2 توسط DLS، XRD، FT-IR و SEM مورد بررسی قرار گرفت. فعالیت فتوکاتالیستی نمونه به‌وسیله تجزیه رنگ متیلن بلو^(۱) تحت نور طبیعی خورشید بررسی شد. متیلن بلو یک رنگ شیمیایی آروماتیک پرکاربرد و مهم در صنایع نساجی است. این رنگ به دلیل آروماتیک بودن سمی، مقاوم به تجزیه زیستی، سرطان‌زا و جهش‌زا است [۱۷-۱۵].

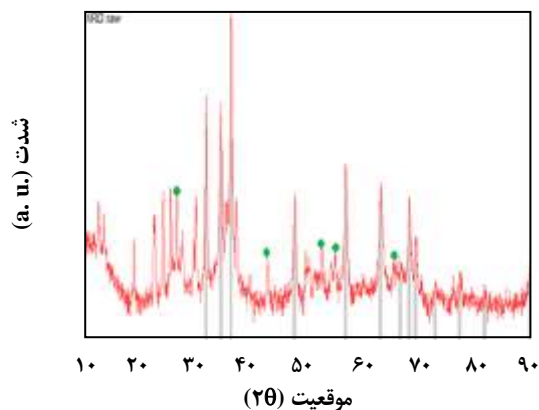
بخش تجربی

تهیه فتوکاتالیست ZnO/SnO_2

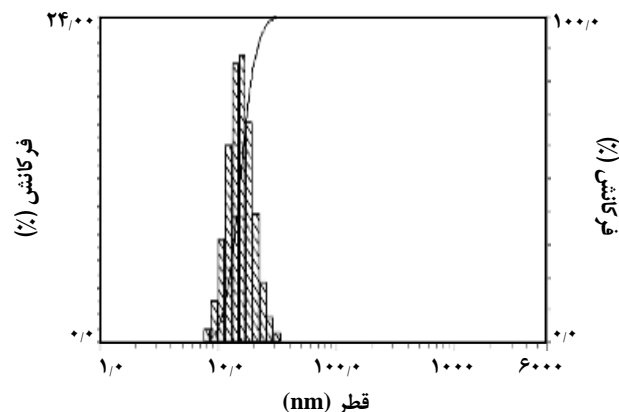
نانوذره‌های فتوکاتالیستی ZnO/SnO_2 توسط روش ترسیب شیمیایی^(۲) تولید شده است. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (فراورده‌ی شرکت سیگما آلدریج آمریکا) و $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ (فراورده شرکت مرک آلمان) به‌عنوان مواد اولیه و محلول آمونیوم هیدروکسید (فراورده شرکت مرک آلمان) (۲۵٪، NH_4OH) به‌عنوان عامل رسوب استفاده شده‌اند. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ و $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ با نسبت مولی معین در یک لیتر آب دیونیزه حل شده‌اند. سپس (۲۵٪، NH_4OH) به صورت قطره و به آرامی با نرخ زمانی ۳۰ ثانیه برای تنظیم pH

(۱) Methylene blue

(۲) Coprecipitation



شکل ۲- طیف XRD نانوکامپوزیت ZnO/SnO_2 (خطها نشان دهنده ZnO و نقاط نشان دهنده SnO_2 هستند).



شکل ۱- توزیع اندازه ذره‌های نانوکامپوزیت فتوکاتالیستی ZnO/SnO_2 .

آزمون فتوکاتالیستی

آزمایش‌های تخریب نوری متیلن بلو در محلول آبی در حضور مقدارهای ۰/۳۳، ۰/۵، ۰/۶۶ و ۰/۸۳ g فتوکاتالیست ZnO/SnO_2 انجام شد. در این طرح از پساب ساختگی با آب مقطر و آلوده به رنگ متیلن بلو در غلظت‌های ۱۰، ۱۵، ۲۰ و ۳۰ mg/L استفاده شد. کلیه آزمایش‌ها در یک راکتور فتوکاتالیستی به صورت ناپیوسته^(۱) انجام شده و در هر آزمایش نخست ۵۰۰ mL از پساب درون راکتور قرار گرفته و سپس فتوکاتالیست ZnO/SnO_2 با دقت توزین و به محلول افزوده شد و در مرحله بعد به مدت ۱۵ دقیقه در معرض انرژی صوتی قرار گرفت. برای برقراری تعادل جذب و دفع، محلول دارای فتوکاتالیست به مدت ۹۰ min در محیط تاریک بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد [۲]. واکنش با قرار گرفتن راکتور در نور خورشید و روشن شدن همزن مغناطیسی آغاز و در زمان‌های مشخص نمونه گیری انجام شد. برای جدا شدن ذره‌های جامد معلق از محلول، نمونه‌های گرفته شده به مدت ۱۰ min درون سانتریفیوژ با دور ۹۰۰۰ rpm قرار گرفته و سپس از یک صافی ریز با روزنه ۰/۲ μm برای جدا کردن ذره‌ها رد شدند [۱۸]. غلظت متیلن بلو نمونه‌ها توسط طیف سنجی UV-Vis مورد بررسی قرار گرفت.

نتیجه‌ها و بحث

شناسایی نانوکامپوزیت ZnO/SnO_2

شکل ۱ توزیع اندازه ذره‌های نانوکامپوزیت فتوکاتالیستی

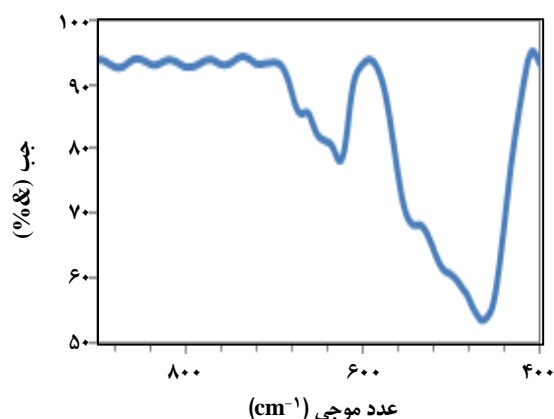
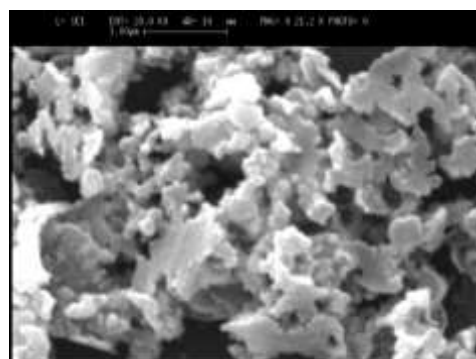
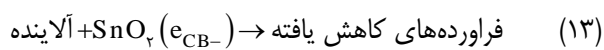
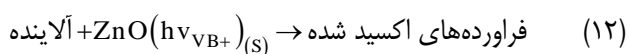
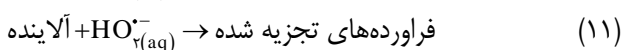
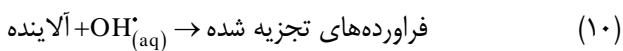
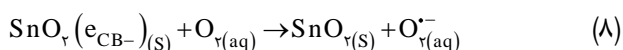
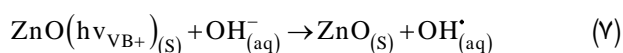
ZnO/SnO_2 توسط اندازه‌گیری DLS را نشان می‌دهد. اندازه متوسط نانوکامپوزیت فتوکاتالیستی ZnO/SnO_2 حدود ۱۵ nm است. طیف XRD فتوکاتالیست زوج شده ZnO/SnO_2 (ZnSn) در شکل ۲ نشان داده شده است. این نمودار مطابق طیف XRD نانوکامپوزیت ZnO/SnO_2 سنتز شده توسط همروینی و همکاران [۲] می‌باشد ساختار ZnO و SnO_2 در نمونه به ترتیب wurtzite شش ضلعی [JCPDS No. ۸۹-۱۱۳۹۷] و چهار ضلعی [JCPDS No. ۴۱-۱۴۴۵] دیده شده است. سطح بلوری به ترتیب (۱ ۰ ۱) و (۱ ۱ ۰) برای ZnO و SnO_2 انتخاب شده است. اندازه متوسط ZnO همیشه بزرگ‌تر از SnO_2 است ولی افزودن SnO_2 به ZnO به یک‌دیگر باعث کاهش چشمگیری در اندازه بافتشان می‌شود و ذره‌های ZnO و SnO_2 از رشد یک‌دیگر جلوگیری می‌کنند [۲].

شکل ۳ شناسایی تعیین شکل نانوکامپوزیت ZnO/SnO_2 توسط دستگاه SEM را نشان می‌دهد. نانوکامپوزیت ZnO/SnO_2 به تقریب صفحه‌ای شکل است. طیف FT-IR نانوکامپوزیت ZnO/SnO_2 در شکل ۴ نشان داده شده است. پیک ۶۲۵ مربوط به ارتعاش کششی پیوند Sn-O در SnO_2 می‌باشد. پیک ۴۶۴ نشان دهنده ارتعاش کششی ZnO می‌باشد [۲۰، ۱۹].

فرایند تخریب نوری

بازده فتوکاتالیست ZnO/SnO_2 در نور خورشید در روز آفتابی از ساعت ۱۱ صبح به مدت ۲۵۰ دقیقه مورد آزمایش قرار گرفت و بازدهی رنگبری (E) با استفاده از معادله‌ی (۴) محاسبه شده است.

(۱) Batch

شکل ۴- طیف FTIR نانوکامپوزیت ZnO/SnO_۲شکل ۳- شناسایی نانوکامپوزیت ZnO/SnO_۲ توسط دستگاه SEM

به طور عمومی این نکته مورد توجه است که با افزایش غلظت رنگ تا سطح مشخصی، میزان تجزیه‌ی رنگ نیز افزایش می‌یابد و با افزایش بیشتر در غلظت رنگ منجر به کاهش میزان تجزیه رنگ می‌شود. میزان تجزیه با احتمال تشکیل رادیکال‌های OH^{\bullet} روی سطح کاتالیست و احتمال واکنش این رادیکال‌ها با مولکول‌های رنگ، مرتبط است. بنابراین افزایش غلظت اولیه رنگ، احتمال واکنش بین مولکول‌های رنگ و انواع اکسید کننده‌ها را زیاد می‌کند که منجر به افزایش میزان رنگبری می‌شود. در برابر با افزایش بیشتر غلظت رنگ، کارایی تجزیه رنگ کاهش می‌یابد [۲۲]. دلیل احتمالی این است که در غلظت‌های بالای رنگ، مکان‌های فعال کاتالیست با یون‌های رنگ پوشیده می‌شود و در نتیجه تولید رادیکال‌های OH^{\bullet} روی سطح کاتالیست کاهش می‌یابد. علت محتمل دیگر برای این چنین نتیجه‌هایی اثر UV-Screening خود رنگ است [۲۲]. همچنین با افزایش غلظت رنگ و ثابت ماندن غلظت کاتالیست و تابش، تعداد رادیکال‌های

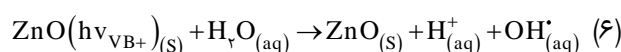
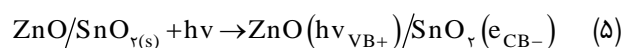
$$E(\%) = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (4)$$

که در آن C_0 غلظت اولیه رنگ و C غلظت رنگ پس از تابش دهی است. با توجه به مطالعه‌های پیشین [۲۱]، رنگبری فتوکاتالیستی متیلن بلو از الگوی شبه مرتبه اول پیروی می‌کند. طیف UV-Vis وابسته به زمان برای ۲۰ mg/L محلول متیلن بلو در حضور ۰/۵ g نانوکامپوزیت ZnO/SnO_۲ در طول تابش دهی در شکل ۵ نشان داده شده است. می‌توان دید که بیش‌ترین جذب ۶۶۳ nm پس از تابش دهی کاهش و سرانجام در طول واکنش به طور کامل ناپدید می‌شود که نشانگر تجزیه رنگ می‌باشد.

اثر غلظت اولیه رنگ

در شکل‌های ۶ تا ۹، غلظت‌های یاد شده متیلن بلو با استفاده از مقدارهای معین از نانوکامپوزیت ZnO/SnO_۲ مورد بررسی قرار گرفته است.

نتیجه‌های آزمایشگاهی نشان داد که در کلیه غلظت‌های متیلن بلو درصد حذف رنگ ۱۰۰٪ بوده است. اما با کاهش غلظت متیلن بلو، رنگ در مدت زمان کم‌تری حذف شده است. دلیل کاهش رنگ در فرایند فتوکاتالیستی واکنش‌های (۵) تا (۱۳) می‌باشد که مکانیزم رنگبری فتوکاتالیستی متیلن بلو را با توجه به پژوهش‌های پیشین نشان می‌دهد [۷].



هیدروکسیل تولید شده نیز ثابت باقی می‌ماند، در نتیجه سرعت رنگبری کم می‌شود. همچنین با افزایش غلظت اولیه رنگزا، فرآورده‌های واسطه تشکیل شده در اثر تجزیه رنگزا نیز افزایش یافته و در نتیجه احتمال رقابت این مواد واسطه تولید شده با مولکول‌های رنگزای مادر برای تجزیه شدن وجود دارد [۲۳-۲۵]. دیده می‌شود که کمترین مدت زمان میزان حذف رنگ در کمترین میزان غلظت آن یعنی 10 mg/L متیلن بلو می‌باشد.

نتیجه‌ی دیگر محسوس بودن کاهش متیلن بلو در غلظت‌های 15 ، 20 و 30 mg/L تا زمان 100 دقیقه می‌باشد. به عبارت دیگر درصد افزایش حذف آلاینده از پساب بعد از زمان 100 دقیقه کم و قابل چشم پوشی می‌باشد. علت افزایش تند میزان حذف در زمان‌های اولیه و سپس تغییر نیافتن آن برای مدت طولانی این است که در ابتدای کار مقدار آلاینده زیاد است اما با پیشرفت واکنش مقدار آن کم می‌شود. به دلیل‌های یاد شده، زمان 100 دقیقه به عنوان زمان بهینه‌ی این آزمایش‌ها استفاده می‌شود.

اثر مقدار کاتالیست ZnO/SnO_2

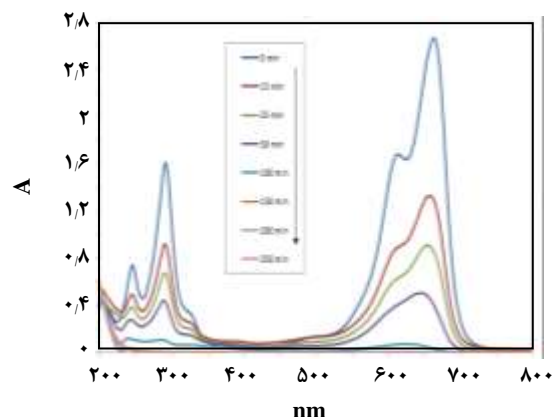
در شکل‌های ۱۰ تا ۱۳، مقدارهای بیان شده نانوکامپوزیت ZnO/SnO_2 با استفاده از غلظت معین از متیلن بلو مورد بررسی قرار گرفته است.

دیده می‌شود که کمترین مدت زمان میزان حذف رنگ در بیش‌ترین مقدار نانوکامپوزیت یعنی 0.83 g نانوکامپوزیت ZnO/SnO_2 می‌باشد.

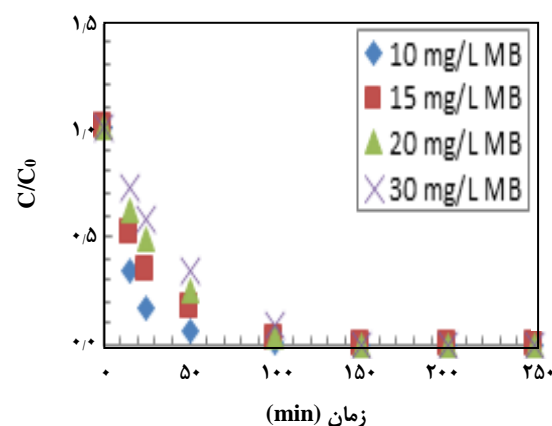
یعنی با افزایش سطح فعال کاتالیست، مقدار رنگبری نیز افزایش می‌یابد [۲۶]. با توجه به نتیجه‌های آزمایشگاهی در غلظت‌های 15 ، 20 و 30 mg/L میزان 0.66 g از نانوکامپوزیت ZnO/SnO_2 به عنوان مقدار بهینه نانوکامپوزیت انتخاب شد.

نتیجه‌گیری

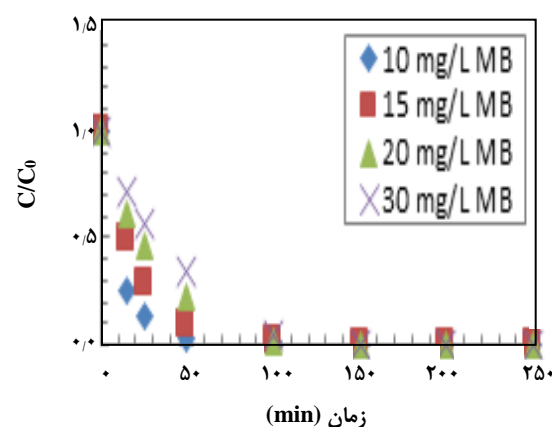
در این پژوهش، فرایند حذف آلاینده رنگی به وسیله‌ی حذف فتوکاتالیستی با استفاده از نانوکامپوزیت ZnO/SnO_2 مورد بررسی قرار گرفت. اثر پارامترهای گوناگونی مانند مقدار فتوکاتالیست، زمان واکنش، غلظت آلاینده در پساب مورد آزمایش قرار گرفت. نتیجه‌های به دست آمده از پژوهش نشان می‌دهد کاهش در اندازه‌ی ذره‌های نانوکامپوزیت به دلیل اثر آن در افزایش مساحت سطح، سبب افزایش میزان رنگبری شده است. کاهش در غلظت رنگ متیلن بلو در محدوده غلظت‌های مورد آزمایش،



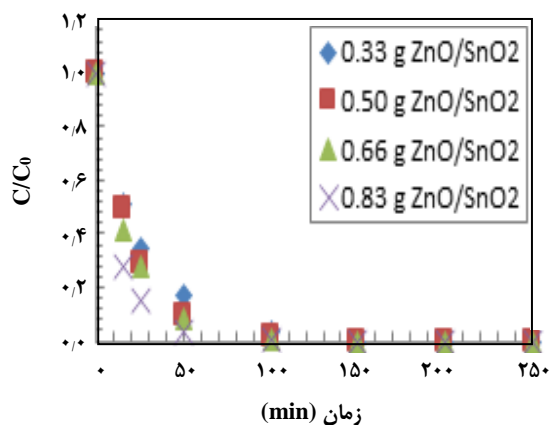
شکل ۵ - تغییرهای طیف جذب محلول 20 mg/L متیلن بلو در حضور 0.5 g نانوکامپوزیت ZnO/SnO_2 و تابش دهی.



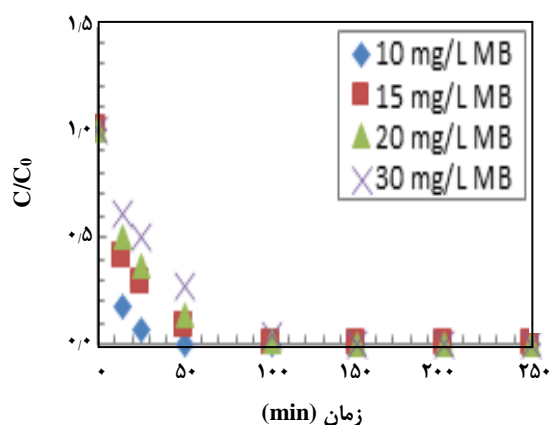
شکل ۶ - تأثیر غلظت‌های گوناگون متیلن بلو در حضور مقدار 0.33 g نانوکامپوزیت ZnO/SnO_2 .



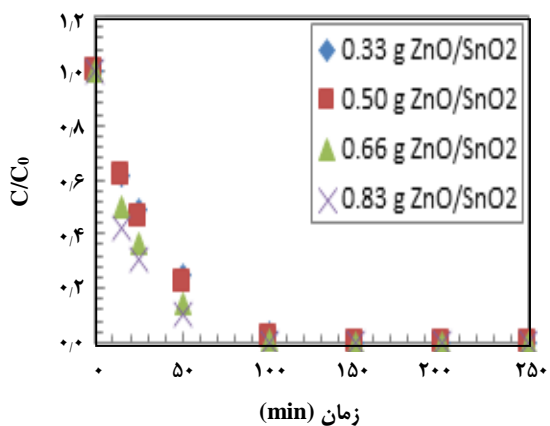
شکل ۷ - تأثیر غلظت‌های گوناگون متیلن بلو در حضور مقدار 0.5 g نانوکامپوزیت ZnO/SnO_2 .



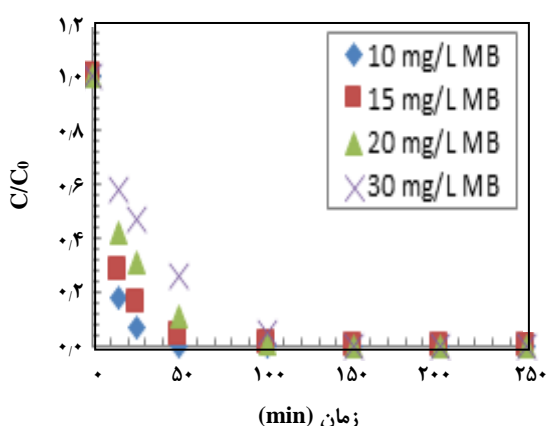
شکل ۱۱ - تأثیر مقادیرهای گوناگون نانوکامپوزیت ZnO/SnO_۲ در حضور غلظت ۱۵ mg/L متیلن بلو.



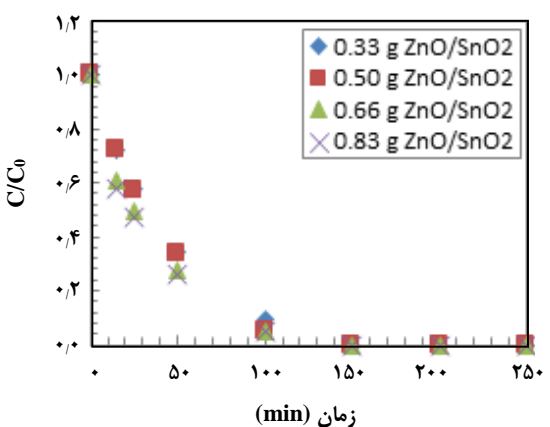
شکل ۸ - تأثیر غلظت‌های گوناگون متیلن بلو در حضور مقدار ۰/۶۶g ZnO/SnO_۲ نانوکامپوزیت.



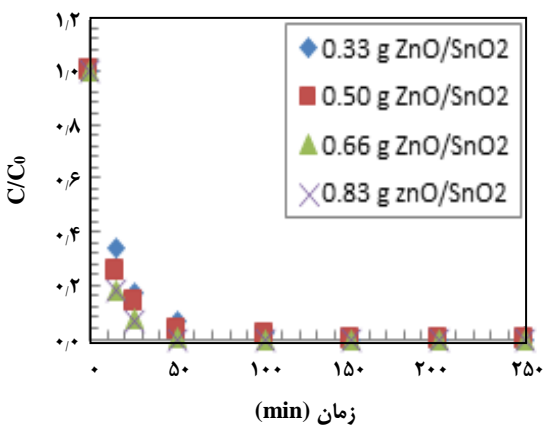
شکل ۱۲ - تأثیر مقادیرهای گوناگون نانوکامپوزیت ZnO/SnO_۲ در حضور غلظت ۲۰ mg/L متیلن بلو.



شکل ۹ - تأثیر غلظت‌های گوناگون متیلن بلو در حضور مقدار ۰/۸۳g ZnO/SnO_۲ نانوکامپوزیت.



شکل ۱۳ - تأثیر مقادیرهای گوناگون نانوکامپوزیت ZnO/SnO_۲ در حضور غلظت ۳۰ mg/L متیلن بلو.



شکل ۱۰ - تأثیر مقادیرهای گوناگون نانوکامپوزیت ZnO/SnO_۲ در حضور غلظت ۱۰ mg/L متیلن بلو.

سبب کاهش زمان رنگبری شده است. افزایش در مقدار نانوکامپوزیت ZnO/SnO₂ در محدوده مقادیرهای مورد آزمایش، سبب افزایش زمان رنگبری شده است. در آزمایش‌های انجام شده در غلظت‌های ۱۵، ۲۰ و ۳۰ mg/L متیلن بلو، مقدار بهینه در غلظت‌های ۱۵، ۲۰ و ۳۰ mg/L متیلن بلو، مقدار بهینه نانوکامپوزیت ZnO/SnO₂، ۰/۶۶g می‌باشد. زمان بهینه آزمایش‌ها در غلظت‌های ۱۵، ۲۰ و ۳۰ mg/L متیلن بلو، ۱۰۰ دقیقه می‌باشد.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۴/۱۰/۱۰؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۲/۱۶

مراجع

- [1] Kuzhalosai V., Subash B., Senthilraja A., Dhatshanamurthi P., Shanthi M., [Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties of SnO₂-ZnO Composite under UV-A Light](#), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **115**(1): 876-882 (2013).
- [2] Hamrouni S., Hinda Lachheb, Ammar Houas, [Synthesis, Characterization and Photocatalytic Activity of ZnO-SnO₂ Nanocomposites](#), *Materials Science and Engineering* (2013).
- [۳] زمانخان، حسام؛ آیتی، بیتا؛ گنجی دوست، حسین؛ تجزیه فتوکاتالیستی فنل به وسیله نانوذرات روی اکسید تثبیت شده بر بستر بتنی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، (۳ و ۴) ۳۱:۹ تا ۱۹ (۱۳۹۱).
- [4] Mai F.D., Chen C.C., Chen J.L., Liu S.C., [Photodegradation of Methyl Green Using Visible Irradiation in ZnO Suspensions Determination of the Reaction Pathway and Identification of Intermediates by a High Performance Liquid Chromatography-Photodiode Array-Electrospray Ionization-Mass Spectrometry Method](#), *Journal of Chromatography A*, **1189**: 355-365 (2008).
- [5] Yang Z., Lv L., Dai y., Xv Z., Qian D, [Synthesis of ZnO-SnO₂ Composite Oxides by CTAB-Assisted Co-Precipitation and Photocatalytic Properties](#), *Applied Surface Science*, **256**: 2898-2902 (2010).
- [6] Houas A., Lachheb H., Ksibi M., Elaloui E., Guillard CH., Herrmann J.M., [Photocatalytic Degradation Pathway of Methylene Blue in Water](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **31**: 145-157(2001).
- [7] Lin C.C., Chiang Y.J., [Feasibility of Using a Rotating Packed Bed in Preparing Coupled ZnO/SnO₂ Photocatalysts](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **18**: 1233-1236 (2012).
- [8] Li D., Haneda H., Ohashi N., Hishita Sh., Yoshikawa Y., [Synthesis of Nanosized Nitrogen-Containing MO_x-ZnO \(M = W, V, Fe\) Composite Powders by Spray Pyrolysis and Their Visible-Light-Driven Photocatalysis in Gas-Phase Acetaldehyde Decomposition](#), *Catalysis Today*, **93-95**: 895-901 (2004).
- [9] Li D., Haneda H., [Photocatalysis of Sprayed Nitrogen-Containing Fe₂O₃-ZnO and WO₃-ZnO Composite Powders in Gas-Phase Acetaldehyde Decomposition](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **160**: 203-212 (2003).

- [10] Yang J., Li D., Wang X., Yang X.J., Lu L.D., [Rapid Synthesis of Nanocrystalline TiO₂/SnO₂ Binary Oxides and Their Photoinduced Decomposition of Methyl Orange](#), *Journal of Solid State Chemistry*, **165**, 193-198 (2002).
- [11] Shi L., Li Ch., Gu H., Fang D., [Morphology and Properties of Ultrafine SnO₂-TiO₂ Coupled Semiconductor Particles](#), *Materials Chemistry and Physics*, **62**: 62-67 (2000).
- [12] Wang L., Wei H., Fan Y., Gu X., Zhan J., [One-Dimensional CdS/ \$\alpha\$ -Fe₂O₃ and CdS/Fe₃O₄ Heterostructures: Epitaxial and Nonepitaxial Growth and Photocatalytic Activity](#), *J. Phys. Chem. C*, **113**: 14119-14125 (2009).
- [13] Wang C., Xu B.Q., Wang X., Zhao J., [Preparation and Photocatalytic Activity of ZnO/TiO₂/SnO₂ Mixture](#), *Journal of Solid State Chemistry*, **178**: 3500-3506 (2005).
- [14] Cun W., Jincai Z., Xinming W., Bixian M., Guoying Sh., Ping'an P., Jiamo F., [Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Nano-Sized ZnO/SnO₂ Coupled Photocatalysts](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **39**: 269-279 (2002).
- [15] Marco S. Lucas, Jose' A. Peres, [Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and Ferrioxalate/H₂O₂/Solar Light Processes](#), *Dyes and Pigments*, **74**: 622-629 (2007).
- [16] Aksu z, [Application of Biosorption for the Removal of Organic Pollutants: A Review](#), *Process Biochemistry*, **40**: 997-1026 (2005).
- [17] Somasiri W, Li X.F., Ruan W.Q, Chen Jian, [Evaluation of the Efficacy of Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactor in Removal of Colour and Reduction of COD in Real Textile Wastewater](#), *Bioresource Technology*, **99**: 3692-3699 (2008).
- [18] Wang C., Wang X., Xu B.Q., Zhao J., Mai B., Peng P., Sheng G., Fu J., [Enhanced Photocatalytic Performance of Nanosized Coupled ZnO/SnO₂ Photocatalysts for Methyl Orange Degradation](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **168**: 47-52 (2004).
- [19] Kumar H., Rani R., [Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route](#), *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, **14**: 26-36 (2013).
- [20] Zhang B., Tian Y., Zhang J., Cai W., [The FTIR Studies on the Structural and Electrical Properties of SnO₂:F Films as a Function of Hydrofluoric Acid Concentration](#), *Optoelectronics and Advanced Materials - Rapid Communications*, **4**(8): 1158-1162 (2010).
- [21] By Özlem Esen Kartal, Murat Erol, and Hüseyin Oğlüz, [Photocatalytic Destruction of Phenol by TiO₂ Powders](#), *Chem. Eng. Technol.*, **24**, 6 (2001).
- [22] Konstantinou I.K., Albanis T.A., [TiO₂-Assisted Photocatalytic Degradation of Zzo Dyes I Aqueous Solution, Kinetic and Mechanistic Investigations, A Review](#). *Appl. Catal. B, Environ.*, **49**: 1-4 (2004).
- [23] Mahmoodi N.M., Rayat Tari K.H., Borhany S., Arami M., Nourmohammadian F., [Decolorization of Colored Wastewater Containing Azo Acid Dye Using Photo-Fenton Process, Operational Parameters and a Comparative Study](#), *J. Color Science and Technology*, **2**: 31-40 (2008).

- [24] Mahmoodi N.M., Arami M., Gharanjig K., Nourmohammadian F., [Decolorization and Mineralization of Basic Dye using Nanophotocatalysis, Pilot Scale Study](#), *J. Color Science and Technology*, **1**: 1-6 (2008).
- [25] Daneshvar N., Khataee A., Rasoulifard M.H., Seyed Dorraji M., [Removal of Organic Dyes from Industrial Wastewaters Using UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe \(II\), UV/H₂O₂/Fe \(III\) Processes](#), *J. Water and Wastewater*, **61**: 34-42 (2007).
- [26] Ghanbarian R., Mahvi A.H., Nabizadeh R., Saeedniya S., [A Pilot Study of RO16 Discoloration and Mineralization in Textile Effluents Using the Nanophotocatalytic Process](#), *J. of Water and Wastewater*, **69**: 45-51 (2008).