

FEASIBILITY OF ZnO/UV IN DEGRADATION OF METHYLENE BLUE AND CONGO RED

Nguyen Trong Nghia¹, Nguyen Van Que², Nguyen Thi Nguyet¹, Nguyen Dinh Vinh^{3*}

¹Hung Yen University of Technology and Education

²TNU - University of Medicine and Pharmacy, ³TNU - University of Sciences

ARTICLE INFO		ABSTRACT
Received:	16/3/2023	This study aims to evaluate the feasibility of ZnO/UV in degrading organic dyes including methylene blue (MB) and congo red (CR) in aqueous solution. The synthesized materials were analyzed by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The obtained materials were in the form of single phase ZnO with spherical shapes and sizes ranging from 20 to 70 nm. The influence of factors such as ZnO content, pH, initial dye concentration and time on the degradation efficiency was studied. The optimal ZnO contents for MB and CR degradation were 1.2 g/L and 1.5 g/L, respectively. The suitable pH value for MB decomposition reaction was 7 and for CR was 6. As the concentration of organic dyes increased, the reaction time increased. The decomposition efficiency was above 90% for solutions with organic dye concentration from 5 to 20 mg/L. The decomposition kinetics followed a first-order kinetic model with the reaction rate constants for MB and CR were 0.0579 and 0.0609 (min ⁻¹), respectively. The results show that the ZnO/UV system has good ability to degrade MB and CR with concentrations of 20 mg/L or less.
Revised:	25/5/2023	
Published:	25/5/2023	
KEYWORDS		
Photocatalysis		
ZnO/UV		
Methylene blue		
Congo red		
Kinetics		

KHẢ NĂNG PHÂN HỦY METHYLENE BLUE VÀ CONGO RED CỦA HỆ ZnO/UV

Nguyễn Trọng Nghĩa¹, Nguyễn Văn Quế², Nguyễn Thị Nguyệt¹, Nguyễn Đình Vinh^{3*}

¹Trường Đại học Sư phạm Kỹ thuật Hưng Yên

²Trường Đại học Y Dược - ĐH Thái Nguyên

³Trường Đại học Khoa học - ĐH Thái Nguyên

THÔNG TIN BÀI BÁO		TÓM TẮT
Ngày nhận bài:	16/3/2023	Nghiên cứu này tập trung vào đánh giá khả năng phân hủy các chất màu hữu cơ gồm methylene blue (MB) và congo red (CR) trong môi trường nước của hệ ZnO/UV. Vật liệu tổng hợp được đã được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X và hiển vi điện tử quét. Vật liệu thu được ở dạng đơn pha ZnO với các dạng hình cầu và kích thước nằm trong khoảng từ 20 đến 70 nm. Sự ảnh hưởng của các yếu tố như hàm lượng ZnO, pH, nồng độ chất màu và thời gian đến hiệu suất phân hủy đã được nghiên cứu. Hàm lượng ZnO tối ưu cho quá trình phân hủy MB là 1,2 g/L và CR bằng 1,5 g/L. Giá trị pH thích hợp cho quá trình phản ứng phân hủy MB là 7 và CR là 6. Khi nồng độ chất màu hữu cơ tăng thì thời gian phản ứng tăng lên. Hiệu suất phân hủy đạt trên 90% đối với các dung dịch có nồng độ chất hữu cơ từ 5 đến 20 mg/L. Động học của quá trình phân hủy tuân theo mô hình động học bậc nhất với hằng số tốc độ phản ứng đối với MB và CR lần lượt bằng 0.0579 và 0.0609 (phut ⁻¹). Kết quả cho thấy hệ ZnO/UV có khả năng phân hủy tốt MB và CR với nồng độ từ 20 mg/L trở xuống.
Ngày hoàn thiện:	25/5/2023	
Ngày đăng:	25/5/2023	
TỪ KHÓA		
Quang xúc tác		
ZnO/UV		
Methylene blue		
Congo red		
Động học		

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.7536>

* Corresponding author. Email: vinhnd@tnu.edu.vn

1. Giới thiệu

Việc ô nhiễm nguồn nước bởi các chất màu hữu cơ ngày càng trở nên trầm trọng do các hoạt động của con người [1]. Khi nồng độ các chất màu hữu cơ trong nước vượt ngưỡng cho phép sẽ có ảnh hưởng tiêu cực đến hệ sinh thái và nguy hiểm đối với sức khỏe con người [2]. Do đó việc loại bỏ các chất màu hữu cơ trong nước thải trước khi xả thải vào môi trường là rất cấp bách và cần thiết. Đã có nhiều phương pháp khác nhau được nghiên cứu và áp dụng để xử lý các chất màu hữu cơ trong nước như hấp phụ [3], điện hóa [4], [5], sinh học [6] và quang xúc tác [7]. Trong đó phương pháp quang xúc tác thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học do phương pháp này có thể chuyển hóa các chất màu hữu cơ độc hại thành các sản phẩm không độc hại như CO_2 , H_2O , N_2 ..., có thể áp dụng trong nhiều môi trường khác nhau và hạn chế lượng chất thải thứ cấp [8]. Công nghệ quang xúc tác được sử dụng để xử lý nhiều chất độc hại khác nhau như các chất hữu cơ khó phân hủy, các kim loại nặng. Quá trình quang xúc tác liên quan đến việc chuyển dịch electron trong vật liệu bán dẫn (chất xúc tác) dưới tác dụng của ánh sáng để hình thành cặp electron-lỗ trống. Các cặp electron này sẽ thúc đẩy các quá trình oxy hóa khử các chất hữu cơ, các kim loại nặng trong môi trường [9], [10].

Vật liệu thông dụng được sử dụng trong phương pháp quang xúc tác là TiO_2 , ZnO và các dạng biến tính của chúng [11]. Trong đó, ZnO là chất bán dẫn loại n có vùng cấm rộng 3.2 eV và được sử dụng rộng rãi trong quá trình quang xúc tác do độ nhạy quang học cao, thân thiện với môi trường và chi phí tương đối thấp [8]. Trong nghiên cứu [9], nhóm tác giả sử dụng vật liệu ZnO làm chất xúc tác cho quá trình phân hủy xanh metylen và phẩm nhuộm alinin dưới tác dụng của ánh sáng nhìn thấy. Kết quả cho thấy các chất hữu cơ bị phân hủy một cách đáng kể bởi loại vật liệu này. Vật liệu ZnO cũng được ứng dụng nhiều trong việc phân hủy các chất hữu cơ như amoxicillin, ampicillin và cloxacillin [12]. Kết quả cho thấy hiệu suất phân hủy các chất này khá cao khi có mặt của tia UV. Như vậy có thể thấy rằng ZnO là một vật liệu có nhiều tiềm năng ứng dụng trong việc phân hủy các chất hữu cơ bằng phương pháp quang xúc tác.

Nghiên cứu này sẽ tập trung vào việc đánh giá khả năng phân hủy của ZnO đối với các chất màu hữu cơ dạng cation là methylene blue (MB) và dạng anion là congo red (CR). Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phân hủy như hàm lượng ZnO , pH của dung dịch và thời gian phản ứng sẽ được nghiên cứu một cách chi tiết.

2. Thực nghiệm

2.1. Tổng hợp ZnO

Trong nghiên cứu này vật liệu ZnO được tổng hợp theo quy trình được mô tả trong tài liệu [13]. Trước tiên, hòa tan 5,49 g kẽm axetat vào 250 mL N,N-dimethylformamide thu được dung dịch 1. Tiếp theo, hòa tan 2 g NaOH vào 250 mL ancol etylic thu được dung dịch 2. Sau đó, nhỏ từ từ dung dịch 2 vào dung dịch 1, đồng thời khuấy đều. Hỗn hợp thu được tiếp tục khuấy thêm 30 phút, sau đó thêm 700 mL axeton. Chuyển hỗn hợp phản ứng vào phễu chiết và để yên trong 30 phút để kết tủa lắng xuống. Gạn bỏ phần dung môi phía trên, sau đó li tâm hỗn hợp để tách sản phẩm, rửa sạch và sấy khô. Thành phần pha của vật liệu được phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) trên thiết bị D2-Phaser (Bruker) với góc quét 2θ từ 25° đến 80° và tốc độ quét là $0,02^\circ/\text{giây}$. Hình thái học của vật liệu được phân tích bằng phương pháp hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị S-4800 (Hitachi).

2.2. Phân hủy các chất hữu cơ

Để nghiên cứu xử lý các chất MB và CR bằng ZnO , các thí nghiệm được tiến hành trong bình phản ứng có dung tích là 1 L, được đặt trong vỏ inox và hệ được làm mát bằng nước. Trong mỗi thí nghiệm, ZnO được phân tán trong 500 mL dung dịch chứa chất màu hữu cơ bằng cách khuấy liên tục bằng máy khuấy từ trong điều kiện không chiếu sáng trong vòng 30 phút để quá trình hấp phụ đạt đến trạng thái cân bằng. Sau đó, hệ phản ứng được chiếu sáng bằng đèn UV có công suất

40 W với bước sóng của bức xạ bằng 356 nm. Sau khoảng thời gian nhất định 2 mL của dung dịch phản ứng được lấy ra để phân tích nồng độ chất hữu cơ trong dung dịch. Nồng độ của chất màu hữu cơ được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ phân tử tại bước sóng 664 nm đối với MB và 498 nm đối với CR trên thiết bị V-770 (Jasco). Hiệu suất của quá trình phân hủy H(%) được tính theo công thức:

$$H = \frac{C_o - C_t}{C_o} 100 \quad (1)$$

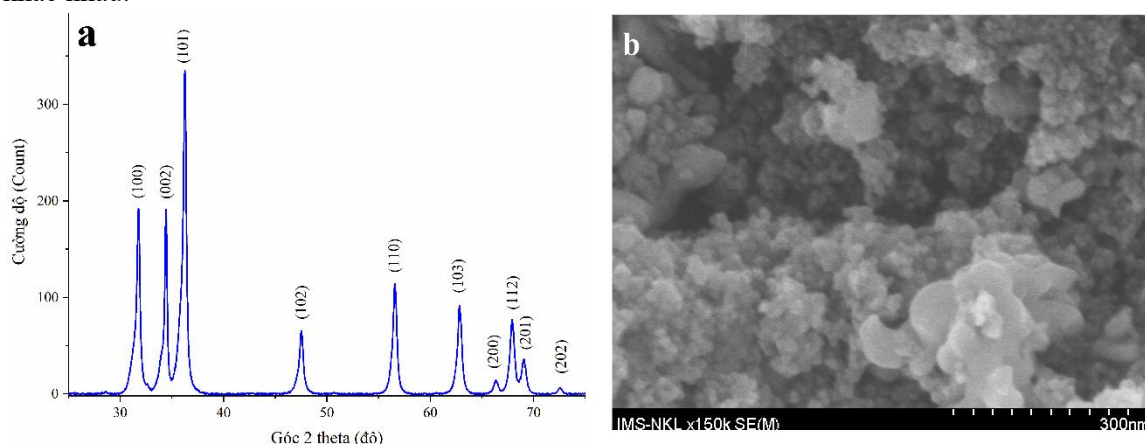
Trong đó, C_o (mg/L) và C_t (mg/L) là nồng độ của các chất màu hữu cơ tại thời điểm bắt đầu chiếu sáng và sau khi chiếu sáng một khoảng thời gian t (phút).

Để nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng ZnO đến quá trình phân hủy các thí nghiệm được thực hiện ở giá trị pH=6, nồng độ các chất MB và CR là 20 mg/L với hàm lượng ZnO được thay đổi từ 0,1 đến 2,0 g/L. Ảnh hưởng của pH đến quá trình phân hủy được đánh giá bằng việc thay đổi giá trị pH từ 3 đến 10 với nồng độ chất phản ứng là 20 mg/L, hàm lượng ZnO bằng 1,2 và 1,5 g/L đối với MB và CR, thời gian phản ứng là 60 phút. Để khảo sát ảnh hưởng của nồng độ chất màu đến quá trình phân hủy, các thí nghiệm được tiến hành với nồng độ MB và CR được thay đổi từ 5 đến 50 mg/L, hàm lượng ZnO bằng 1,2 g/L (đối với MB) và 1,5 g/L (đối với CR). Để đảm bảo độ lặp lại, các thí nghiệm được thực hiện hai lần và lấy giá trị trung bình với sai số dưới 5%.

3. Kết quả và bàn luận

3.1. Đặc trưng của cấu trúc nano ZnO

Giản đồ XRD của ZnO được đưa ra ở Hình 1. Trên giản đồ xuất hiện đầy đủ các peak nhiễu xạ ở vị trí 2 theta 31,86°, 34,62°, 36,78°, 47,74°, 56,85°, 62,91°, 68,18°... tương ứng với sự phản xạ của các họ mặt mạng (100), (002), (101), (102), (110), (103)... trong cấu trúc tinh thể của ZnO dạng wurtzite (JPCDS: 36-1451). Ngoài các peak đặc trưng của ZnO, không thấy xuất hiện các vạch nhiễu xạ đặc trưng cho các pha khác chứng tỏ sản phẩm thu được chỉ chứa 1 pha tinh thể ZnO. Các peak nhiễu xạ đều có cường độ cao chứng tỏ ZnO có độ tinh thể cao. Kích thước tinh thể trung bình của ZnO tính theo phương trình Sherrer [14] ($D = K\lambda/\beta\cos\theta$, trong đó $K=0,89$, $\lambda=0,154$ nm, β là bề rộng tại nửa chiều cao của peak) từ peak (101) bằng 12,45 nm. Ảnh SEM của mẫu ZnO được trình bày trên hình 1b cho thấy các hạt ZnO có nhiều hình dạng và kích thước khác nhau.

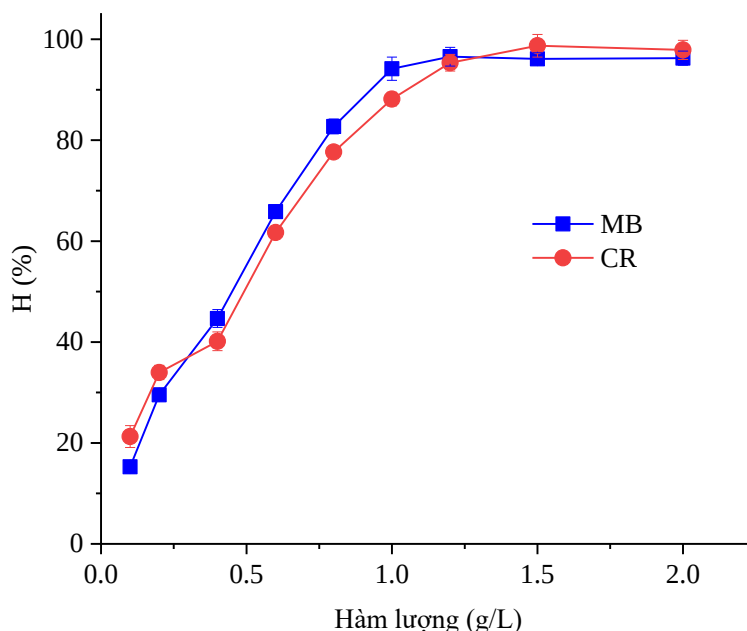


Hình 1. Giản đồ XRD (a) và ảnh SEM (b) của ZnO

3.2. Ảnh hưởng của hàm lượng ZnO đến hiệu suất phân hủy MB và CR

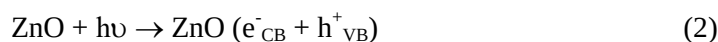
Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng ZnO đến hiệu suất phân hủy MB và CR được đưa ra trên hình 2. Có thể thấy rằng hiệu suất phân hủy các chất này phụ thuộc đáng kể vào hàm lượng ZnO trong hệ phản ứng. Cụ thể, hiệu suất phân hủy MB tăng nhanh (từ 15,28% đến

94,16%) khi hàm lượng ZnO tăng từ 0,1 đến 1,0 g/L. Sau đó hiệu suất tăng chậm khi hàm lượng ZnO đạt 1,2 g/L và thay đổi rất ít khi hàm lượng ZnO tiếp tục tăng đến 1,5 và 2,0 mg/L. Đối với CR, hiệu suất phân hủy tăng nhanh khi hàm lượng ZnO tăng từ 0,1 đến 1,2 g/L sau đó tăng chậm và đạt giá trị lớn nhất ở hàm lượng ZnO bằng 1,5 g/L. Hiệu suất phân hủy CR giảm nhẹ khi hàm lượng ZnO tăng lên 2,0 g/L.

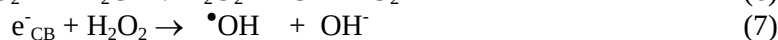
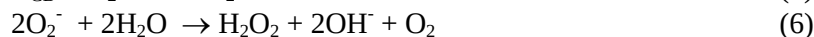


Hình 2. Ảnh hưởng của hàm lượng ZnO đến hiệu suất xử lý MB và CR

Sự phụ thuộc của hiệu suất phân hủy MB và CR vào hàm lượng ZnO có thể được giải thích dựa trên cơ chế quang xúc tác của ZnO. Cơ chế này bắt nguồn từ việc hình thành các lỗ trống do electron bị kích thích lên vùng dẫn dưới tác dụng của tia UV và sau đó tạo ra các gốc tự do [15]. Cụ thể, khi ZnO được chiếu sáng bởi tia UV, các electron trên vùng hóa trị bị kích thích và nhảy lên vùng dẫn (CB) và tạo ra những lỗ trống mang điện tích dương (h^+_{VB}) trên vùng hóa trị (VB) [12], [16].



Tiếp theo, lỗ trống và electron (e^-_{CB}) sẽ tương tác với OH^- , H_2O và O_2 trong dung dịch theo các phương trình:

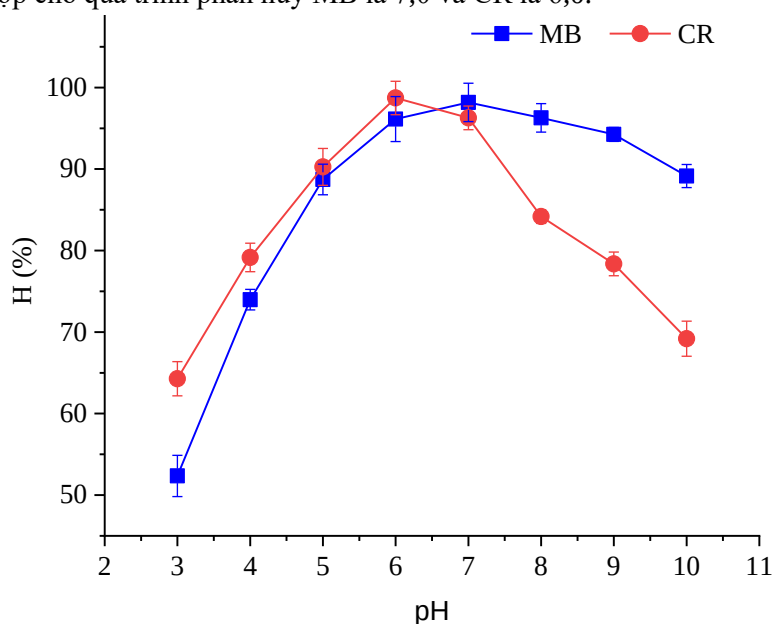


Kết quả là các gốc tự do $\bullet\text{OH}$ hình thành trong dung dịch. Gốc tự do có khả năng phản ứng cao, có thể phân hủy các hợp chất hữu cơ bằng cách tách các nguyên tử hydro ra khỏi phân tử, dẫn đến sự hình thành các chất trung gian phản ứng khác nhau và cuối cùng dẫn đến sự phân hủy của phân tử. Quá trình này được gọi là quá trình oxy hóa do gốc tự do hydroxyl gây ra [17]. Từ các phương trình (3)-(7), có thể thấy rằng hàm lượng gốc tự do trong dung dịch phụ thuộc vào lượng lỗ trống và electron bị kích thích. Tức là phụ thuộc vào hàm lượng chất xúc tác có trong dung dịch. Việc tăng hàm lượng ZnO sẽ làm tăng số lượng lỗ trống. Nồng độ gốc tự do tỉ lệ thuận với hàm lượng ZnO, tuy nhiên khi hàm lượng ZnO quá lớn sẽ dẫn đến hiện tượng kết đám và làm

giảm hiệu suất bề mặt của vật liệu và do đó hiệu suất phân hủy giảm xuống. Từ kết quả thu được có thể kết luận rằng hàm lượng ZnO phù hợp cho quá trình phân hủy MB là 1,2 g/L và CR là 1,5 g/L. Kết quả trong nghiên cứu này cũng phù hợp với một số nghiên cứu đã công bố trước đây [18], [19]. Các giá trị này được lựa chọn cho các nghiên cứu tiếp theo.

3.3. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy MB và CR

Kết quả nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến hiệu suất phân hủy MB và CR bằng ZnO được đưa ra trên hình 3. Kết quả cho thấy pH của dung dịch phản ứng ảnh hưởng mạnh đến hiệu suất phân hủy chất màu. Khi giá trị pH tăng từ 3 đến 7, hiệu suất phân hủy MB tăng lên rõ rệt, từ 52,35% ở pH=3 lên 98,17% ở pH=7. Tuy nhiên, khi pH tiếp tục tăng lên đến các giá trị 8, 9, 10 thì hiệu suất phân hủy MB lại giảm xuống. Đối với CR, hiệu suất phân hủy tăng nhanh và đạt giá trị cực đại khi pH tăng từ 3 đến 6,0. Sau đó giảm mạnh khi giá trị pH nằm trong khoảng từ 7 đến 10. Ảnh hưởng của pH đến sự phân hủy các chất màu hữu cơ của ZnO phụ thuộc vào hai yếu tố chính đó là sự hình thành các tác nhân oxy hóa (gốc tự do) và sự tương tác của chất màu với bề mặt ZnO. Ở các giá trị pH dưới 6, tốc độ phân hủy của chất màu giảm, do trong môi trường axit dẫn đến sự proton hóa bề mặt của các hạt nano ZnO, làm giảm khả năng tạo ra các gốc tự do trong dung dịch. Tương tự, ở các giá trị pH trên 8, tốc độ phân hủy giảm, vì trong môi trường kiềm các ion hydroxit cũng làm giảm khả năng hình thành các gốc tự do. Trong môi trường axit, bề mặt ZnO tích điện dương, khả năng hấp phụ của chất màu cation (MB) sẽ giảm và chất màu anion (CR) tăng lên. Ngược lại trong môi trường kiềm sự tương tác của MB với ZnO tăng lên trong khi đó sự hấp phụ CR lại giảm xuống [9], [17]. Như vậy khả năng phân hủy chất màu hữu cơ của ZnO phụ thuộc vào sự tương quan giữa quá trình hình thành gốc tự do trong dung dịch và sự hấp phụ của phân tử chất màu lên bề mặt hạt ZnO [20]. Kết quả trong nghiên cứu này cho thấy giá trị pH phù hợp cho quá trình phân hủy MB là 7,0 và CR là 6,0.

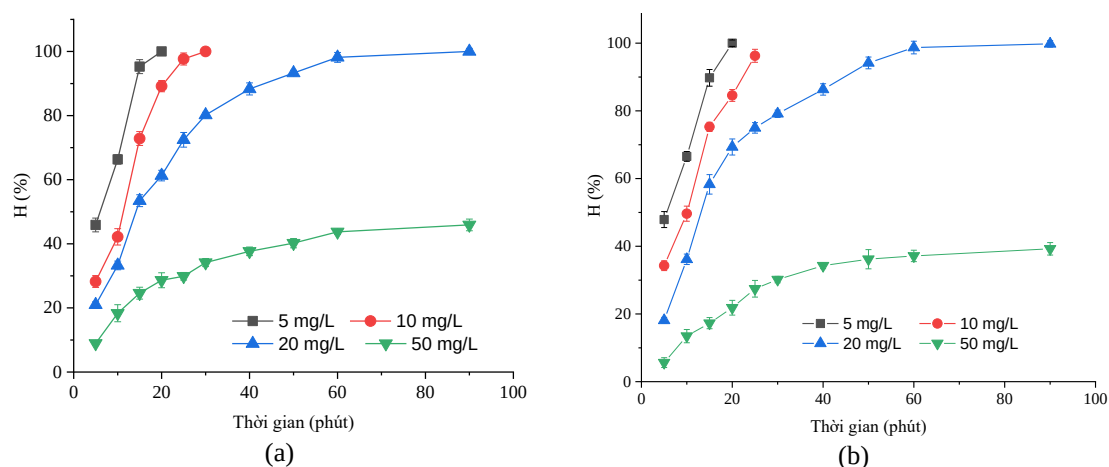


Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến hiệu suất xử lý MB và CR bằng ZnO

3.4. Ảnh hưởng của nồng độ chất màu hữu cơ ban đầu đến hiệu suất phân hủy MB và CR

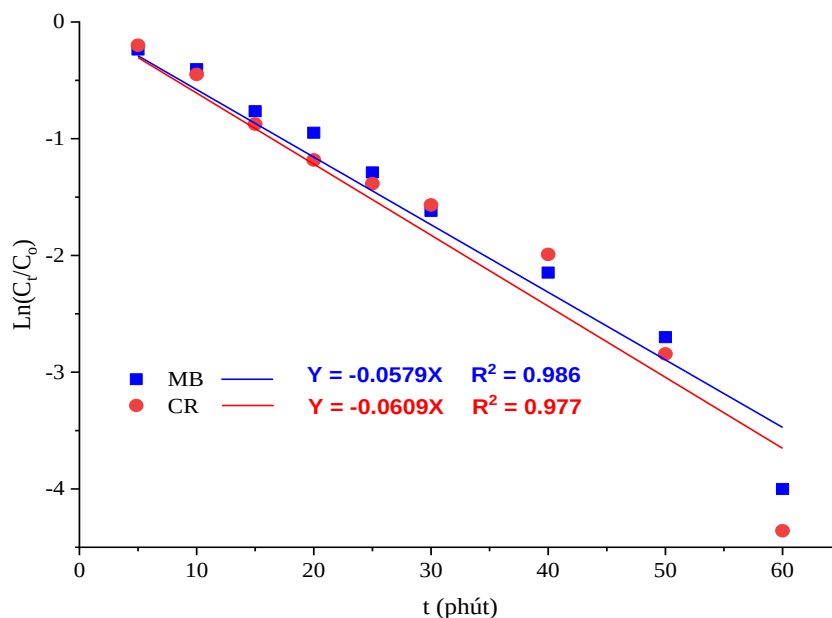
Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến hiệu suất phân hủy MB và CR bằng hệ ZnO/UV được đưa ra ở hình 4. Có thể thấy rằng hiệu suất phân hủy MB và CR phụ thuộc nhiều vào nồng độ ban đầu của chúng. Trong cùng một khoảng thời gian, hiệu suất xử lý giảm đáng kể khi nồng độ ban đầu tăng lên. Đối với quá trình phân hủy MB (hình 4a), tại thời gian phản ứng là 10 phút thì hiệu

suất phân hủy là 66,34% tương ứng với nồng độ MB ban đầu là 5 mg/L và giảm xuống đáng kể đến 42,18% khi nồng độ ban đầu là 10 mg/L. Đối với dung dịch 5 mg/L thì hiệu suất phân hủy đạt 100% sau 20 phút, trong khi đó đối với dung dịch 50 mg/L thì sau 90 phút hiệu suất mới đạt 45,90%. Tương tự với quá trình phân hủy MB, khi hiệu suất của quá trình CR phân hủy cũng giảm nhanh khi tăng nồng độ từ 5 đến 50 mg/L. Điều này có thể được giải thích khi nồng độ tăng lên thì tỉ lệ gốc tự do/phân tử chất màu hữu cơ giảm dẫn đến hiệu suất giảm xuống [15], [17]. Hơn nữa, khi nồng độ chất màu tăng lên có thể làm giảm hiệu suất tia UV đối với vật liệu xúc tác do chúng sẽ hấp phụ một phần tia UV. Kết quả cho thấy đối với dung dịch nồng độ nằm trong khoảng từ 5-20 mg/L thì vật liệu ZnO cho hiệu quả tốt, trong khi đó ở nồng độ cao hơn (50 mg/L) thì thời gian cần để phân hủy chất hữu cơ sẽ tăng lên đáng kể điều này sẽ làm giảm hiệu quả của quá trình xử lý.



Hình 4. Ảnh hưởng của nồng độ ban đầu đến hiệu suất xử lý MB (a) và CR (b) của vật liệu ZnO

3.5. Động học của quá trình phản ứng phân hủy MB và CR



Hình 5. Đồ thị biểu diễn mô hình động học bậc nhất cho quá trình phân hủy MB (xanh) và CR (đỏ) của vật liệu ZnO

Để nghiên cứu động học của quá trình phân hủy MB và CR bằng ZnO, các dữ liệu thực nghiệm ở nồng độ ban đầu của MB và CR là 20 mg/L trong khoảng thời gian từ 5 đến 60 phút được phân tích bằng mô hình động học bậc nhất. Phương trình toán học của mô hình này như sau:

$$\ln(C_t/C_o) = -kt \quad (8)$$

Trong đó, C_o (mg/L) và C_t (mg/L) là nồng độ của các chất màu hữu cơ tại thời điểm bắt đầu chiếu sáng và sau khi chiếu sáng một khoảng thời gian t (phút), k (phút⁻¹) là hằng số tốc độ phản ứng và t (phút) là thời gian phản ứng. Giá trị của k được xác định thông qua phương trình hồi quy tuyến tính của đồ thị $\ln(C_o/C_t)$ và t . Kết quả được thể hiện trên hình 5. Hệ số tương quan R^2 khá cao, 0,986 đối với MB và 0,977 đối với CR, chứng tỏ các dữ liệu thực nghiệm phù hợp với mô hình động học. Điều này cho thấy rằng mô hình động học bậc nhất có thể mô tả tốt động học của quá trình phân hủy MB và CR. Hằng số tốc độ phân hủy của MB và CR được tính toán dựa trên mô hình lần lượt là 0,0579 (phút⁻¹) và 0,0609 (phút⁻¹). Các kết quả thu được cho thấy rằng vật liệu ZnO có khả năng xúc tác tốt cho quá trình phân hủy MB và CR khi được chiếu sáng bằng tia UV.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã tổng hợp thành công vật liệu ZnO và phân tích các đặc trưng của vật liệu. Vật liệu tổng hợp được ở dạng đơn pha, có dạng hình cầu với kích thước từ 20 đến 70 nm. Đã đánh giá khả năng phân hủy MB và CR của vật liệu ZnO dưới điều kiện chiếu tia UV. Hiệu suất phân hủy MB và CR phụ thuộc nhiều đáng kể vào các thông số của quá trình phản ứng như hàm lượng ZnO, pH, nồng độ chất màu và thời gian đến hiệu suất phân hủy đã được nghiên cứu. Hàm lượng ZnO tối ưu cho quá trình phân hủy MB là 1,2 g/L và CR bằng 1,5 g/L. Giá trị pH thích hợp cho quá trình phản ứng phân hủy MB là 7 và CR là 6. Hiệu suất phân hủy đạt trên 90% đối với các dung dịch có nồng độ chất hữu cơ từ 5 đến 20 mg/L. Động học của quá trình phân hủy tuân theo mô hình động học bậc nhất với hằng số tốc độ phản ứng đối với MB và CR lần lượt bằng 0,0579 và 0,0609 (phút⁻¹). Kết quả cho thấy hệ ZnO/UV có khả năng phân hủy tốt MB và CR với nồng độ từ 20 mg/L trở xuống.

Lời cảm ơn

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Khoa học - Đại học Thái Nguyên trong đề tài mã số: CS2021-TN06-14.

TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] M. Hasanpour and M. Hatami, "Photocatalytic performance of aerogels for organic dyes removal from wastewaters: Review study," *J. Mol. Liq.*, vol. 309, 2020, Art. no. 113094.
- [2] S. S. Chan, K. S. Khoo, K. W. Chew, T. C. Ling, and P. L. Show, "Recent advances biodegradation and biosorption of organic compounds from wastewater: Microalgae-bacteria consortium-A review," *Bioresour. Technol.*, vol. 344, 2022, Art. no. 126159.
- [3] V. D. Nguyen, H. T. H. Nguyen, V. Vranova, L. T. N. Nguyen, Q. M. Bui, and T. T. Khieu, "Artificial neural network modeling for Congo red adsorption on microwave-synthesized akaganeite nanoparticles: optimization, kinetics, mechanism, and thermodynamics," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 8, pp. 9133–9145, 2021.
- [4] N. Daneshvar, A. Oladegaragoze, and N. Djafarzadeh, "Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: An investigation of the effect of operational parameters," *J. Hazard. Mater.*, vol. 129, no. 1–3, pp. 116–122, 2006, doi: 10.1016/j.jhazmat.2005.08.033.
- [5] N. D. Vinh and V. T. Trang, "Removal of Methylene Blue from Aqueous electrocoagulation," *TNU J. Sci. Technol.*, vol. 225, no. 13, pp. 101–106, 2020.
- [6] R. Sharma, H. Saini, D. R. Paul, S. Chaudhary, and S. P. Nehra, "Removal of organic dyes from wastewater using Eichhornia crassipes: a potential phytoremediation option," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, pp. 7116–7122, 2021.
- [7] P. V. Nidheesh, C. Couras, A. V. Karim, and H. Nadais, "A review of integrated advanced oxidation processes and biological processes for organic pollutant removal," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 209, no. 3, pp. 390–432, 2022.

- [8] D. Zhu and Q. Zhou, "Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review," *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 12, no. July, p. 100255, 2019, doi: 10.1016/j.enmm.2019.100255.
- [9] R. Ullah and J. Dutta, "Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles," *J. Hazard. Mater.*, vol. 156, no. 1, pp. 194–200, 2008, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.12.033.
- [10] H. Derikvandi and A. Nezamzadeh-Ejhieh, "Increased photocatalytic activity of NiO and ZnO in photodegradation of a model drug aqueous solution: Effect of coupling, supporting, particles size and calcination temperature," *J. Hazard. Mater.*, vol. 321, pp. 629–638, 2017.
- [11] T. Fazal, A. Razzaq, F. Javed, A. Hafeez, N. Rashid, U. S. Amjad, M. S. Ur Rehman, A. Faisal, and F. Rehman, "Integrating adsorption and photocatalysis: A cost effective strategy for textile wastewater treatment using hybrid biochar-TiO₂ composite," *Hazard. Mater.*, vol. 390, 2020, Art. no. 121623.
- [12] E. S. Elmolla and M. Chaudhuri, "Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process," *J. Hazard. Mater.*, vol. 173, no. 1–3, pp. 445–449, 2010.
- [13] S. Parashar, "Process for the preparation of nano zinc oxide particles," *United States patent*, US8961681B2, Feb. 24, 2015.
- [14] Y. Fu, J. Wang, Q. Liu, and H. Zeng, "Water-dispersible magnetic nanoparticle-graphene oxide composites for selenium removal," *Carbon N. Y.*, vol. 77, pp. 710–721, 2014, doi: 10.1016/j.carbon.2014.05.076.
- [15] M. A. Chamjangali, G. Bagherian, A. Javid, S. Boroumand, and N. Farzaneh, "Synthesis of Ag–ZnO with multiple rods (multipods) morphology and its application in the simultaneous photo-catalytic degradation of methyl orange and methylene blue," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 150, pp. 230–237, 2015.
- [16] M. Keramati and B. Ayati, "Petroleum wastewater treatment using a combination of electrocoagulation and photocatalytic process with immobilized ZnO nanoparticles on concrete surface," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 126, pp. 356–365, 2019, doi: 10.1016/j.psep.2019.04.019.
- [17] M. N. Chong, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review," *Water Res.*, vol. 44, no. 10, pp. 2997–3027, 2010, doi: 10.1016/j.watres.2010.02.039.
- [18] X. Xue, W. Zang, P. Deng, Q. Wang, L. Xing, Y. Zhang, and Z. L. Wang, "Piezo-potential enhanced photocatalytic degradation of organic dye using ZnO nanowires," *Nano Energy*, vol. 13, pp. 414–422, 2015, doi: 10.1016/j.nanoen.2015.02.029.
- [19] D. Dodoo-Arhin, T. Asiedu, B. Agyei-Tuffour, E. Nyankson, D. Obada, and J. M. Mwabora, "Photocatalytic degradation of Rhodamine dyes using zinc oxide nanoparticles," *Mater. Today Proc.*, vol. 38, pp. 809–815, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.04.597.
- [20] A. H. Zyoud, A. Zubi, S. Hejjawi, S. H. Zyoud, M. H. Helal, S. H. Zyoud, N. Qamhieh, A. Hajamohideen, and H. S. Hilal, "Removal of acetaminophen from water by simulated solar light photodegradation with ZnO and TiO₂ nanoparticles: Catalytic efficiency assessment for future prospects," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 4, 2020, Art. no. 104038.