

## *Photocatalytic removal of Reactive Red 198 from Aqueous Solution using titanium dioxide photocatalyst supported on Fe-ZSM-5 zeolite*

Nasrin Aghajari<sup>1</sup>,  
Habibollah Yonesi<sup>2</sup>,  
Nader Bahramifar<sup>3</sup>,  
Zahra Ghasemi<sup>4</sup>

<sup>1</sup> MSc Student in Environment, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

<sup>2</sup> Professor, Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

<sup>3</sup> Assistant Professor, Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

<sup>4</sup> Assistant Professor, Department of Fisheries, Faculty of Marine Science and Technology, University of Hormozgan, Hormozgan, Bandar Abbas, Iran

(Received Jan 2, 2017 Accepted April 24, 2017)

### **Abstract**

**Background and purpose:** Dyes are one of the major sources of chemicals responsible for environmental pollution. Synthetic dyes degradation in industrial wastewaters has received increasing attention due to their high solubility and stability in water. In the present study, the photocatalytic efficiency of as-synthesized nano- TiO<sub>2</sub> supported on the H-form Fe- Fe-ZSM-5 zeolite was investigated for degradation of reactive red 198 dye in water under UV light.

**Materials and methods:** Effects of dye concentration and pH of the water solution were studied in batch techniques to determine the optimum values of operating conditions. The elemental composition of synthesized photocatalyst was determined by EDX (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy). The specific surface area and pore volume of Fe-ZSM-5@ TiO<sub>2</sub> were determined by BET (Brunauer-Emmett-Teller) technique.

**Results:** The SEM (scanning electron microscopy) images revealed that nano-TiO<sub>2</sub> particles are well distributed on the surface of Fe-ZSM-5 zeolite. The FT-IR analysis (Fourier Transform Infrared Radiation) approved the formation of the Fe-ZSM-5 and anatase phase of TiO<sub>2</sub> coating onto the surface of Fe-ZSM-5. From UV-Vis analysis (Ultra violet-visible diffuse reflectance spectroscopy), the band gap energy of synthesized photocatalyst was calculated to be about 2.74 eV. The optimum values of pH and dye concentration for high efficient removal of reactive red 198 dye using as-synthesized Fe-ZSM-5@ TiO<sub>2</sub> photocatalyst were found to be 4 and 100 mg/L, respectively. Maximum dye removal of 98% was achieved at optimum condition at UV exposure time of 105 min. The reusability of the photocatalyst was still significant after five times repeated cycles.

**Conclusion:** The resulting Fe-ZSM-5@ TiO<sub>2</sub> is believed to be suitable for potential applications in advanced oxidation processes and could be a good candidate for treatment of industrial real textile dye effluent.

**Keywords:** photocatalyst, zeolite Fe-ZSM-5, dye reactive red 198, TiO<sub>2</sub>, UV light

## حذف فوتوکاتالیستی رنگ راکتیو قرمز 198 از محلول آبی با استفاده از فوتوکاتالیست تیتانیوم دی اکسید تثبیت شده بر پایه زئولیت Fe-ZSM5

نسرین آقاجریبی<sup>1</sup>

حبیب‌اله یونسی<sup>2</sup>

نادر بهرامی‌فر<sup>3</sup>

زهرا قاسمی<sup>4</sup>

### چکیده

**سابقه و هدف:** رنگ‌ها یکی از مهم‌ترین گروه مواد شیمیایی آلاینده محیط‌زیست می‌باشند. به دلیل قابلیت حل شدن و پایداری بالای رنگ‌ها در آب، توجه فزاینده‌ای به تخریب و تصفیه آن‌ها از پساب‌های صنعتی معطوف شده است. در این مطالعه کارایی نانوذرات  $\text{TiO}_2$  نشانده شده بر زئولیت H فرم Fe-ZSM5 به عنوان فوتوکاتالیست برای تخریب رنگ راکتیو قرمز 198 از آب تحت نور UV بررسی شد.

**مواد و روش‌ها:** به منظور تعیین شرایط بهینه، اثر پارامترهای غلظت رنگ و pH محلول مورد بررسی قرار گرفت. ترکیب عنصری فتوکاتالیست سنتزی به وسیله EDX تعیین شد. مساحت سطح ویژه و حجم حفرات در فوتوکاتالیست به وسیله تکنیک BET به دست آمد.

**یافته‌ها:** تصاویر SEM نشان داد که ذرات تیتان به خوبی روی سطح زئولیت Fe-ZSM-5 قرار گرفته‌اند. آنالیز FT-IR نیز حضور زئولیت Fe-ZSM-5 و فاز آاناتاز  $\text{TiO}_2$ ، در فوتوکاتالیست سنتز شده را تایید نمود. با استفاده از آنالیز UV-Vis انرژی باند گپ فوتوکاتالیست سنتزی 2/74 محاسبه شد. مقادیر بهینه pH و غلظت رنگ موجود برای حذف رنگ به وسیله فوتوکاتالیست  $\text{Fe-ZSM-5@TiO}_2$  سنتزی به ترتیب برابر 4 و 100 میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. بیشترین حذف 98 درصد رنگ راکتیو قرمز 198 در شرایط بهینه تحت تابش نور UV در مدت زمان 105 دقیقه می‌باشد. فوتوکاتالیست سنتزی قابلیت استفاده مجدد تا 5 بار بدون کاهش کارایی را دارد.

**استنتاج:**  $\text{Fe-ZSM-5@TiO}_2$  تولید شده قابلیت کاربرد در زمینه فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته را دارد و می‌تواند به عنوان گزینه مناسبی برای تصفیه پساب رنگی واقعی صنایع نساجی به کار رود.

**واژه‌های کلیدی:** فوتوکاتالیست، زئولیت Fe-ZSM-5، رنگ راکتیو قرمز 198، تیتانیوم دی‌اکسید، نور UV

### مقدمه

راکتیو محلول در آب به دلیل درخشندگی بالا، مصرف پایین انرژی و روش‌های کاربری ساده یکی از مهم‌ترین گروه رنگ‌های مورد استفاده در فرآیند رنگرزی در صنعت نساجی است (2). عموماً این رنگ‌ها برای رنگ‌رزی کتان و سلولزهای دیگر هم

رنگ‌ها ترکیبات آروماتیک آلی هستند که در طول موج 350 تا 750 نانومتر جذب می‌شوند. امروزه رنگ‌ها با توجه به نحوه استفاده آن‌ها در فرآیند رنگرزی به رنگ‌های اسیدی، بازی، مستقیم، خمی، دیسپرس، آزو و راکتیو طبقه‌بندی شده‌اند (1). رنگ‌های

Email: hunesi@modares.ac.ir

**مؤلف مسئول:** حبیب‌الله یونسی - نور، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، مازندران

1. کارشناسی ارشد محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران

2. استاد گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران

3. استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران

4. استادیار گروه شیلات، دانشکده علوم و فنون دریایی، دانشگاه هرمزگان، بندرعباس، هرمزگان

© تاریخ دریافت: 1395/10/13 تاریخ ارجاع جهت اصلاحات: 1395/11/12 تاریخ تصویب: 1396/2/4

به وجود آورند (7). رنگ‌های مصنوعی با ایجاد مانع در رسیدن نور خورشید به موجودات آبی بر روی فعالیت‌های فوتوسنتزی و ادامه حیات موجودات آبی تأثیر می‌گذارند، هم‌چنین حضور ترکیبات آروماتیک و فلزات مختلف در ساختار این رنگ‌ها موجب سمیت و تهدید حیات اکوسیستم‌های آبی می‌شود (3). این رنگ‌ها سبب بروز سرطان و جهش در ماهی‌ها، گونه‌های میکروبی و سایر موجودات آبی می‌شوند. علاوه بر این موجب بروز آسیب‌های بسیاری از قبیل اختلال در عملکرد کلیه‌ها، دستگاه تولید مثل، مغز، کبد و سیستم عصبی مرکزی در انسان می‌شوند (8). در این بین حضور حلقه‌های آروماتیک در ساختار رنگ‌های آزو باعث سمیت این رنگ‌ها شده و آن‌ها را از لحاظ زیستی غیر قابل تجزیه می‌کند (9). رنگ‌های راکتیو به شدت در آب محلول هستند و محلول‌های 5 الی 10 درصد آن در حمام رنگ باعث ایجاد پساب‌های بسیار رنگی می‌شود که مشکلات فراوانی برای محیط‌زیست ایجاد می‌کند. هم‌چنین این رنگ‌ها از پایداری شیمیایی بالا و قابلیت تجزیه‌پذیری زیستی بسیار پایینی برخوردارند (10). با توجه به سمیت بسیار بالای ترکیبات رنگی، استفاده فراوان از این ترکیبات موجب ایجاد نگرانی‌های بسیاری شده است. بنابراین تمرکز روی روش‌های کارآمد و نوین برای حذف این ترکیبات از انواع مختلف پساب، امری مهم و ضروری است. راکتیو قرمز 198 یک رنگ مونو آزو با وزن مولکولی 967/5 میلی‌گرم بر مول و فرمول شیمیایی آن  $C_{27}H_{18}C_1N_7Na_4O_{15}S_5$  است (2). این رنگ آنیونی به دلیل حضور گروه‌های سولفونا ( $SO_3$ ) بار منفی دارد. تصفیه متداول پساب‌های نساجی شامل فرآیندهای فیزیکی، شیمیایی، مکانیکی و به دنبال آن فرآیند بیولوژیکی است. با توجه به وجود غلظت‌های متفاوتی از هیدروکربن‌های نفتی آروماتیک و آلیفاتیک در این نوع از پساب‌ها و این حقیقت که محتوای آروماتیک سمی بوده و با تصفیه متداول به راحتی حذف نمی‌شود،

چنین به میزان کم‌تر برای پشم و نایلون استفاده می‌شوند (1). عمدتاً رنگ‌ها یک یا چند بنزن آروماتیک دارند که سمی هستند و تجزیه‌پذیری کمی دارند (3). در فرآیندهای صنایع نساجی انواع وسیعی از رنگ‌ها و مواد شیمیایی به مصرف می‌رسد که غالباً این مواد در فاضلاب این صنایع یافت می‌شوند. فاضلاب‌های صنایع نساجی از نظر کمیت دارای حجم زیاد و از نظر کیفیت بسیار آلوده هستند. اکثر رنگ‌های مورد استفاده صنایع نساجی به دلیل ایجاد کمپلکس‌های قوی، غیر قابل تجزیه بیولوژیکی می‌باشند (4). برخی رنگ‌ها نیز در پساب در شرایط بی‌هوازی به آمین‌های آروماتیک سرطان‌زا تجزیه شده که سلامتی انسان و حیوان را به خطر می‌اندازد. در بین رنگ‌ها بیش‌ترین مشکل مربوط به رنگ‌های راکتیو و اسیدی است. از این رو حذف آن‌ها حائز اهمیت است (3). رنگ‌های راکتیو در آب محلول هستند و حذف آن‌ها توسط لخته‌سازی و تجزیه بیولوژیکی بسیار دشوار است. هم‌چنین چشم انسان از غلظت 0/005 گرم بر لیتر رنگ راکتیو را می‌تواند تشخیص دهد. بنابراین حضور بیش از حد رنگ به دلایل زیبا شناختی مجاز نمی‌باشد. در فرآیند رنگ‌گری رنگ‌های راکتیو با الیاف پیوند کولانسی تشکیل می‌دهد. این امر منجر به خواص مطلوبی مانند ثبات رنگ در هنگام شستشو می‌شود. با این حال رنگ تثبیت نشده با آب به شکل هیدرولیز شده با رنگ اکسید شده که ظرفیت پیوند خود را از دست داده واکنش می‌دهد و بنابراین نمی‌تواند مجدداً مورد استفاده قرار بگیرد (5). میزان رنگ راکتیو تثبیت شده در فرآیند رنگ‌گری در محدوده 60 تا 70 درصد است. بنابراین تخمین زده می‌شود که حدود 40 درصد از رنگ‌های راکتیو مصرفی وارد پساب شوند (6). برخی از رنگ‌ها فعالیت‌های بیولوژیکی داشته و در پزشکی به عنوان ضد عفونی کننده استفاده می‌شوند. این گروه از رنگ‌ها به عنوان رنگ‌های سمی در نظر گرفته شده و می‌تواند اثرات مضر مانند آلرژی پوستی، سوزش پوست و جهش‌زایی

فرآیند فوتوکاتالیستی به طور موفقیت آمیزی برای حذف دامنه گسترده‌ای از آلاینده‌ها مانند رنگ‌ها، فنل‌ها، سورفکتانت‌ها، هیدروکربن‌های آروماتیک و آفت کش‌ها به کار رفته است که در اغلب موارد معدنی شدن کامل ترکیبات آلی مشاهده شده است (14). این روش مبتنی بر تولید گونه‌های بسیار فعال مانند رادیکال‌های هیدروکسیل است که توانایی اکسیدکنندگی بالا با مولکول‌های رنگ را دارند، در نتیجه باعث تخریب رنگ و حذف آن از آب و پساب می‌شوند (15). استفاده از نانوکاتالیست‌ها به دلیل بالا بودن سطح ویژه، اندازه مناسب و خصوصیات نوری، الکتریکی و کاتالیستی وابسته به ساختارشان، پتانسیل زیادی جهت مطرح شدن به عنوان کاتالیست‌های تصفیه آب و فاضلاب دارند (16). دی‌اکسید تیتانیوم فوتوکاتالیستی است که به دلیل بی اثر بودن بیولوژیکی و شیمیایی، عدم سمیت، ارزان بودن، پایداری خوب در محیط آبی و کاربرد ایمن و بی‌خطر نسبت به سایر فوتوکاتالیست‌ها، کاربرد زیست‌محیطی بسیار گسترده دارد (17). بسیاری از مطالعات نشان داد که استفاده از ذرات  $TiO_2$  خالص به دلیل جذب و مساحت سطحی کم منجر به محدودیت بزرگی در بهره برداری از فوتوکاتالیست برای حذف مواد آلی می‌شود. به همین دلیل یک استراتژی برای افزایش نرخ بهره برداری نوری از  $TiO_2$ ، استفاده از یک سیلیکات نانو متخلخل می‌باشد که به عنوان بستر برای  $TiO_2$  قرار می‌گیرد. قرار گرفتن جاذب‌ها به عنوان بستر موجب می‌شود غلظت بالایی از مواد آلی در اطراف  $TiO_2$  قرار بگیرند و حذف به راحتی صورت بگیرد (18). تلاش‌های بسیاری به منظور افزایش بهره‌وری دی‌اکسید تیتانیوم با استفاده از جاذب‌هایی مانند سیلیس، آلومینا، زئولیت‌ها، رس و کربن فعال انجام شده است (19).

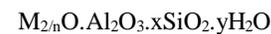
زئولیت‌ها از اعضای خانواده آلومینوسیلیکات و جز جامدات میکروسکوپی و شناخته شده به عنوان غربال‌های مولکولی هستند. اصطلاح غربال مولکولی به

نیاز به روشی پیشرفته برای حذف این دسته از آلاینده‌ها احساس می‌گردد (11). هدف تصفیه پیشرفته، کاهش سطح آلاینده‌ها تا حد قابل قبول است. پرکاربردترین فرآیند تصفیه پیشرفته، استفاده از فرآیندهای بیولوژیکی است. اگرچه سیستم‌های بیولوژیکی قادر به حذف مقدار زیادی از کربن آلی محلول هستند ولی با توجه به سمی بودن و مقاوت بالای این ترکیبات قادر به حذف مناسب آن‌ها نیستند. ترکیبات مقاوم متنوعی در پساب صنایع نساجی وجود دارند، بنابراین تخریب و حذف کامل آن‌ها از طریق بیولوژیکی مشکل است. از آنجایی که اغلب ترکیبات موجود در این نوع از پساب‌ها نسبت به تجزیه بیولوژیک مقاوم هستند لذا نیازمند به حذف این ترکیبات از پساب با استفاده از روش‌های مؤثر، قابل قبول و هم‌چنین کم‌هزینه هستیم. انتخاب روش تصفیه با در نظر گرفتن نوع آلودگی و نحوه حذف آن صورت می‌پذیرد، به‌منظور حذف مواد آلی و کاهش ورود آن‌ها به محیط‌زیست روش‌های مختلفی مورد بررسی قرار گرفته است. این روش‌ها شامل استفاده از انعقاد شیمیایی (Chemical Coagulation)، عوامل اکسیدکننده، اسمز معکوس (Reverse Osmosis)، فرآیندهای الکتروشیمیایی، فرآیندهای فوتوکاتالیستی، روش‌های بیولوژیکی و تکنیک‌های جذب سطحی (Adsorption) هستند (12). این روش‌ها مزایا و معایبی دارند. برای نمونه در روش انعقاد و لخته سازی با منعقدکننده‌ها، حجم زیادی از لجن تولید می‌شود. در اسمز معکوس به فشار بالا و هزینه اولیه بسیار زیاد نیاز است که مصرف انرژی را افزایش می‌دهد. فرآیند جذب صرفاً آلاینده‌ها را از فازی به فاز دیگر منتقل می‌کند و آلاینده به طور کامل از بین نمی‌رود (13). در کل مشکل اصلی این روش‌ها جهت تصفیه مواد آلی پساب این است که فقط باعث انتقال آلودگی از یک فاز به فاز دیگر، تغلیظ آن‌ها و در نتیجه تولید یک آلاینده جدید می‌شوند که نیاز به تصفیه بیش‌تری دارد و در واقع فرآیندهایی غیر مخرب هستند.

مولکول‌های رنگ در نزدیکی فوتوکاتالیست (اثر غلظت محلی) و در نتیجه نرخ تخریب را افزایش می‌دهد (22).

حذف ترکیبات مختلفی از جمله رنگ‌های ری‌اکتیو سیاه-5 (23) (Reactive black-5)، قهوه‌ای NG (Brown-NG) (24) و متیل نارنجی (Methyl orange) (25) به وسیله دی‌اکسید تیتانیم تثبیت شده بر سطح زئولیت ZSM-5 در مطالعات متعددی بررسی شده است. نتایج این مطالعات، کارایی و نرخ تخریب بالای (حدود 98 درصد) این فوتوکاتالیست را در مقایسه با کاربرد دی‌اکسید تیتانیم خالص به عنوان کاتالیست نشان داده است. در مطالعه انجام شده توسط Bhattacharjee و همکاران، تجزیه فوتوکاتالیستی رنگ راکتیو سیاه 5 از محلول آبی با استفاده از فوتوکاتالیست  $TiO_2$  تحت نور UV مطالعه شد. آن‌ها اثر زمان تابش نور UV و pH محلول بر حذف رنگ را مورد بررسی قرار دادند و حذف 94 درصد رنگ در pH برابر 6/4 و 75 درصد در pH برابر 8/4 را گزارش دادند (26). زاهدی و همکاران در مطالعه خود تخریب فوتوکاتالیستی علف‌کش پاراکوات (Paraquat) در حضور نانوساختار  $TiO_2$  تحت نور خورشید و نور مرئی با استفاده از فوتورکتور جریان پیوسته مورد بررسی قرار دادند و به حداکثر تجزیه علف‌کش برابر 84/39 درصد در pH بهینه برابر با 5/8، غلظت اولیه علف‌کش برابر 10 میلی‌گرم بر لیتر بعد از گذشت 5 ساعت تحت تابش نور مرئی دست یافتند (27). در مطالعه انجام شده توسط Doong و همکاران تجزیه فوتوکاتالیستی سموم ارگانو فسفره با استفاده از  $TiO_2$  بررسی شده است که نتایج نشان می‌دهد افزایش شدت نور با استفاده از لامپ با توان بالاتر، تجزیه را افزایش داده و زمان تجزیه را از حدود 250 دقیقه به 150 دقیقه کاهش می‌دهد (28). Saien و همکاران اثر حذف رنگ Direct blue را در سیستم  $TiO_2/UV$  بررسی کردند. در این بررسی در شرایط بهینه شامل غلظت 50 میلی‌گرم بر لیتر رنگ،

توانایی مرتب کردن انتخابی مولکول‌ها بر اساس اندازه اولیه فرآیند خروج اشاره دارد که این امر به خاطر ساختار بسیار منظم منفذها در ابعاد مولکولی می‌باشد. در میان انواع بسترهای در دسترس  $TiO_2$ ، زئولیت یک میدان الکتریکی موثر به منظور جداسازی الکترون‌ها و حفرات ایجاد می‌کند (20). خصوصیات سحر آمیز مواد زئولیتی در اصل ناشی از ساختار آن‌هاست. زئولیت‌ها را می‌توان به کمک فرمول تجربی زیر نشان داد:



در این فرمول که اصطلاحاً فرمول اکسید نامیده می‌شود: n نشان‌دهنده ظرفیت کاتیون و y تعداد مولکول آب است. شبکه بی‌پایان زئولیت‌ها شامل یک سری کانال‌ها و حفره‌های متصل به هم است که به وسیله کاتیون‌ها و مولکول‌های آب پر شده‌اند. این کاتیون‌ها متحرک می‌باشند و معمولاً می‌توانند با سایر کاتیون‌ها تعویض شوند. مولکول‌های آب موجود در شبکه زئولیت‌ها قابلیت خروج از شبکه را دارند. از نظر شیمیایی زئولیت‌ها با نسبت Si/Al موجود در چارچوب یونی آن‌ها از یکدیگر متمایز می‌شوند. این نسبت بین 1، در زئولیت نوع A و بی‌نهایت در ZSM-5 متغیر است (21). خواص مهم زئولیت‌ها به کمک ویژگی‌ها و مشخصات ساختمانی آن‌ها تفسیر می‌شوند. از جمله خواص زئولیت‌ها می‌توان به درجه آبدار شدن (Hydration) بالا، چگالی پایین و حجم بالای حفرات شبکه‌های زئولیتی پس از آبدزایی، پایداری ساختمان بلوری بسیاری از زئولیت‌ها پس از آبدزایی، خواص ویژه تبادل یونی، خواص فیزیکی مانند هدایت الکتریکی، خاصیت جذب گازها و بخارات و خواص کاتالیستی اشاره کرد. عملکرد فوتوکاتالیستی  $TiO_2$  زمانی که تیتانیم در تعامل با زئولیت می‌باشد ممکن است سرکوب شود. گروه OH موجود در سطح  $TiO_2$  می‌تواند به آسانی در داخل سطح زئولیت منتقل شود. علاوه بر این، حضور زئولیت به عنوان بستر برای  $TiO_2$  جذب و نگهداری

(بررسی شد و کارایی آن با ZSM-5 مقایسه گردید. این مطالعه نشان داد که Fe-ZSM-5 فعالیت و پایداری بیش تری در شرایط مختلف واکنش نسبت به ZSM-5 دارد و برای مدت زمان طولانی تری فعال است. هم چنین مقایسه اکسیداسیون کاتالیتیکی با استفاده از این نوع زئولیت با زئولیت Fe-Beta، نشان دهنده کارایی بالای زئولیت Fe-ZSM-5 نسبت به زئولیت Fe-Beta بود (34). کثیری و همکاران که در مطالعه خود به تخریب اسید آبی 74 با استفاده از زئولیت Fe-ZSM-5 پرداختند، اثر پارامترهایی از جمله مقدار کاتالیزور، غلظت اولیه رنگ، pH اولیه محلول رنگ و  $H_2O_2$  را بر راندمان روند تخریب رنگ بررسی کردند. نتایج نشان داد که با استفاده از 21/4 میلی مول از  $H_2O_2$  و 0/5 گرم از کاتالیست در pH برابر 5 حدود 57 درصد از کل کربن آلی اسید 74 حذف شد (35) Phu و همکاران در مطالعه خود به خواص و فعالیت کاتالیزوری زئولیت Fe-ZSM-5 برای اکسیداسیون فنل در محلول های آبی پرداختند. نتایج نشان داد که آهن موجود در چارچوب زئولیت Fe-ZSM-5 می تواند به طور کامل باعث تسریع اکسیداسیون فنل شده و آن را حذف نماید (36). در تحقیق دیگری که توسط Panpa و همکاران روی تخریب فوتوکاتالیستی محلول آبی متیلن بلو با استفاده از فوتوکاتالیست ZSM-5@TiO<sub>2</sub> انجام شد، نشان داد که میزان حذف رنگ متیلن بلو در 2/5 ساعت با استفاده از این فوتوکاتالیست نسبت به TiO<sub>2</sub> خالص بیش تر بوده و موجب حذف کامل رنگ موجود شد (37).

هدف از مطالعه حاضر تولید فوتوکاتالیست با محتوای آهن در چارچوب زئولیت و پوشش آن با نانوذرات TiO<sub>2</sub> بوده است. در ادامه خصوصیات فیزیکی و شیمیایی فوتوکاتالیست پوشش داده شده با نانوذرات TiO<sub>2</sub>، بهبود و کاهش باند گپ TiO<sub>2</sub> بررسی شد. هم چنین خواص فوتوکاتالیستی محصول برای حذف رنگ راکتیو 198 تحت نور UV مورد آزمایش قرار گرفت. به منظور تعیین شرایط بهینه حذف رنگ با

غلظت 40 میلی گرم بر لیتر کاتالیست، pH طبیعی رنگ، مدت زمان دو ساعت تحت لامپ 150 ولت (UV-C) میزان حذف رنگ 97 درصد به دست آمد (29). در مطالعه ای که Muruganandham و همکاران روی حذف فوتوکاتالیستی رنگ راکتیو بلک 5 با استفاده از نانوذرات TiO<sub>2</sub> تحت نور خورشید انجام دادند به این نتیجه رسیدند که در شرایط ثابت و با افزایش غلظت اولیه رنگ از  $0/77 * 10^{-4}$  به  $6/93 * 10^{-4}$  مول بر لیتر کارایی حذف از 98/74 به 20/37 کاهش می یابد (30). در مطالعه انجام شده توسط جعفرزاده حقیقی فرد و همکاران کارایی فرآیند حذف رنگ با استفاده از نانو کاتالیست UVA/TiO<sub>2</sub> و UVA/ZnO بررسی شد. بر اساس نتایج به دست آمده، فرآیند UVA/ZnO با 69 درصد و فرآیند UVA/TiO<sub>2</sub> با 95/5 درصد در شرایط بهینه بیش ترین درصد حذف رنگ را داشته اند (31). در مطالعه عسگری و همکاران به بهینه سازی فرآیند از نانو کاتالیزوری در حذف رنگ راکتیو بلاک 5 با استفاده از خاکستر استخوان تثبیت شده با MgO با مدل تاگوچی پرداخته شد. نتایج نشان داد که حذف رنگ برابر 98 درصد و حذف COD برابر با 85 درصد تحت شرایط بهینه، pH برابر 8، غلظت اولیه رنگ برابر 50 میلی گرم بر لیتر و دوز کاتالیزور برابر 3 گرم بر لیتر بعد از 20 دقیقه به دست آمد (32) Queirós و همکاران در تحقیق خود به حذف رنگ آزو نارنجی (Orange II) با استفاده از زئولیت Fe-ZSM-5 به عنوان کاتالیزور پرداختند. نتایج نشان داد که این فوتوکاتالیست در دمای 70 درجه، pH برابر 3، غلظت  $H_2O_2$  برابر 6 میلی مول و در زمان 90 دقیقه قابلیت حذف 91 درصد از رنگ را دارد (33). کاربرد زئولیت Fe-ZSM-5 توسط Divak و همکاران پ برای اکسیداسیون کاتالیتیکی ترکیبات آلی فرار کلردار (Chlorinated volatile organic compounds (CVOCs)

شده سپس به مدت 6 ساعت در دمای 550 درجه سانتی گراد کلسینه گردید.

ابتدا 0/1 گرم Fe-ZSM-5 به 30 میلی لیتر از محلول 2- پروپانول و 0/5 میلی لیتر تترا بوتیل ارتوتیتانات اضافه شد و به مدت 10 دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت. مخلوط به دست آمده به مدت 2 ساعت روی هم زن قرار داده شد. پس از آن، ذرات به وسیله سانتریفیوژ جداسازی شده، چندین مرتبه با 2- پروپانول شستشو داده شدند. محصول در آون تحت دمای 110 درجه سانتی گراد خشک گردید و در دمای 500 درجه سانتی گراد به مدت 3 ساعت کلسینه شد (39).

#### شناسایی فوتوکاتالیست سنتز شده

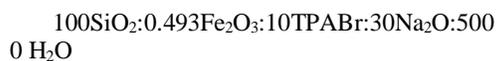
بررسی مورفولوژی محصولات و تخمین اندازه ذرات نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Scanning Electron Microscope) (Philips, مدل XLC30 محصول کشور هند، Philips, Netherland) با ولتاژ 30 کیلو ولت انجام شد و این دستگاه مجهز به دستگاه طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX) (Energy-Dispersive X-ray spectroscopy) بوده است که برای تعیین درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده فوتوکاتالیست سنتزی استفاده می شود. در این مطالعه از دستگاه (EDX, Inca, Energy.200) با ولتاژ 200 kV استفاده شد. طیف سنج مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) (Fourier Transform Infrared) مدل Shimadzo, FTIR1650 (Shimadzo, Spectrophotometer, Japan) برای بررسی ساختار، ترکیبات و حصول اطمینان از نوع زئولیت و فوتوکاتالیست سنتز شده به کار رفت. برای به دست آوردن سطح خارجی حفرات زئولیت و فوتوکاتالیست، قطر حفرات و حجم کل حفرات نمونه از تکنیک های منحنی های هم دمای جذب و واجذب نیتروژن و آنالیز (BET) (Brunauer-Emmett-Teller) استفاده شد.

کارایی بالا، اثر پارامترهای فرآیندی موثر بر تخریب فوتوکاتالیستی از جمله pH، مقدار غلظت رنگ، دما و مقدار فوتوکاتالیست تحت نور UV مورد بررسی قرار گرفت. قابلیت استفاده مجدد از فوتوکاتالیست برای کاهش هزینه ها نیز بررسی شد.

## مواد و روش ها

مطالعه حاضر به روش سنتز زئولیت Fe-ZSM-5 انجام شده است.

در این مطالعه برای سنتز زئولیت Fe-ZSM-5 از روش قاسمی و همکاران (38) با اعمال تغییراتی استفاده گردید. مواد اولیه برای سنتز زئولیت شامل سیلیکات سدیم به عنوان منبع سیلیکا، نترات آهن به عنوان منبع آهن و تتراپروپیل آمونیوم برماید به عنوان ماده طاق ساز بود که مقدار آن ها طبق ترکیب مولی زیر محاسبه شد.



مخلوط سنتز به دست آمده، برای کریستاله شدن در دمای 170 درجه سانتی گراد به مدت 72 ساعت قرار گرفت. محصول با آب مقطر شستشو داده شده و در دمای 110 درجه سانتی گراد خشک شد. سپس زئولیت به دست آمده به مدت 4 ساعت در دمای 550 درجه سانتی گراد کلسینه گردید.

#### H فرم کردن زئولیت Fe-ZSM-5 برای نشان دادن

دی اکسید تیتانیوم در ساختار آن

در این مرحله زئولیت پس از خشک شدن و کلسینه شدن توسط آمونیوم کلراید به مدت 48 تحت دمای 80 درجه قرار گرفت تا با عملیات تبادل یونی، زئولیت پروتونه گردد. سپس زئولیت را چندین بار شسته تا کلر ناشی از آمونیوم کلراید از آن خارج شده و در مراحل حذف، آزمایش را با مشکل رو به رو نسازد. زئولیت مورد نظر در دمای 110 درجه سانتی گراد خشک

رقیق‌سازی شدند و میزان جذب به وسیله فوتومتر هک خوانده شد.

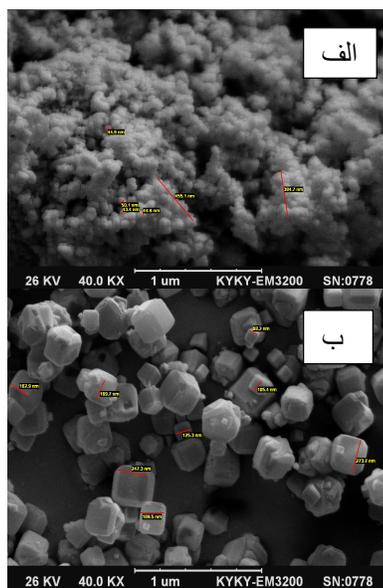
## یافته‌ها

تصویر SEM زئولیت Fe-ZSM-5 و فوتوکاتالیست

TiO<sub>2</sub>-Fe-ZSM-5 سنتزی

تصویر SEM به دست آمده از زئولیت Fe-ZSM-5

و فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO<sub>2</sub> سنتزی با بزرگنمایی‌های مختلف در تصویر شماره 1 ارائه شده است. از نظر ریخت‌شناسی و مورفولوژی، نمونه زئولیت مکعب مستطیل شکل بوده و دارای اندازه‌های نسبتاً یکسان و تقریباً  $>100$  نانومتر می‌باشد. در تصویر الف، نمونه زئولیت دارای اندازه‌های نسبتاً یکسان می‌باشند. تصویر ب فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO<sub>2</sub> ذرات TiO<sub>2</sub> تولید شده به‌طور یکنواخت در سطح زئولیت پراکنده شده‌اند. هم‌چنین بعد از نشان دادن TiO<sub>2</sub> در ساختار زئولیت، اگرچه شکل چهاروجهی و مکعب مستطیلی زئولیت تغییر نکرد، اما اندازه ذرات زئولیت اندکی افزایش یافته و سطح صاف آن ناهموار گردید که با نتایج مطالعات زین‌الدین و همکاران (40) مطابقت دارد.



تصویر شماره 1: تصاویر SEM نمونه‌های الف) Fe-ZSM-5 و

ب) Fe-ZSM-5@TiO<sub>2</sub>

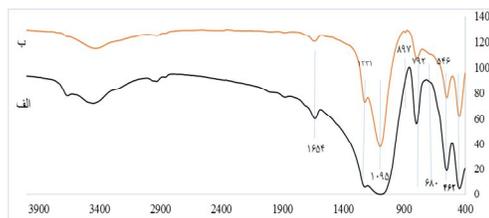
طیف جذبی (UV-Vis ( Ultra violet-visible diffuse reflectance spectroscopy: UV-Vis) زئولیت و فوتوکاتالیست سنتزی برای تعیین انرژی فاصله سطح انرژی فوتوکاتالیست سنتزی به‌وسیله دستگاه طیف سنج مدل (V/650 spectrophotometer (Jasco Inc., سنج مدل (Japan) در حالت diffuse reflectance ثبت شد. کالیبراسیون دستگاه به‌وسیله Spectralon standard (Labsphere SRS-99-010, 99% reflectance) انجام شد و جذب نوری در دامنه طول موج 1000- 200 nm اندازه‌گیری شد.

## انجام آزمایش‌ها

آزمایشات در سیستم ناپیوسته و در مقیاس آزمایشگاهی انجام شد. در ابتدا فوتوکاتالیست سنتز شده در pH خنثی و با غلظت رنگ برابر 50 میلی‌گرم بر لیتر و مقدار فوتوکاتالیست ثابت برای تمام مراحل آزمایش تحت دمای محیط قرار گرفت. پس از حذف موفقیت آمیز توسط نور UV، عامل تیتان‌دار کننده با ثابت نگه‌داشتن سایر متغیرها مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور یک بشر 400 میلی‌لیتری به عنوان راکتور انتخاب گردید. برای انجام فرآیند فوتوکاتالیستی از لامپ UV-C ساخت شرکت OSTRAM و فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO<sub>2</sub> که در مرحله قبل سنتز شده استفاده شد. در هر مرحله از انجام تحقیق 100 میلی‌لیتر از رنگ مورد نظر به راکتور اضافه شد و پس از تنظیم pH و بعد از اضافه کردن فوتوکاتالیست، لامپ UV درون یک محفظه کوآرتز قرار داده و به داخل بشر منتقل شد. به صورتی که سطح محلول درون بشر کاملاً بالا آمده و در تماس حداکثری با نور قرار گیرد. پیک پرتو افکنی لامپ UV فلیپس مدل 340-400، 8 وات، 365 نانومتر، طول لامپ 302,5 میلی‌متر و قطر آن 16 میلی‌متر بود. محتویات راکتور توسط هم‌زن مغناطیسی مخلوط گردید. نمونه‌گیری در زمان‌های 15، 30، 45، 60، 75، 90 و 105 دقیقه به وسیله پیت از سطح راکتور انجام شد و به بشر 10 میلی‌لیتری انتقال داده شد. برای جداسازی فوتوکاتالیست، نمونه به مدت 5 دقیقه در دور rpm 5000 سانتریفیوژ شد. در انتها نمونه‌ها به میزان مورد نیاز (میزانی که در محدوده منحنی کالیبراسیون قرار بگیرد)

## آنالیز طیف بینی مادون قرمز تبدیل فوریه

تکنیک FT-IR برای شناسایی نوع پیوندهای موجود در یک ترکیب به کار می‌رود. هر نوع گروه پیوندی خاص، طول موج خاصی از موج IR را جذب می‌کند. تکنیک FT-IR با متمرکز کردن پرتو مادون قرمز روی دیسک نازکی از KBr که شامل مقدار اندکی از نمونه است انجام می‌شود. پیک‌های جذبی که به طول موج‌های خاص تعلق دارند نشان‌دهنده پیوندهای حاضر در نمونه‌های مورد نظر است. نتایج طیف بینی FTIR زئولیت و فوتوکاتالیست سنتزی در تصویر شماره 3 نشان داده شده است.

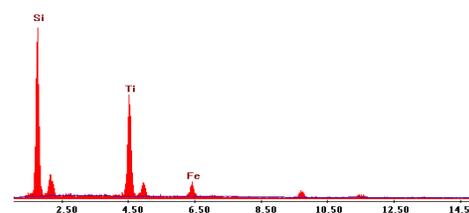


تصویر شماره 3: طیف‌های FT-IR نمونه‌های (الف) Fe-ZSM-5 و (ب) Fe-ZSM-5@TiO<sub>2</sub>

دستگاه طیف‌سنجی مورد استفاده، ارتعاشات در محدوده طول موج  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  را اندازه‌گیری کرده است. پیک‌های IR در مناطق  $1792 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1800 \text{ cm}^{-1}$  و  $1654 \text{ cm}^{-1}$  مشخصه حالت‌های متفاوت (به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن) T-O (T=Si, Fe, Ti) در شبکه زئولیت و فوتوکاتالیست سنتزی است. بعد از نشان دادن TiO<sub>2</sub> در ساختار زئولیت، شدت پیک در موقعیت  $3500 \text{ cm}^{-1}$  کاهش یافت. این امر بیانگر آن است که مقدار قابل توجهی از پیوند O-H متصل به گروه‌های سیلانولی با نشان دادن TiO<sub>2</sub> تخریب شده و Ti جایگزین H شده است. پیک مشخص در  $11654 \text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش خمشی OH نسبت داده می‌شود. همان‌طور که در بررسی نتایج حاصل از تکنیک FT-IR مشاهده می‌شود، اغلب پیک‌های ثبت شده در طیف حاصل از FT-IR مربوط به زئولیت Fe-ZSM-5 با پیک‌های مربوط به فاز TiO<sub>2</sub> نشاندهنده در ساختار زئولیت هم پوشانی دارد. پیک اختصاصی باند Ti-O (Ti-O-Si) و

## طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

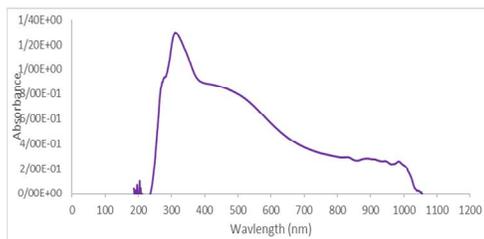
در سیستم EDX، نمونه به وسیله پرتو الکترونی بمباران می‌شود. در اثر برخورد الکترون‌ها به نمونه، برخی از الکترون‌های اتم از جای خود خارج می‌شوند. برای رسیدن اتم به حالت تعادل، الکترون از ترازهای بالاتر به محل خالی ایجاد شده مهاجرت کرده و جای خالی را پر می‌کند. برای انجام این عمل، الکترون‌های ترازهای بالاتر که دارای انرژی بیش‌تری هستند، باید بخشی از انرژی خود را از دست بدهند تا به سطح انرژی تراز جدید رسیده و پایدار شوند که در این حالت، انرژی به صورت پرتو X منتشر می‌شود. مقدار انرژی آزاد شده به ترازهایی که الکترون از آن جدا شده و یا به آن مهاجرت کرده بستگی دارد. از طرفی اتم‌های هر عنصر در حین انتقال از تراز به تراز دیگر، پرتو X با مقدار انرژی منحصر به فرد از خود ساطع می‌کنند. بنابراین با اندازه‌گیری مقدار انرژی پرتو X آزاد شده در حین بمباران الکترونی یک نمونه می‌توان نوع اتم موجود در آن را مشخص نمود. آنالیز EDX به دست آمده از فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO<sub>2</sub> در تصویر شماره 2 ارائه شده است. نتایج آنالیز EDX نشان داد که آهن به خوبی در ساختار زئولیت ZSM-5 قرار گرفته و هم چنین این آنالیز درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده فوتوکاتالیست سنتزی را 10,59، 46,52 و 42,89 به ترتیب برای آهن، سیلیس و تیتانیوم نشان داد که با نتایج گزارش‌های پیشین مطابقت دارد (41).



تصویر شماره 2: الگوی طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس EDX نمونه Fe-ZSM-5@TiO<sub>2</sub>



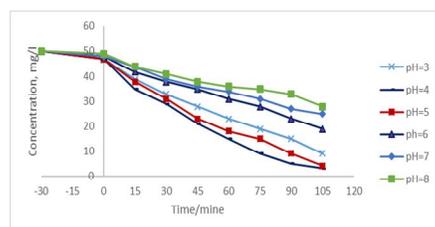
نظر گرفته شد، لبه جذب این فوتوکاتالیست در طول موج 300 تا 370 نانومتر قرار گرفت که نسبت به فوتوکاتالیست سنتزی  $\text{Fe-ZSM-5@TiO}_2$  باند گپ  $\text{TiO}_2$  تغییر چشم گیری نداشت و این تفاوت نشان دهنده خاصیت آهن در فوتوکاتالیست مطالعه حاضر و تغییر باند گپ  $\text{TiO}_2$  برای افزایش کارایی آن نسبت به دیگر مطالعات می باشد.



تصویر شماره 5: طیف جذب UV-Vis فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO<sub>2</sub>

#### اثر pH بر حذف رنگ

پارامتر pH محلول می تواند بر بار سطحی فوتوکاتالیست، درجه یونیزاسیون آلانده های مختلف، تفکیک گروه های عاملی روی سایت های فعال فوتوکالیست و هم چنین ساختار مولکول رنگ تاثیر گذارد لذا pH محلول، یک پارامتر مهم در طول روند جذب رنگ است (40). میزان حذف رنگ راکتیو قرمز در محدوده 3pH تا 8 در غلظت اولیه رنگ 50mg/l و میزان فوتوکاتالیست 500 mg/l مورد بررسی قرار گرفت که در نمودار شماره 1 نشان داده شده است.

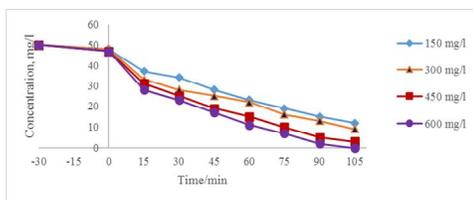


نمودار شماره 1: بررسی اثر pH بر حذف رنگ راکتیو قرمز 198 در زمان های مختلف (pH برابر با 3 تا 8، غلظت اولیه رنگ 500mg/l، مقدار فوتوکاتالیست 500mg/l)

به دلیل سطح مخصوص بیش تر زئولیت (380) و اندازه حفرات ریزتر آن (2/37) در مقایسه با نانوذرات  $\text{TiO}_2$  که سطح ویژه برابر با 33 متر مربع بر گرم و اندازه حفرات 48 نانومتر ارتباط داده می شود (46). بنابراین تهیه کامپوزیت  $\text{TiO}_2$  پوشش داده شده روی سطح زئولیت موجب بسته شدن حفرات زئولیت نشده و موجب کاهش ناچیز در حجم حفرات گردیده است و هم چنین قرار گرفتن ساختار مزوپور  $\text{TiO}_2$  روی سطح کامپوزیت زئولیت تیتاندار موجب افزایش سطح ویژه شده است (47) که دلیل بر این ادعا است. منحنی جذب و واجذب  $\text{N}_2$  دلالت بر حضور ساختار زئولیتی دارد، به این ترتیب که در زئولیت ها منحنی دفع و جذب روی هم قرار گرفته و شکلی شبیه دارند. طبق طبقه بندی آیوپاک شکل این هم دما از نوع II است. با توجه به تصویر شماره 4 الف -اندازه حفرات فوتوکاتالیست دو سری حفره را نشان می دهد. اندازه حفرات مربوط به زئولیت 1/67 نانومتر با حجم حفره 0/038 cc/g نشان داده شده است. در حالی که پیک مربوط به میان حفره  $\text{TiO}_2$  با اندازه حفره 3/62 نانومتر و با حجم 0/89 cc/g نشان دهنده تثبیت میان حفره  $\text{TiO}_2$  روی سطح کاتالیست می باشد.

#### آنالیز طیف بینی جذب مرئی - فرابنفش (UV-Vis)

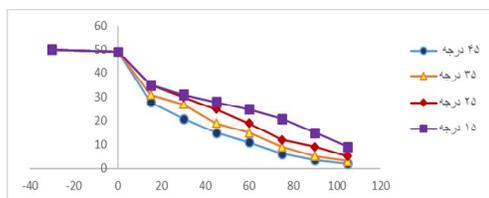
در طیف بینی UV-Vis، زمانی که ماده تحت پرتو دهی قرار می گیرد، الکترون ها از اوربیتال اتمی یا مولکولی با انرژی پایین تر به اوربیتال اتمی یا مولکولی با انرژی بالاتر انتقال می یابند. فرآیند انتقال الکترون ممکن است در یون های فلزی واسط (Transition) و مولکول های آلی و معدنی رخ دهد (48). طیف جذب UV-Vis فوتوکاتالیست  $\text{Fe-ZSM-5@TiO}_2$  در دامنه طول موج جذب نوری 200-1000 nm در تصویر شماره 5 نشان داده شده است. با استفاده از آنالیز UV-Vis لبه جذب فوتوکاتالیست در طول موج 510 nm به دست آمد و انرژی باند گپ فوتوکاتالیست سنتزی بر اساس معادله  $\lambda = 1239/8 / E$  (45) با لبه جذب  $\lambda = 510 \text{ nm}$ ،  $E = 2/74 \text{ eV}$  به دست آمد. در مطالعه Lazau و همکاران (49) هنگامی که زئولیت به عنوان بستر برای دی اکسید تیتانیوم در



نمودار شماره 3: اثر میزان غلظت فوتوکاتالیست برای حذف رنگ راکتیو قرمز 198 (pH برابر با 4، مقدار غلظت رنگ برابر با mg/l 100، مقدار غلظت فوتوکاتالیست 150 تا 600)

#### اثر دما بر حذف رنگ

برای بررسی تاثیر دمای اولیه محلول روی فرآیند حذف فوتوکاتالیستی رنگ راکتیو قرمز 198، با تغییر دمای اولیه محلول تحت شرایط ثابت غلظت اولیه رنگ و فوتوکاتالیست در زمان‌های مختلف بررسی شد. در نمودار شماره 4 نتایج حاصل از تاثیر دماهای مختلف بر کارایی فرآیند فوتوکاتالیست سنتزی نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش دما راندمان حذف افزایش می‌یابد.



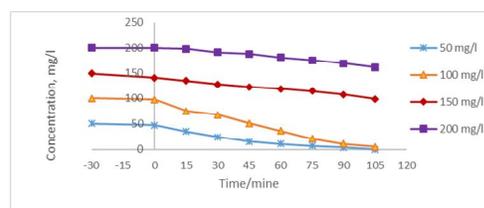
نمودار شماره 4: اثر میزان دما برای حذف رنگ راکتیو 198 (pH برابر با 4، مقدار غلظت رنگ برابر با 100 mg/l، مقدار غلظت فوتوکاتالیست 450 mg/l)

#### پایداری و قابلیت استفاده مجدد فوتوکاتالیست

قابلیت استفاده مجدد بهره‌وری از فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO<sub>2</sub> برای تخریب رنگ راکتیو 198 تحت شرایط بهینه مورد آزمایش قرار گرفت. همان‌طور که در تصویر نشان داده شده است بعد از 3 بار استفاده از فوتوکاتالیست کاهش چشمگیری در کارایی حذف به وجود نیامد. در این پژوهش که برای یک دوره 90 دقیقه انجام شد، پس از یک بار استفاده از فوتوکاتالیست و حذف شدن رنگ، فوتوکاتالیست فوق را جداسازی کرده و برای مرحله‌ی بعد مورد استفاده

همان‌طور که در نمودار مشاهده می‌شود بیش‌ترین درصد حذف رنگ، در pH برابر 4 به دست آمد و روند کاهش حذف رنگ از pH 4 تا 8 مشاهده می‌شود به طوری که در pH برابر 8 کم‌ترین درصد حذف رنگ مشاهده گردید.

در این مطالعه غلظت‌های متفاوتی از محلول رنگ راکتیو 198 (50 mg/l تا 200 mg/l) مورد بررسی قرار گرفت و غلظت فوتوکاتالیست نیز به طور ثابت 500 mg/l در نظر گرفته شد. نتایج این بررسی در نمودار شماره 2 نشان داده شده است. همان‌طور که نمودار نشان می‌دهد، بهترین غلظت برای حذف رنگ راکتیو، 100 میلی‌گرم بر لیتر می‌باشد در صورتی که با افزایش غلظت رنگ، سرعت حذف کاهش می‌یابد که دلیل آن کاهش مکان‌های موجود برای تولید رادیکال HO• است.



نمودار شماره 2: بررسی اثر غلظت رنگ راکتیو قرمز 198 در زمان‌های مختلف (pH برابر با 4، غلظت رنگ برابر با 50 تا 200 mg/l، مقدار فوتوکاتالیست 500 mg/l)

#### اثر میزان غلظت فوتوکاتالیست

اثر غلظت فوتوکاتالیست بر حذف رنگ راکتیو موجود در نمودار شماره 3 نشان داده شده است. در این مطالعه مقدار غلظت فوتوکاتالیست بین 150 تا 600 میلی‌گرم در 100 میلی‌لیتر رنگ 50 میلی‌گرم بر لیتر متغیر بود. همان‌طور که نمودار نشان می‌دهد کارایی حذف با افزایش غلظت فوتوکاتالیست افزایش یافت.

تولید رادیکال‌های هیدروکسیل که لازمه تشکیل آن‌ها وجود کاتالیست است نقش اصلی را در شروع تجزیه رنگ ایفا می‌کنند. هم‌چنین این امر ثابت می‌کند که مهم‌ترین عامل در شروع و تسریع واکنش فوتوشیمیایی حضور کاتالیست و اشعه UV همراه هم می‌باشد (50).

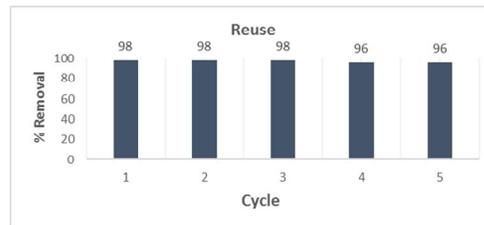
#### بررسی اثر دما بر حذف رنگ

با افزایش دما از 15 تا 45 درجه سانتی‌گراد درصد حذف ترکیبات آلی رنگ افزایش یافت. بیش‌ترین درصد حذف رنگ برای هر دو فوتوکاتالیست در دمای 45 درجه سانتی‌گراد به دست آمد. به طور کلی افزایش دما موجب انتقال الکترون باند والانس  $TiO_2$  به سطوح انرژی بالاتر و تسهیل تولید الکترون حفره می‌شود که برای واکنش‌های اکسیداسیون و احیای اولیه مصرف می‌شوند (51). الکترون-حفرات و رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شده بر اثر تابش نور UV موجب تخریب و تجزیه آلاینده‌های آلی به ترکیبات حد واسط شده و سپس ترکیبات حد واسط به  $H_2O$  و  $CO_2$  تجزیه می‌شوند. به طور کلی، دما بر افزایش برخورد مولکول‌ها و تعادل جذب موثر بوده و زنجیره واکنش‌های اکسایش و کاهش به وجود آمده به دنبال تولید جفت الکترون-حفره و رادیکال‌ها به شدت تحت تاثیر دما هستند. بنابراین اثر کلی دما بر سیستم تصفیه فوتوکاتالیستی مثبت است و افزایش دما موجب افزایش سرعت واکنش‌های زنجیره‌ای در روند تصفیه پساب می‌گردد (52).

#### اثر pH بر حذف رنگ

یکی از فاکتورهای مهم موثر بر عملکرد فوتوکاتالیست در محیط‌های آبی pH می‌باشد. این شاخص به طور قابل توجهی بار سطحی ذره، پتانسیل اکسیداسیون و احیا و موقعیت باندهای انرژی را تغییر می‌دهد. Muruganandham و همکاران نشان دادند که تاثیر pH مربوط به خواص پتانسیل سطح فوتوکاتالیستی

قرار دادیم. همانطور که نمودار شماره 5 نشان می‌دهد، کارایی فوتوکاتالیست سنتزی برای حذف رنگ تا 5 بار استفاده مجدد، هم‌چنان بالا می‌باشد.



نمودار شماره 5: قابلیت استفاده مجدد از فوتوکاتالیست جهت حذف رنگ در دمای 45 درجه سانتی‌گراد (pH برابر با 4، مقدار فوتوکاتالیست برابر با 450 mg/l و مقدار غلظت رنگ برابر با 100 mg/l)

## بحث

فرآیند فوتوکاتالیستی در شرایط حضور و عدم

حضور نور

در همه آزمایشات نمونه رنگ مورد نظر ابتدا به مدت نیم ساعت در تاریکی قرار گرفته و بعد از نیم ساعت برای مشخص نمودن قدرت جذب فوتوکاتالیست در تاریکی، مقداری از نمونه برداشته و میزان جذب آن قرائت شد که طی آن مشاهدات نشان داد که قدرت جذب فوتوکاتالیست، زیاد نبوده و قابل چشم‌پوشی می‌باشد. سپس نمونه رنگ مورد نظر با غلظت 100 میلی‌گرم در لیتر به مدت 90 دقیقه بدون فوتوکاتالیست تحت تابش نور UV بدون هیچ افزودنی و اکسنده‌ای قرار گرفت و نتایج بعد از 90 دقیقه نشان داد که این رنگ بدون فوتوکاتالیست و تنها با نور UV حذف نشده و از پایداری و ثبات بالایی برخوردار می‌باشد. درصد ناچیز تجزیه رنگ راکتیو قرمز 195 در نمونه شاهد ناشی از نقش عمده تابش نور UV در تولید رادیکال‌های بسیار فعال هیدروکسیل می‌باشد. در شرایطی که فوتوکاتالیست به تنهایی مورد بررسی قرار گرفت، کارایی حذف رنگ قرمز 195 بسیار پایین و در حدود 0/04 به دست آمد. این مسئله نشان می‌دهد که

نمی‌توانند در حذف رنگ موثر باشند لذا افزایش pH با کاهش توانایی حذف توسط فوتوکاتالیست همراه خواهد بود (56). رنگ راکتیو قرمز 198 نیز از جمله رنگ‌های آنیونی بوده و در نتیجه در pH های اسیدی، بهتر جذب سطح ذرات فوتوکاتالیست با بار مثبت شده و فرآیند حذف در pH های اسیدی بسیار موثرتر از pH های قلیایی است.

#### قابلیت استفاده مجدد از فوتوکاتالیست

بر اساس نتایج آزمایشات پایداری و قابلیت استفاده مجدد، کارایی فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO<sub>2</sub> حتی در پنجمین بار استفاده، حذف رنگ بیش از 96 درصد را نشان داد. بنابراین نتایج نشان می‌دهد که فوتوکاتالیست سنتزی پایدار بوده و قابلیت استفاده مجدد برای چند دوره بدون کاهش کارایی فوتوکاتالیستی را دارد و اندکی کاهش مشاهده شده در چرخه چهار و پنج، احتمالاً به دلیل تجمع واسطه‌های آلی در حفره‌ها و روی سطح فوتوکاتالیست می‌باشد که روی جذب آلاینده‌های آلی اثر می‌گذارد و موجب کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی می‌گردد که با نتایج مطالعات قاسمی و همکاران (38) مطابقت دارد.

#### اثر غلظت رنگ

در مطالعه Baracat و همکاران علت کاهش درصد رنگ در غلظتهای بالاتر، ایجاد کدورت و هم‌چنین جذب روی سطح کاتالیست و به دنبال آن کاهش سطوح فعال موجود عنوان شد (50). بر اساس این مطالعات افزایش غلظت اولیه رنگ در این فرآیند باعث اشباع سطح فوتوکاتالیست شده، در نتیجه باعث کاهش اثر اشعه UV یا خورشید بر سطح کاتالیست و کاهش میزان تجزیه فوتوکاتالیستی می‌شود (57، 58). نتایج مطالعه Mai و همکاران این مسئله را تایید می‌کند که در فرآیند تجزیه فوتوکاتالیستی برای حذف رنگ با افزایش غلظت اولیه میزان حذف کاهش می‌یابد. یکی

است و می‌تواند بر اساس پتانسیل نقطه صفر (PZC) توضیح داده شود. نقطه صفر پتانسیل برای ذرات TiO<sub>2</sub> برابر با pH<sub>PZC</sub> برابر با 6/8 است. در pH های پایین تر از 6/8 یا به عبارت دیگر pH های اسیدی، سطح کاتالیست دارای بار مثبت می‌شود که در اثر آن ترکیبات آنیونی جذب فوتوکاتالیست شده و ترکیبات کاتیونی دفع می‌شوند. بالعکس در pH های بالاتر از 6/8 سطح کاتالیست دارای بار منفی شده و در نتیجه ترکیبات کاتیونی جذب آن شده و کاتیون‌ها دفع می‌شوند (30). Muruganandham و همکاران پی بردند که با افزایش pH از 1 تا 9 نرخ رنگ‌زدایی برای رنگ نارنجی 14 از 15/16 درصد تا 87/24 درصد بعد از مدت زمان 80 دقیقه به دست آمد، با این حال سرعت بیش تر حذف رنگ در pH های قلیایی مشاهده گردید (30). در مقابل مطالعه برخی رنگ‌های آزو نتایج متفاوتی را نشان دادند (53). به عنوان مثال، اسید زرد 17 بیش‌ترین تخریب را در pH برابر 3 به دنبال دارد و برای نارنجی II و Amidoblack 10B بیش‌ترین تخریب در pH برابر 9 گزارش شده است (54). در مطالعه‌ای که Zhu و همکاران روی رنگ متیل نارنجی انجام دادند به این نتیجه رسیدند که بالاترین درجه از رنگ‌زدایی که منجر به حذف 97 درصد رنگ شد در pH برابر با 2 مشاهده شد که به جاذب الکترواستاتیک بین سطح مثبت کاتالیست و آنیون متیل نارنجی نسبت داده می‌شود (55) که با نتایج مطالعات جعفرزاده حقیقی فرد و همکاران (31) مطابقت دارد. دلیل کارایی بالاتر فرآیند در شرایط pH اسیدی را می‌توان به این صورت بیان نمود که در یک محیط اسیدی یون‌های H<sup>+</sup> روی سطح TiO<sub>2</sub> جذب می‌شوند. در این صورت الکترون‌های تولید شده می‌توانند به وسیله یون‌های H<sup>+</sup> جذب شده و با تشکیل رادیکال هیدروکسیل رنگ موجود را حذف نمایند. در صورتی که با افزایش pH تعداد سایت‌های با بار منفی افزایش می‌یابد و از آنجایی که تعداد سایت‌های با بار منفی روی سطح فوتوکاتالیست

از دلایل این کاهش، جذب مواد آلاینده بر سطح کاتالیست و به تبع آن کاهش سطوح فعال بر سطح کاتالیست است (59). نتایج مشابهی در تحقیقات سایر محققان از جمله Chakrabarti و همکاران (60)، jiang و همکاران (61) و Chong و همکاران (62) گزارش شده است. درصد تخریب رنگ با افزایش غلظت اولیه محلول رنگ به دلیل کاهش تماس رادیکال‌های OH با مولکول‌های رنگ، کاهش می‌یابد در حالی که در غلظت‌های پایین تر رنگ، به دلیل افزایش در جذب نور، میزان حذف افزایش می‌یابد (42). غلظت اولیه رنگ می‌تواند نرخ تجزیه نوری را بر اساس 2 جنبه اصلی تحت تاثیر قرار دهد. در غلظت‌های بالای رنگ، بیش تر سایت‌های فعال ممکن است به وسیله یون‌های رنگ پوشش داده شود. این امر بیش تر ممکن است منجر به کاهش تولید رادیکال‌های OH روی سطح کاتالیزور شود و با بهره‌وری کم‌تر، همراه با کاهش راندمان تخریب ارائه خواهد شد (63). هم چنین با افزایش غلظت رنگ طول مسیر نور ورودی به محلول کاهش می‌یابد. عکس این حالت برای غلظت‌های پایین موجب افزایش تعداد فوتون‌های جذب شده توسط کاتالیزور می‌شود (55).

#### اثر میزان غلظت فوتو کاتالیست

با افزایش غلظت فوتو کاتالیست سایت‌های فعال زیادی به وجود می‌آید که سرعت و کارایی حذف افزایش می‌یابد. از طرف دیگر افزایش غلظت فوتو کاتالیست باعث افزایش کدورت و تداخل در عبور نور به درون محلول می‌شود و باعث می‌شود حذف با سرعت کم تری کاهش یابد. برآیند این دو عامل سبب شده است که تغییرات زیادی در حذف رنگ در غلظت‌های 450 تا 600 میلی گرم در لیتر مشاهده نشود (64).

افزایش غلظت کاتالیست بیش تر از مقدار بهینه، باعث افزایش سطوح فعال کاتالیست شده و باعث

افزایش میزان تولید رادیکال هیدروکسیل و دیگر رادیکال‌های اکسید کننده می‌شود (14). در شرایطی که مقدار غلظت فوتو کاتالیست کم تر از مقدار بهینه باشد، سطح فوتو کاتالیست و جذب نور محدود کننده می‌گردد. به نظر می‌رسد که تابش نور برای مدت طولانی جهت حذف بهتر ترکیبات آلی مطلوب باشد (65). نتایج مطالعه Chakrabarti و همکاران نشان داد که با افزایش غلظت کاتالیست ZnO، میزان تجزیه فوتو کاتالیستی افزایش می‌یابد و دلیل آن هم افزایش سطوح فعال روی کاتالیست و به تبع آن افزایش تولید رادیکال‌های هیدروکسیل است. به طور کلی، افزایش غلظت فوتو کاتالیست افزایش سریع حذف را به دنبال دارد. افزایش غلظت فوتو کاتالیست موجب افزایش سایت‌های فعال در دسترس برای جذب رنگ می‌گردد. هر چند افزایش غلظت فوتو کاتالیست بیش تر از حد مشخصی موجب تغییر معنی داری بر کارایی فرآیند تخریب فوتو کاتالیستی نمی‌گردد. این امر زمانی اتفاق می‌افتد که حداکثر مقدار جذب فوتون‌ها در رآکتور به دست آمده باشد (60). مطالعات متعددی کاهش کارایی تخریب با افزایش غلظت فوتو کاتالیست بیش تر از حد مشخصی را گزارش کرده‌اند (66). این امر به نوبه خود موجب کاهش سایت‌های فعال در دسترس و جلوگیری از تشکیل جفت الکترون-حفره می‌گردد. هم چنین در سوسپانسیون فوتو کاتالیست در غلظت‌های بالا، تجمع و کلوخه شدن فوتو کاتالیست‌ها اتفاق می‌افتد که سایت‌های فعال در دسترس و به دنبال آن کارایی سیستم را کاهش می‌دهد (67) Huang. و همکاران در مطالعه خود به حذف رنگ متیل اورانژ با استفاده از فوتو کاتالیست پلاتین اصلاح شده با  $TiO_2$  روی زئولیت طبیعی پرداختند و غلظت کاتالیزورهای مختلف از 0/5 گرم بر لیتر تا 6 گرم بر لیتر را مورد بررسی قرار دادند که نتایج نشان داد که با افزایش غلظت کاتالیزور در یک محدوده از 0/5 گرم تا 3 گرم بر لیتر، میزان رنگ زدایی از محلول نارنجی رنگ متیل به طور قابل

فوتوکاتالیست سنتزی در غلظت رنگ 100 میلی گرم در لیتر و pH برابر 4 و مقدار فوتوکاتالیست برابر 450 میلی گرم بر لیتر دردمای 45 درجه سلسیوس در مدت زمان 105 دقیقه به میزان 98 درصد به دست آمد. هم چنین، فوتوکاتالیست  $\text{Fe-ZSM-5@TiO}_2$  سنتزی بعد از 5 بار استفاده مجدد، هم چنان ثبات و پایداری خود را حفظ کرده و موجب حذف رنگ موجود گردید که این امر اقتصادی بودن این فرآیند فوتوکاتالیستی را تأیید می کند.

### سپاسگزاری

انجام تحقیق حاضر با استفاده از پشتیبانی علمی و مالی دانشکده منابع طبیعی دانشگاه تربیت مدرس و ستاد ویژه توسعه فناوری نانو صورت گرفته است. نویسندگان این مقاله بر خود لازم می دانند که مراتب تشکر و قدردانی را از این دو نهاد به دلیل حمایت های مالی و علمی به عمل آورند.

توجهی از 59/2 درصد به 90/5 درصد افزایش یافته و پس از آن با افزایش غلظت کاتالیزور و به دلیل پراکندگی نور و اثر غربالگری این میزان شدت، کاهش یافت (67). نتایج مطالعات Muruganandham و همکاران (68) و Soutsas و همکاران (69) و Ilinoiu و همکاران (63) مؤید موارد فوق می باشند که با مطالعه حاضر مطابقت داشت.

به طور کلی، پساب صنایع رنگرزی حاوی مقادیر مختلف و ترکیبات متنوعی از آلاینده های آلی می باشد و روش تصفیه اکسیداسیونی به دلیل انتخاب پذیری کم برای حمله به ترکیبات آلی، می تواند روشی مناسب برای تصفیه این گونه پساب باشد. در مطالعه حاضر پارامترهای موثر در فرآیند اکسیداسیون پیشرفته به منظور تخریب مواد آلی رنگ راکتیو قرمز 198 مورد بررسی قرار گرفت و شرایط بهینه برای حذف رنگ تعیین گردید. به منظور دستیابی به تصفیه مناسب تاثیرگذارترین عوامل روی اکسیداسیون پیشرفته (pH و غلظت فوتوکاتالیست) مورد بررسی قرار گرفت. بالاترین کارایی فرآیند فوتوکاتالیستی با استفاده از

### References

- Gupta AK, Pal A, Sahoo C. Photocatalytic degradation of a mixture of Crystal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red dye in aqueous suspensions using Ag<sup>+</sup> doped TiO<sub>2</sub>. *Dyes Pigm.* 2006; 69(3): 224-232.
- Zazouli MA, et al. Adsorption rate of 198 reactive red dye from aqueous solutions by using activated red mud. *Iran J Health Sci.* 2013; 1 (1) :36-43 (persian)
- Çolak F, Atar N, Olgun A. Biosorption of acidic dyes from aqueous solution by *Paenibacillus macerans*: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies. *Chem Eng J.* 2009; 150(1): 122-130.
- Moziá S, Tomaszewska M, Morawski AW. Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18. *Desalination*, 2005; 185(1): 449-456.
- Zhang L, Li P, Gong Z, Li X. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO<sub>2</sub> under UV light. *J Hazard Mater.* 2008;158(2): 478-484.
- Verma, M. and A. Ghaly, Treatment of Remazol Brilliant Blue dye effluent by advanced photo oxidation process in

- TiO<sub>2</sub>/UV and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV reactors. *Am J Eng Applied Sci.* 2008. 1(3): 230-240.
7. Lewin M. Textile processing and properties—preparation, dyeing, finishing and performance, Tyrone Vigo, Elsevier Science BV (1994), 479 pp., US \$265.75. *Polymer Adv Tech.* 1995; 6(9):633-633
  8. Kadirvelu K, Kavipriya M, Karthika C, Radhika M, Vennilamani N, Pattabhi S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresour Technol.* 2003; 87(1): 129-132.
  9. Xiao X, Zhang F, Feng Z, Deng Sh, Wang Y. Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite. *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct.* 2015; 65: 4-12.
  10. Asgher M, Bhatti H N. Evaluation of thermodynamics and effect of chemical treatments on sorption potential of Citrus waste biomass for removal of anionic dyes from aqueous solutions. *Ecol Eng.* 2012; 38(1): 79-85.
  11. Saien J, Shahrezaei F, Organic pollutants removal from petroleum refinery wastewater with nanotitania photocatalyst and UV light emission. *Int J photoenergy.* 2012; 2012.
  12. Yeddou N, Bensmaili A. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by clay-wood sawdust mixture. *Desalination.* 2005; 185(1-3): 499-508.
  13. Gaya UI, Abdullah AH. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *J Photochem Photobiol.* 2008. 9(1): 1-12.
  14. Konstantinou I K, Albanis T A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Appl Catal B.* 2004; 49(1): 1-14.
  15. Crittenden JC, Suri PS, Perram DL, HandDW. Decontamination of water using adsorption and photocatalysis. *Water Res.* 1997; 31(3): 411-418.
  16. Ismail A, Ibrahim IA, Ahmed MS, Mohamad RM, EL-Shall H. Sol-gel synthesis of titania-silica photocatalyst for cyanide photodegradation. *J Photochem Photobiol Discipline.* 2004. 163(3): 445-451.
  17. Li F, Sun S, Jiang Y, Xia M, Sun M, Xue B. Photodegradation of an azo dye using immobilized nanoparticles of TiO<sub>2</sub> supported by natural porous mineral. *J Hazard Mater.* 2008. 152(3): 1037-1044.
  18. Bouvy C, Marine W, Sporken R, Su B L. Photoluminescence properties and quantum size effect of ZnO nanoparticles confined inside a faujasite X zeolite matrix. *Chem Phys Lett.* 2006; 428(4): 312-316.
  19. Noorjahan M, Kumariai VD, Boule P, Subrahmanyam M. A novel and efficient photocatalyst: TiO<sub>2</sub>-HZSM-5 combine thin film. *Appl Catal B.* 2004; 47(3): 209-213.

20. Nikazar M, Gholivand K, Mahanpoor K. Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 114 in water with TiO<sub>2</sub> supported on clinoptilolite as a catalyst. *Desalination*. 2008 ;219(1-3): 293-300.
21. Vempati R K , Borade R, Hegde RS , Komarnenic S .Template free ZSM-5 from siliceous rice hull ash with varying C contents. *Microporous Mesoporous Mater*. 2006 ; 93(1): 134-140.
22. Matthews, R.W., Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide. *J Catal*. 1988 ; 111(2): 264-272.
23. Mahadwad OK, Parikh PA, Jasra RV, Patil C. Photocatalytic degradation of reactive black-5 dye using TiO<sub>2</sub> impregnated ZSM-5. *Bull Mater Sci*.2011;34(3):551-556.
24. Khatamian M, Hashemian S, Sabae S. Preparation and photo-catalytic activity of nano-TiO<sub>2</sub>-ZSM-5 composite. *Mater SciSemicond Process*. 2010;13(3): 156-161.
25. ÖkteAN, Yılmaz Ö. Photodecolorization of methyl orange by yttrium incorporated TiO<sub>2</sub> supported ZSM-5. *Appl Catal B*. 2008;85(1): 92-102.
26. Bhattacharjee S, Sarkar SH, Raybarman U, Panja J .Removal of Reactive Black 5 dye from aqueous solution using Photo catalysis. *IJRSET* 2016. 2(10): 284-289.
27. Zahedi F , Khalilianb H, Ghoreishia M, Behpour M . Photocatalytic degradation of paraquat herbicide in the presence TiO<sub>2</sub> nanostructure thin films under visible and sun light irradiation using continuous flow photoreactor. *Solar Energy*. 2015; 120: 287-295.
28. Doong R , Chang W h. Photoassisted titanium dioxide mediated degradation of organophosphorus pesticides by hydrogen peroxide. *J Photochem Photobiol B* . 1997. 107(1-3): 239-244.
29. Saien J, Soleymani AR. Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO<sub>2</sub> process and employing a new method in kinetic study. *J Hazard Mater*. 2007. 144(1): 506-512.
30. Muruganandham M, SwaminathanM. Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO<sub>2</sub>-suspension. *Sol Energ Mat Sol Cells*.2004;81(4): 439-457.
31. Ahmadi moghadam M, Jaafarzadeh Haghighifard N, Mirali S, Jorfi S, Dinarvand F, Alavi N. Efficiency Study on Nanophotocatalytic Degradation and Detoxification of CI direct blue 86 from Aquatic Solution Using UVA/TiO<sub>2</sub> and UVA/ZnO. *J Mazandaran Univ Med Sci*. 2016; 26(143): 145-159. (persian)
32. Mohammadi A, Asgari G, Dargahi A, Mobarakian SA. Equilibrium and Synthetic Equations for Index Removal of Methylene Blue Using Activated Carbon from Oak Fruit Bark. *J Mazandaran Univ Med Sci* 2015; 24(121): 172-187.(persian)
33. Queirós S , Morais V, Rodrigues CSD, Maldonado-Hódarb FJ, Madeira LM. Heterogeneous Fenton's oxidation using Fe/ZSM-5 as catalyst in a

- continuous stirred tank reactor. Sep Purif Technol. 2015; 141: 235-245.
34. Divakar D, Romero-Sáez M, Ayo BP, AranzabalA, González-A, Velasco JRG Catalytic oxidation of trichloroethylene over Fe-zeolites. Catal Today. 2011;176(1): 357-360.
  35. Kasiri M, Aleboeyeh H, Aleboeyeh A. Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. Appl Catal B. 2008;84(1): 9-15.
  36. Phu N H, Kim Hoa, Van Tan, Vinh Thang, Le Ha. Characterization and activity of Fe-ZSM-5 catalysts for the total oxidation of phenol in aqueous solutions. Appl Catal B. 2001; 34(4): 267-275.
  37. Panpa W, Sujaridworakun P, Jinawath S. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>-ZSM-5 composites in the presence of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ion. Appl Catal B. 2008. 80(3): 271-276.
  38. Ghasemi Z, Younesi H, Zinatizadeh AA. Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO<sub>2</sub>/Fe-ZSM-5 nanocomposite for the treatment of petroleum refinery wastewater: Optimization of process parameters by response surface methodology. Chemosphere, 2016;159: 552-564.
  39. Huang X, Wang G, Yang M, Guo W, Gao H. Synthesis of polyaniline-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> composite microspheres and their photocatalytic application. Mater Lett. 2011;65(19): 2887-2890.
  40. Zainudin N F, Abdullah AZ, Mohamed AR. Characteristics of supported nano-TiO<sub>2</sub>/ZSM-5/silica gel (SNTZS): photocatalytic degradation of phenol. J Hazard Mater. 2010;174(1-3): 299-306.
  41. Mohamed R, Ismail AA, Othman I, Ibrahim LA. Preparation of TiO<sub>2</sub>-ZSM-5 zeolite for photodegradation of EDTA. J Mol Catal A: Chem. 2005;238(1-2): 151-157.
  42. Mahesh K, Kuo D H, Huang BR. Facile synthesis of heterostructured Ag-deposited SiO<sub>2</sub>@TiO<sub>2</sub> composite spheres with enhanced catalytic activity towards the photodegradation of AB 1 dye. J Mol Catal A: Chem. 2015; 396: 290-296.
  43. Pekakis PA, Xekoukoulotakis NP, Mantzavinos D. Treatment of textile dyehouse wastewater by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. Water Res. 2006;40(6): 1276-1286.
  44. Xie C, Xu Z, Yang Q, Zhang J. Enhanced photocatalytic activity of titania-silica mixed oxide prepared via basic hydrolyzation. Mater Sci Eng B. 2004; 112(1): 34-41.
  45. Cardona SPP. Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. Colombia Cali. 2001
  46. Xiong S, Tang Y, Ng HS, Zhao X, Jiang Z, Chen Z, et al. Specific surface area of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) particles influences cyto- and photo-toxicity. Toxicology. 2013;304: 132-140.
  47. Chong MN, PohPE, Theu ZY, Aryal R. Synthesis, characterisation and application of TiO<sub>2</sub>-zeolite

- nanocomposites for the advanced treatment of industrial dye wastewater. *J Taiwan Inst Chem Eng* .2015. 50: 288-296.
48. Gladden LF, Alexander P. Applications of nuclear magnetic resonance imaging in process engineering. *Meas Sci Technol*. 1996; 7(3): 423.
49. Lazau C, Ratiu C, Orha C, Pode R, Maneac F. Photocatalytic activity of undoped and Ag-doped TiO<sub>2</sub>-supported zeolite for humic acid degradation and mineralization. *Mater Res Bull*. 2011; 46(11): 1916-1921.
50. Barakat M. Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO<sub>2</sub> suspension. *J Hydro Environ Res* . 2011;5(2): 137-142.
51. Bhattacharyya A, Kawi S, Ray MB. Photocatalytic degradation of orange II by TiO<sub>2</sub> catalysts supported on adsorbents. *Catal Today*. 2004; 98(3): 431-439.
52. Wenhua L, Hong L, Sao an CH, Jianqing Z, Chunan C. Kinetics of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO<sub>2</sub> supported on porous nickel. *J Photochem Photo* .2000;131(1-3): 125-132.
53. Sakthivel S, Neppolian B, Murugesan L, Venkatakri SH. Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub> . *Sol Energy Mat Sol Cells* . 2003;77(1): 65-82.
54. Qamar M, Saquib M, Muneer M. Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Dyes Pigm*. 2005; 65(1): 1-9.
55. Zhu H, Jiang R, Fu Y, Guan Y, Xiaob L, Yao J, et al. Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO<sub>2</sub>/ZnO/chitosan nanocomposite films under simulated solar irradiation. *Desalination*. 2012; 286: 41-48.
56. Maleki A, Mahvi A H, Shahmoradi B. Hydroxyl radical-based processes for decolourization of direct blue 71: A comparative study. *Asian J Chem* . 2011; 23(10): 411.
57. Espino-Estévez M, Fernández-Rodríguez C, González-Díaz OM, Araña J, Espinós JP, Méndez JA, et al. Effect of TiO<sub>2</sub>-Pd and TiO<sub>2</sub>-Ag on the photocatalytic oxidation of diclofenac, isoproturon and phenol. *Chem Eng J* . 2016; 298: 82-95.
58. Rajeshwar K, Osugi ME, Chanmanee W, Zaroni P, Ayer RK, Chenthamarakshan CR, et al. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media. *J Photochem Photobiol*. 2008;9(4): 171-192.
59. Mai FD, Chen CC, Chen JL, Liu SC. 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. *J Chromatogr A*. 2008;1189(1-2): 355-365.

60. Chakrabarti, S. and B.K. Dutta, Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *J Hazard Mater* .2004; 112(3): 269-278.
61. Jiang Y, Sun Y, Liu H, Zhu F, Yin H. Solar photocatalytic decolorization of CI Basic Blue 41 in an aqueous suspension of TiO<sub>2</sub>-ZnO. *Dyes Pigm*. 2008;78(1): 77-83.
62. Chang CT, Wang JJ, Ouyangb T, Zhang Q, Jing YH. Photocatalytic degradation of acetaminophen in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub>/ZSM-5 zeolite with low energy irradiation. *Mater Sci Eng B* .2015. 196: 53-60.
63. Ilinoiu E C , PodeR , Manea F, Sfarloaga P. Photocatalytic activity of a nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> modified zeolite in the degradation of Reactive Yellow 125 azo dye. *J Taiwan Inst Chem Eng*.2013; 44(2): 270-278.
64. Behnajady MA, Modirshahla N, Hamzavi R. Kinetic study on photocatalytic degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst. *J Hazard Mater*. 2006; 133(1-3): 226-232.
65. Akpan U , Hameed B. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>:based photocatalysts: A review. *J Hazard Mater*. 2009. 170(2): 520-529.
66. Wang K H. Photocatalytic degradation of wastewater from manufactured fiber by titanium dioxide suspensions in aqueous solution. *Environ Int*.1999; 25(5): 671-676.
67. Huang CR , Shu H Y. The reaction kinetics, decomposition pathways and intermediate formations of phenol in ozonation, UVO<sub>3</sub> and UVH<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *J Hazard Mater*. 1995. 41(1): 47-64.
68. Muruganandham M , Shobana N , Swaminathan M. Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of Reactive Yellow 14 azo dye in aqueous TiO<sub>2</sub>. *J Mol Catal A: Chem*. 2006 ;246(1): 154-161.
69. Soutsas K, Karayannis V, Pouliscos I, Rigad A, Ntampegliotise K, Spiliotis X, et al. Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. *Desalination*, 2010. 250(1): 345-350.