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

Nasrin Aghajari¹, Habibollah Yonesi², Nader Bahramifar³, Zahra Ghasemi⁴

¹ MSc Student in Environment, Tarbiat Modares University, Noor, Iran
² Professor, Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Iran
³ Assistant Professor, Department of Environmental Science, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Iran
⁴ 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 assynthesized nano- TiO_2 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@ TiO₂ were determined by BET (Brunauer-Emmett-Teller) technique.

Results: The SEM (scanning electron microscopy) images revealed that nano-TiO2 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 TiO₂ 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@ TiO₂ 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_2 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, TiO2, UV light

J Mazandaran Univ Med Sci 2017; 27 (150):137-157. (Persian).



ممـلــه دانـشــگاه عـلــوم پــزشـكـــى مــازنـــدران دوره بيست و هفته شماره 150 تير سال 1396 (157-137)

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



چکیدہ

سابقه و هدف: رنگها یکی از مهم ترین 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 TiO2 نشانده شده بر زئولیت H فرم Fe-ZSM5 به عنوان فوتو کاتالیست برای تخریب رنگ راکتیوقرمز 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 فتو کاتالیست سنتزی به وسیله EDX تعیین شد. مساحت سطح ویژه و حجم حفرات در فوتو کاتالیست بـه وسیله تکنیک BET به دست آمد.

يافته ها: تصاویر SEM نشان داد که ذرات تیتان به خوبی روی سطح زئولیت Fe-ZSM-5 قرار گرفته اند . آنالیز FT-IR نیز حضور زئولیت Fe-ZSM-5 قرار گرفته اند . آنالیز UV-Vis نیز حضور زئولیت Fe-ZSM-5 و فاز آناتاز CV-Vis در فوتو کاتالیست سنتز شده را تایید نمود. با استفاده از آنالیز UV-Vis انرژی باند گپ فوتو کاتالیست سنتز شده را تایید نمود. با استفاده از آنایز UV-Vis در فوتو کاتالیست سنتز شده را تایید نمود. با استفاده از آناتاز CP4 و محاسبه شد. مقادیر بهینه H و غلظت رنگ موجود برای حذف رنگ به وسیله فوتو کاتالیست 2018 محاسبه شد. مقادیر بهینه H و غلظت رنگ موجود برای حذف رنگ به وسیله فوتو کاتالیست 2019 موتوکاتالیست در این که موجود برای حذف رنگ به وسیله زرژی باند گپ فوتو کاتالیست 2019 محذف رنگ موجود برای حذف رنگ به وسیله و توکاتالیست 2019 منتزی به ترتیب برابر 4 و 100 میلی گرم بر لیتر به دست آمد. بیش ترین حذف 98 درصد رنگ راکتر و توکاتالیست 2019 موتوک راکتو قرمز 100 موتوک موتوک راکتو قرمز 100 در شرایط بهینه تحت تابش نور UV در مدت زمان 105 دقیقه می باشد. فوتو کاتالیست سنتزی قابلیت استازی ما موتوک موتوک موتوک موتوک راکتو موتوک را که موتوک موتوک موتوک روی موتوک موتوک موتوک موتوک راکتوک موتوک راکتوک موتوک و توک موتوک راکتوک راکتو قابلیت موتوک راکتوک راکتو قابلیت استازی موتوکاتالیست مدین و توکاتالیست می موتوکاتالیست موتوک موتوک راکتوک موتوک راکتو موتوکاتالیست می موتوکاتالیست می موتوکاتالیست موتوکاتالیست موتوکاتالیست موتوکاتالیست موتوکاتالیست موتوکاتالیست موتوکاتالیست موتوکاتالیت موتوکاتالیست موتوکاتالیست موتوکاتالیست موتوکاتالیست موتوکاتالیست موتوکاتالیک موتوکاتالیک موتوکاتالیست موتوکاتالیک موتوکاتال

استنتاج: Fe-ZSM-5@TiO2 تولید شده قابلیت کاربرد در زمینه فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته را دارد و می توانـد بـه عنوان گزینه مناسبی برای تصفیه پساب رنگی واقعی صنایع نساجی به کار رود.

واژه های کلیدی: فو تو کا تالیست، زئولیت Fe-ZSM-5، رنگ راکتیو قرمز 198، تیتانیوم دی اکسید، نور UV

مقدمه

رنگها ترکیبات آروماتیک آلی هستند که در طول موج 350 تا750 نانومتر جذب میشوند. امروزه رنگها با توجه به نحوه استفاده آن ها در فرآیند رنگرزی به رنگهای اسیدی، بازی، مستقیم، خمی، دیسپرس، آزو و راکتیو طبقهبندی شدهاند(1). رنگهای

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 رنیگرزی کتیان و سیلولزهای دیگسر هیم

Email: hunesi@modares.ac.ir

مولف مسئول: دبیدب الله یونسی - نور، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده منابع طیعی 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 2. استاد گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران

^{8.} استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران ۸. استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران ۸. استادیار گروه محیط زیست، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، دانشگاه تربیت مدرس، نور، مازندران ۸. 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 هرمز گان، بندرعباس، هرمز گان می در دارمه، ۱۵۵۳ می در مدینه دریایی، دانشگاه هرمز گان، بندرعباس، هرمز گان

۳ تاريخ دريافت : 1395/10/13 👘 تاريخ ارجاع جهت اصلاحات : 1395/11/12 تاريخ تصويب : 1396/2/4

پژوهشی

به وجود آورند (7).رنگهای مصنوعی با ایجاد مانع در رسیدن نور خورشید به موجودات آبزی بر روی فعالیتهای فوتوسنتزی و ادامه حیات موجودات آبزی تأثير مي گذارند، همچنين حضور تركيبات آروماتيك و فلزات مختلف در ساختار این رنگها موجب سمیت و تهديد حيات اكوسيستمهاي آبي ميشود (3). اين رنگ هما سبب بروز سرطان و جهش در ماهی هما، گونههای میکروبی و سایر موجودات آبزی میشوند. علاوه بر این موجب بروز آسیبهای بسیاری از قبیل اختلال در عملكرد كليهها، دستگاه توليد مثل، مغز، كبد و سیستم عصبی مرکزی در انسان می شوند (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 می کند (9). رنگهای راکتیو به شدت در آب محلول هستند و محلولهای 5 البی 10 درصد آن در حمام رنگ باعث ایجاد یسابهای بسیار رنگی میشود که مشکلات فراوانی برای محیطزیست ایجاد می کند. همچنین این رنگها از پایداری شیمیایی بالا و قابلیت تجزیه پذیری زیستی بسیار پایینی برخوردارند (10). با توجه به سميت بسيار بالاي تركيبات رنگی، استفاده فراوان از این ترکیبات موجب ایجاد نگرانی های بسیاری شده است. بنابراین تمرکز روی روش های کار آمد و نوین برای حذف این ترکیبات از انواع مختلف پساب، امری مهم و ضروری است. راکتیو قرمز 198 يک رنگ مونىو آزو با وزن مولکولى 967/5 میلی گرم بر مول و فرمول شیمیایی آن C₂₇H₁₈C₁N₇Na₄O₁₅S₅ است (2). این رنگ آنیونی به دلیل حضور گروههای سولفونا (SO₃) بار منفی دارد. تصفيه متداول پساب هاي نساجي شامل فرآيندهاي فيزيكي، شيميايي، مكانيكي وبه دنبال آن فرآيند بيولوژيكي است. باتوجه به وجود غلظتهاي متفاوتي از هیدرو کربن های نفتی آروماتیک و آلیفاتیک در این نوع از يسابها و اين حقيقت كه محتواي آروماتيك سمي بوده و با تصفيه متداول به راحتي حذف نمي شود،

چنین به میزان کم تر برای پشم و نایلون استفاده می شوند (1). عمدتاً رنگها یک یا چند بنـزن آروماتیک دارنـد که سمی هستند و تجزیه پذیری کمی دارند (3). در فرآیندهای صنایع نساجی انواع وسیعی از رنگٔها و مواد شیمیایی به مصرف میرسد که غالباً این مواد در فاضلاب اين صنايع يافت مي شوند. فاضلاب هاي صنايع نساجی از نظر کمیت دارای حجم زیاد و از نظر کیفیت بسیار آلوده هستند. اکثر رنگهای مورد استفاده صنایع نساجي به دليل ايجاد كميلكس هاي قوى، غير قابل تجزيه بيولوژيکي ميباشند (4). برخي رنگها نيز در يساب در شرایط بی هوازی به آمین های آروماتیک سرطانزا تجزيه شده كه سلامتي انسان و حيوان را به خطر مي اندازد. در بين رنگ ها بيش ترين مشكل مربوط به رنگهای راکتیو و اسیدی است. از این رو حذف آنها حائز اهمیت است (3). رنگهای راکتیو در آب محلول هستند و حذف آن ها توسط لختهسازي و تجزيه بيولوژيكي بسيار دشوار است. همچنين چشم انسان از غلظت 0/005 گرم بر لیتر رنگ راکتیو را می تواند تشخيص دهد. بنابراين حضور بيش از حد رنگ به دلایل زیبا شناختی مجاز نمیباشد. در فرآیند رنگرزی رنگهای راکتیو با الیاف پیوند کوولانسی تشکیل مىدهد. اين امر منجر به خواص مطلوبي مانند ثبات رنگ در هنگام شستشو می شود. با این حال رنگ تثبیت نشده با آب به شکل هيدروليز شده با رنگ اکسيد شده که ظرفیت پیوند خود را از دست داده واکنش میدهد و بنابراین نمی تواند مجدداً مورد استفاده قرار بگیرد (5). میزان رنگ راکتیو تثبیت شده در فرآیند رنگرزی در محدوده 60 تا 70 درصد است. بنابراین تخمین زده می شود که حدود 40درصد از رنگ های راکتیو مصرفی وارد يساب شوند (6). برخبي از رنگ ها فعاليت هاي بيولوژيکي داشته و در يزشکي به عنوان ضد عفوني کننده استفاده می شوند. این گروه از رنگ ها به عنوان رنگهای سمی در نظر گرفته شده و می تواند اثرات مضر مانند آلرژی یوستی، سوزش یوست و جهشزایی

نیاز به روشی پیشرفته برای حذف این دسته از آلاینده ها احساس مي گردد (11). هـدف تصفيه پيشرفته، كاهش سطح آلايندهها تا حد قابل قبول است. پر كاربردترين فرآيند تصفيه پيشرفته، استفاده از فرآيندهاي بيولوژيکي است. اگرچه سیستمهای بیولوژیکی قادر به حذف مقدار زيادي از كربن آلي محلول هستند ولي با توجه به سمى بودن و مقاوت بالاي اين تركيبات قادر به حذف مناسب آنها نیستند. ترکیبات مقاوم متنوعی در پساب صنايع نساجي وجود دارنـد، بنـابراين تخريب و حذف کامل آنها از طریق بیولوژیکی مشکل است. از آنجایی که اغلب ترکیبات موجود در این نوع از پسابها نسبت به تجزيه بيولوژيك مقاوم هستند لذا نیازمند به حذف این ترکیبات از پساب با استفاده از روشهای مؤثر، قابلقبول و همچنین کمهزینه هستیم. انتخاب روش تصفيه با در نظر گرفتن نوع آلودگي و نحوه حذف آن صورت مي پذيرد، به منظور حذف مواد آلی و کاهش ورود آن ها به محیطزیست روشهای مختلفي مورد بررسي قرار گرفته است. اين روش ها شامل استفاده از انعقاد شیمیایی (Chemical Coagulation)، عوامل اکسيدکننده، اسمز معکوس (Reverse) (Osmosis، فر آيندهاي الكتر وشيميايي، فر آيندهاي فوتوکاتالیستی، روشهای بیولوژیکی و تکنیکهای جذب سطحي (Adsorption) هستند (12). ايـن روش هـا مزايا و معايبي دارند. براي نمونه در روش انعقاد و لخته سازی با منعقد کننده ها، حجم زیادی از لجن تولید میشود. در اسمز معکوس به فشار بالا و هزینه اولیه بسیار زیاد نیاز است که مصرف انرژی را افزایش مىدهد.فرآيند جذب صرفاً آلايندهها را از فازى به فاز ديگر منتقل ميكند و آلاينده به طور كامل از بين نمی رود (13). در کل مشکل اصلی این روش ها جهت تصفيه مواد آلي يساب اين است كه فقط باعث انتقال آلودگی از یک فاز به فاز دیگر، تغلیظ آنها و درنتیجـه توليد يک آلاينده جديد ميشوند که نياز به تصفيه بیش تری دارد و در واقع فر آیندهایی غیر مخرب هستند .

فرآيند فوتو كاتاليستي به طور موفقيت آميزي براي حذف دامنه گستر دهای از آلاینده ها مانند رنگها، فنلها، سورفكتانتها، هيدروكربن هاى آروماتيك و آفت کش ها به کار رفته است که در اغلب موارد معدنی شدن کامل ترکیبات آلی مشاهده شده است (14). این روش مبتنبی بر تولید گونههای بسیار فعال مانند رادیکالهای هیدرو کسیل است که توانایی اکسیدکنندگی بالا با مولکول های رنگ را دارند، در نتيجه باعث تخريب رنگ و حذف آن از آب و يساب مى شوند (15). استفاده از نانو كاتاليست هـا بـه دليـل بـالا بودن سطح ویژه، اندازه مناسب و خصوصیات نوری، الکتر یکی و کاتالیستی وابسته به ساختارشان، پتانسیل زيادي جهت مطرح شدن به عنوان كاتاليستهاي تصفيه آب و فاضلاب دارند (16). دى اكسيد تيتانيوم فوتوكاتاليستي است كه به دليل بي اثر بودن بيولـوژيكي و شيميايي، عدم سميت، ارزان بودن، پايداري خوب در محيط آبي و كاربرد ايمن و بيخطر نسبت به ساير فوتوكاتاليستها، كاربرد زيستمحيطي بسيار گسترده دارد (17). بسیاری از مطالعات نشان داد که استفاده از ذرات TiO₂ خالص به دلیل جذب و مساحت سطحی کم منجر به محدودیت بزرگی در بهره برداری از فوتو کاتالیست برای حذف مواد آلی می شود. به همین دلیل یک استراتژی برای افزایش نرخ بهره برداری نوری از TiO₂ ، استفاده از یک سیلیکات نانو متخلخل می باشد که به عنوان بستر برای TiO₂ قرار می گیرد. قرار گرفتن جاذبها به عنوان بستر موجب مي شود غلظت بالايي از مواد آلی در اطراف TiO2 قرار بگیرند و حذف به راحتی صورت بگیرد (18). تلاش های بسیاری به منظور افزایش بهر موری دی اکسید تیتانیوم با استفاده از جاذبهایی مانند سیلیس، آلومنیا، زئولیتها، رس و كربن 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

توانایی مرتب کردن انتخابی مولکول ها 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 دسترسTiO₂ ، زئولیت یک میدان الکتریکی موثر به منظور جداسازی الکترون ها و حفرات ایجاد می کند (20). خصوصیات سحر آمیز مواد زئولیتی در اصل ناشی از ساختار آن هاست. زئولیت ها را میتوان به کمک فرمول تجربی زیر نشان داد: M2/nO.Al₂O₃.xSiO₂.yH₂O

در این فرمول که اصطلاحاً فرمول اکسید نامیده می شود: انشاندهنده ظرفیت کاتیون و y تعداد مولکول آب است. شبکه بی یایان زئولیت ها شامل یک سری کانال ها و حفرههای متصل به هم است که به وسیله کاتیون ها و مولکول، اب پر شدهاند. این کاتیون، متحرک میباشند و معمولاً می توانند بـا سـایر کاتیون.هـا تعـویض شوند. مولکول های آب موجود در شبکه زئولیت ها قابلیت خروج از شبکه را دارند. از نظر شیمیایی زئولیت ها با نسبت Si/Al موجود در چارچوب یونی آنها از یکدیگر متمایز می شوند. این نسبت بین 1، در زئولیت نوع A و بی نهایت در ZSM-5 متغیر است (21). خواص مهم زئولیتها به کمک ویژگیها و مشخصات ساختماني آنها تفسير ميشوند. از جمله خواص زئولیت ها می تو ان به درجه آب دار شدن (Hydration) بالا، چگالی پایین و حجم بالای حفرات شبکههای زئولیتی یس از آبزدایی، پایداری ساختمان بلوری بسیاری از زئولیت ها پس از آبزدایی، خواص ویژه تبادل يوني، خواص فيزيكي مانند هدايت الكتريكي، خاصیت جذب گازها و بخارات و خواص کاتالیستی اشاره كرد. عملكرد فتوكاتاليستي TiO₂ زماني كه تيتانيم در تعامل با زئولیت می باشد ممکن است سرکوب شود. گروه OH موجود در سطحTiO2 می تواند به آسانی در داخل سطح زئولیت منتقل شود. علاوه بر این، حضور زئولیت به عنوان بستر برایTiO2 جذب و نگهداری

مولکول، السبای رنگ در نزدیکی فو تو کا تالیست (اثر غلظت محلبي) و درنتيجه نرخ تخريب را افرايش مىدھد(22). حذف ترکیبات مختلفی از جملـه رنـگهـای ریاکتیـو سياه - 5 (Reactive black-5) ، قهوهاى NG (Methyl orange) و متيل نارنجى (Brown-NG) (25) به وسیله دی اکسید 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 فوتو کاتالیست را در مقایسه با كاربرد دى كسيد تيتانيم خالص به عنوان كاتاليست نشان داده است. در مطالعه انجام شده توسط Bhattacharjee و همكاران، تجزيه فوتوكاتاليستي رنگ راكتيو سياه 5 از محلول آبي با استفاده از فوتو كاتاليست TiO₂ تحت نور UVمطالعه شد. آن ها 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 برابسر 8/4 را گیزارش دادند (26). زاهدی و همكاران در مطالعه خود تخريب فوتوكاتاليستي علف کش یاراکوات (Paraquat) در حضور نانوساختار TiO₂ تحت نور خورشيد و نور مرئے با استفادہ از فوتوركتور جريان پيوسته مورد بررسي قرار دادند و به حداکثر تجزیه علف کش برابر 84/39 درصد در pH بهینه برابر با 5/8، غلظت اولیه علف کش برابر 10 میلی گرم بر لیتر بعد از گذشت 5 ساعت تحت تابش نور مرئي دست يافتند(27). در مطالعه انجام شده توسط Doong و همکارانتجز یه فو تو کا تالیستی سموم ار گانو فسفره با استفاده از TiO2 بررسی شده است که نتایج نشان مىدهد افزايش شدت نور با استفاده از لامپ با توان بالاتر، تجزيه را افزايش داده و زمان تجزيه را از حدود 250 دقيقه به 150 دقيقه كاهش مے دهد (28). Saien و همکاران اثر حذف رنگ Direct blue را در سیستم TiO₂/UV بررسی کردند. در این بررسی در شرايط بهينه شامل غلظت 50 ميلي گرم بر ليتر رنگ،

غلظت 40 میلی گرم بر لیتر کاتالیست، pH طبیعی رنگ، مدت زمان دو ساعت تحت لامب 150 ولت (UV-C) ميزان حذف رنگ 97 درصد به دست آمد (29). در مطالعه ای که Muruganandham و همکاران روی حذف فوتوكاتاليستي رنگ راكتيو بلك 5 با استفاده از نانو ذرات TiO₂ تحت نور خورشيد انجام دادند به اين نتيحه رسيدند كه در شرايط ثابت وبا افزايش غلظت اوليه رنگ از ⁴-10* 0/77 بـ ⁴⁻¹0* 6/93 مـول بـر ليتـر كارايي حذف از 98/74 به 20/37 كاهش مي يابد (30). در مطالعه انجام شده توسط جعفرزاده حقيقي فرد و همکاران کارایی فرآیند حذف رنگ با استفاده از نانو كاتاليست UVA/ZnO و UVA/TiO2 بررسى شد. بر اساس نتایج به دست آمده، فرآیند UVA/ZnO با 69 درصد و فرآیند UVA/TiO₂ با 95/5 درصد در شرایط بهینه بیش ترین درصد حذف رنگزا را داشته اند (31). در مطالعه عسگري و همكاران به بهينهسازي فرآيند ازن زنى كاتاليزورى در حذف رنىگ راكتيو بىلاك 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 شرايط بهينه، pH برار 8، غلظت اوليه رنگ برابر 50 میلی گرم بر لیتر و دوز کاتالیزور برابر 3 گرم بر لیتر بعد از 20 دقيقه به دست آمد (32) Queirós و همكاران در تحقيق خود به حـذف رنـگ آزو نـارنجي (Orange II) (OII) با استفاده از زئولیت Fe-ZSM-5 به عنوان کاتـالیزور پرداختنـد. نتـایج نشـان داد کـه ایـن فو تو کا تالیست در دمای 70 درجه، pH برابر 3، غلظت H2O2 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 همكاران ب براى اكسيداسميون كاتماليتيكي تركيبات آلمي فمرار کلردار (Chlorinated volatile organic compounds) (CVOCs)

(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 زئوليت با زئوليت Fe-Beta ، نشاندهنده كارايي بالای زئولیت Fe-ZSM-5 نسبت به زئولیت Fe-Beta بود(34). کثیری و همکاران که در مطالعه خود به تخريب اسيد آبي 74 با استفاده از زئوليت Fe-ZSM-5 يرداختند، اثر يارامترهايي از جمله مقدار كاتاليزور، غلظت اوليه رنگ، pH اوليه محلول رنگ و H₂O₂ را بر راندمان روند تخريب رنگ بررسی کردند. نتايج نشان داد که با استفاده از 21/4 میلی مول از H₂O₂ 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-5براي اكسيداسيون فنل در محلول هاي آبي يرداختند. نتايج نشان داد كه آهن موجود در چارچوب زئوليت Fe-ZSM-5 مي تواند به طور كامل باعث تسريع اکسیداسیون فنل شده و آن را حذف نماید (36). در تحقيق دیگری که توسط Panpa و همکاران روی تخريب فو توكاتاليستي محلول آبي متيلن بلو با استفاده از فو تو کا تالیست ZSM-5@TiO2 انجام شد، نشان داد که میزان حذف رنگ متیلن بلو در 2/5 ساعت با استفاده از این فو تو کا تالیست نسبت به TiO₂ خالص بیش تر بوده و موجب حذف كامل رنگ موجود شد(37).

هدف از مطالعه حاضر تولید فو تو کاتالیست با محتوای هدف از مطالعه حاضر تولید فو تو کاتالیست با محتوای 2017بوده است. در ادامه خصوصیات فیزیکی و شیمیایی فو تو کاتالیست پوشش داده شده با نانو ذرات 2017 ، بهبود و کاهش باند گپ 2017 بررسی شد . همچنین خواص فو تو کاتالیستی محصول برای حذف رنگ راکتیو 198 تحت نور UV مورد آزمایش قرار گرفت . به منظور تعین شرایط بهینه حذف رنگ با

کارایی بالا، اثر پارامترهای فرآیندی موثر بر تخریب فوتوکاتالیستی از جملهpH، مقدار غلظت رنگ، دما و مقدار فوتوکاتالیست تحت نور UV مورد بررسی قرارگرفت. قابلیت استفاده مجدد از فوتوکاتالیست برای کاهش هزینهها نیز بررسی شد.

مواد و *ر*وش ها

يژوهشى

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، نیترات آهن به عنوان منبع آهن و تتراپروپیل آمونیوم برماید به عنوان ماده طاقساز بود که مقدار آنها طبق ترکیب مولی زیر محاسبه شد. 100SiO₂:0.493Fe₂O₃:10TPABr:30Na₂O:500 0 H₂O

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 فـرم کـردن زئولیت Fe-ZSM-5 بـرای نشـاندن دی/کسید تیتانیوم در ساختار آن

در ایس 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 نظردر دمای 110 درجه سانتی گراد خشک

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

ابتدا 0/1 گرم Fe-ZSM-5 H 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 همزن 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 فوتو کاتالیست سنتز شا*ه

بررسی مورفولوژی محصولات و تخمین اندازه ذرات نیز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) (Scaning Electron Microscope) فیلیپس مدل XLC30 محصول کشور هند , (Philips, علی کشور هند , (Philips, علی کشور هند , پر ان دستگاه مجهز به دستگاه طیف سنجی پراش انرژی و این دستگاه مجهز به دستگاه طیف سنجی پراش انرژی (EDX) (Energy-Dispersive X-ray) پر تو ایکس spectroscopy بوده است که برای تعیین در صد وزنی عناصر تشکیل دهنده فو تو کاتالیست سنتزی استفاده

میے آشیود. در اینین مطالعیه از دسیتگاه (EDX, Inca, Energy. 200) با ولتاز kV 200 استفاده شد. طيف سنج مادون قرمز تبديل فوريه) (FT-IR) Fourier Transform Infrared) (Shimadzo, FTIR1650 (Spectrophotometer, Japan) بر ای بر رسی ساختار، تركيبات و حصول اطمينان از نوع زئوليت و فو تو کا تالیست سینتز شده به کیار رفت. برای بهدست آوردن سطح خرارجي حفرات زئوليت و فوتوكاتاليست، قطر حفرات و حجم كل حفرات نمونه از تکنیکهای منحنیهای همدمای جذب و واجذب نيتروژن و آناليز (BET)(Brunauer-Emmett-Teller) (BET) استفاده شد.

طیف جذبی UV-Vis (Ultra violet-visible طیف جذبی diffuse reflectance spectroscopy: UV-Vis) زئولیت و فو تو کاتالیست سنتزی برای تعیین انرژی فاصله سطح انرژی فو تو کاتالیست سنتزی به وسیله دستگاه طیف (V/650 spectrophotometer (Jasco Inc., سنج مـدل, Japan)) Spectralon standard در حالت Spectralon standard ثبت شد. کالیبراسیون دستگاه به وسیله Labsphere SRS-99-010, 99% reflectance) 1000 - 200 nm شد و جذب نوری در دامنه طول موج 100 - 200 nm

انجام آزمایشها

آزمایشات در سیستم ناییوسته و در مقیاس آزمايشگاهي انجام شد. در ابتدا فو تو كاتاليست سنتز شده در pH خنثی و با غلظت رنگ برابر 50 میلی گرم بر لیتر و مقدار فوتوكاتاليست ثابت براي تمام مراحل آزمايش تحت دمای محیط قرار گرفت. پس از حذف موفقیت آمیز توسط نور UV، عامل تیتاندار کننده با ثابت نگەداشتن ساير متغيرها مورد بررسي قرار گرفت. بدين منظور یک بشر 400 میلی لیتری به عنوان راکتور انتخاب گردید. برای انجام فرآیند فوتو کاتالیستی از لامب -UV C ساخت شركت OSTRAM و فوتوكاتاليست -Fe ZSM-5@TiO₂ که در مرحله قبل سنتز شده استفاده شد. در هر مرحله از انجام تحقيق 100 ميلي ليتر از رنگ مورد نظر به راکتور اضافه شد و پس از تنظیم pH و بعـد از اضافه كردن فوتوكاتاليست، لامپ UV درون يك محفظه کوارتز 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 لامب UV فيلييس مدل 400-340، 8 وات، 365 نانو متر، طول لامب 302,5 ميلي متر و قطر آن 16 ميلي متر بود. محتويات راكتور توسط هم زن مغناطيسي مخلوط گردید. نمونه گیری در زمان های 15، 30، 45، 60، 75، 90 و 105 دقيقه به وسيله پيپت از سطح راكتور انجام شد و به بشر 10 میلی لیتری انتقال داده شد. برای جداسازی فو تو کاتالیست، نمونه به مدت 5 دقیقه در دور rpm 5000 سانتریفیوژ شد. در انتها نمونه ها به میزان مورد نیاز (میزانی که در محدوده منحنی کالیبراسیون قرار بگیرد)

رقیقسازی شدند و میزان جذب به وسیله فو تومتر هک خوانده شد.

یافته ها

تصویر SEM زئولیت Fe-ZSM-5 و فوتوکاتالیست TiO₂-Fe-ZSM-5سنتزی

Fe-ZSM-5 سنت آمده از زئولیت Fe-ZSM-5 سنتزی ب و فوتو کاتالیست Fe-ZSM-5 @TiO2 سنتزی ب بزر گنمایی های مختلف در تصویر شماره 1 ارائه شده است. از نظر ریخت شناسی و مورفولوژی، نمونه زئولیت مکعب مستطیل شکل بوده و دارای اندازه های نسبتاً یکسان و تقریباً 100< نانومتر می باشد. در تصویر الف، نمونه زئولیت دارای اندازه های نسبتاً یکسان می باشند. تصویر ب فوتو کاتالیست 20T3@Fe-ZSM-5 ذرات تا02 تولید شده به طور یکنواخت در سطح زئولیت ساختار زئولیت، اگرچه شکل چهاروجهی و مکعب ساختار زئولیت نغییر نکرد، اما اندازه ذرات زئولیت اند کی افرایش یافته و سطح صاف آن ناهموار کردید که با نتایج مطالعات زین الدین و همکاران (40) مطابقت دارد.



تصویر شماره 1: تصاویر SEM نمونه های الف) Fe-ZSM-5 و ب) Fe-ZSM-5@TiO2

طيف سنجي پراش انرژي پر تو ايکس (EDX) در سیستم EDX، نمونه به وسیله پر تو الکترونی بمباران مىشود. در اثر برخورد الكترون، به نمونه، برخى از الکترونهای اتم از جای خود خارج میشوند. برای رسیدن اتم به حالت تعادل، الکترون از ترازهای بالاتر به محل خالي ايجاد شده مهاجرت كرده و جاي خالي را پر می کند. برای انجام این عمل، الکترون های ترازهای بالاتر که دارای انرژی بیش تری 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 یر تو X منتشر می شود. 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 ترازی به تراز دیگر، پرتو X با مقدار انرژی منحصر به فرد از خود ساطع میکنند. بنابراین با اندازه گیری مقدار انرژی پرتو X آزاد شده در حین بمباران الكتروني يك نمونه ميتوان نوع اتم موجود در آن را مشخص نمود. آنالیز EDX به دست آمده از فوتوكاتاليست Fe-ZSM-5@TiO2 در تصوير شماره 2 ارائه شده است. نتایج آنالیز EDX نشان داد که آهـن بـه خوبی در ساختار زئولیت ZSM-5 قرار گرفته و هم چنین ایـن آنـالیز درصـد وزنـی عناصـر تشکیل دهنـده فو تو كاتاليست سينتزي را 10،59، 42،82 و 42،89 به ترتیب برای آهن، سیلیس و تیتانیوم نشان داد که با نتایج گزارشهای پیشین مطابقت دارد (41).



Fe-ZSM-5@TiO₂ نمونه

آناليز طيف بيني مادون قرمز تبديل فوريه تکنیک FT-IR برای شناسایی نوع پیونـدهای موجـود در یک ترکیب به کار میرود. هر نوع گروه پیوندی خاص، طول موج خاصي از موج IR را جذب مي كند. تكنيك FT-IR با متمرکز کردن پرتو مادون قرمز روی دیسک ناز کی از KBr که شامل مقدار اند کی از نمونه است انجام میشود. پیکهای جذبی که به طول موجهای خاص تعلق دارند نشاندهنده پیوندهای حاضر در نمونه های مورد نظر است. نتایج طیف بینی FTIR زئوليت و فو تو كا تاليست سنتزى در تصوير شماره 3 نشان داده شده است.



تصویر شماره 3: طیف های FT-IR نمونه های (الف) Fe-ZSM-5 ت) Fe-ZSM-5@TiO

دستگاه طیفسنجی مورداستفاده، ارتعاشات در محدوده طول موج ¹-400 cm را اندازه گیری کرده است. ییک های IR در مناطق cm⁻¹ 1792 cm⁻¹ و I800 cm⁻¹ و 1 1300 مشخصه حالت های متفاوت (به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن) (T=Si, Fe, Ti) در شبکه زئولیت و فو تو کا تالیست سنتزی است. بعد از نشاندن TiO₂ در ساختار زئوليت، شدت ييک در موقعیت ¹⁻ 3500 کاهش یافت. این امر بیانگر آن است که مقدار قابل توجهی از پیوند O-H متصل به گروههای سیلانولی با نشاندن TiO₂ تخریب شده و Ti جایگزین H شده است. پیک مشخص در H شده است. به ارتعاش خمشی OH نسبت داده می شود. همان طور که در بررسی نتایج حاصل از تکنیک FT-IR مشاهده می شود، اغلب پیک های ثبت شده در طیف حاصل از FT-IRمربوط به زئولیت Fe-ZSM-5 با پیک های مربوط به فاز TiO2 نشانده شده در ساختار زئولیت هم يوشاني دارد. ييک اختصاصبي باند Ti-O (Ti-O-Si و

Ti-O-Fe) قرار دارد FT-IR می 1087 cm⁻¹ الی 1087 cm⁻¹ قرار دارد (42, 43). ظهرور باند مذکور در طیف FT-IR فوتو کاتالیست سنتزی در m⁻¹ 897 بیان گر حضور فاز TiO2 ptiO2 در ساختار فوتو کاتالیست و تشکیل پیوند با ساختار می باشد. نتایج حاصل از تکنیک FT-IR ساختار می باشد. نتایج حاصل از تکنیک FT-IR می خوتو کاتالیست سنتزی ثابت می کند فوتو کاتالیست سنتز شده تنها مخلوطی ساده از ذرات TiO2 و زئولیت نبوده، بلکه با تشکیل پیوند بین فاز آناتاز TiO2 با زئولیت نبوده، Start می باند. می باشد.

تخلخل سنجی زئولیت Fe-ZSM-5 و فوتو کاتالیست Fe-ZSM-5@TiO₂

پس از بررسی شیمیایی نمونه های سنتز شده، بررسی مشخصات و جزئیات فضای متخلخل آنها در درجهدوم اهمیت قرار دارد. روش BET از متداول ترین روش های تعیین ویژگی های فضای متخلخل جامدات است که در کنار روش هایی مانند (Barret-Joyner-Halenda) t ،BJH و Sa که برای تعیین نحوه توزیع اندازه حفرات به کار می روند، اطلاعات جامعی در مورد سطح و حجم ویژه نمونهها، رفتار و منحنی جذب سطحی آنها و اندازه متوسط حفرات بهدست مريدهد. بنابراين از تكنيك جذب و واجذب نيتروژن براى بررسى تخلخل نمونهها براي توليد فوتوكاتاليست متخلخل در ابعاد نانومتر و تعیین مشخصات سطحی آن استفاده شد. تصوير شماره 3- الف و ب بـه ترتيب نتـايج حاصـل از بررسى زئوليت Fe-ZSM-5 و فوتو كاتاليست -Fe-ZSM TiO₂ را بهوسیله تکنیک جذب و واجـذب نیتروژن در دمای ۲7 K را نشان میدهد. منحنی جذب و واجذب N2 دلالت بر حضور ساختار زئوليتي دارد، بهاین ترتیب که در زئولیت ها منحنی دفع و جذب روی هم قرار گرفته و شکلی شبیه دارند. بر اساس طبقهبنـدی IUPAC، همدمای جذب و واجذب زئولیت -Fe-ZSM 5 همدمای جذب نوع II است که جذب در فشارهای نسبتاً يايين، به شدت افرايش مي يابد. اين مورد نشاندهنده این مطلب است که نمونه زئولیت دارای توزيع اندازه حفره در محدوده ميكروحفره را دارد(44). جدول شماره 1 ویژگی های فیزیکی بافت زئولیت -Fe

ZSM-5 و فو تو کاتالیست Fe-ZSM-5@TiO2 سنتزی را نشان میدهد. مقایسه نتایج حاصل از آنالیز BET و مساحت سطحی فو تو کاتالیست سنتزی با نمونه مشابه سنتز شده توسط Pekakis و همکاران (43) و Parra Cardona و همکاران (45) نشان میدهد که نتایج این مطالعه با نتایج گزارشات قبلی در این زمینه مطابقت دارد.

جدول شماره 1: ویژگیهای فیزیکی بافت زئولیت Fe-ZSM-5 و فوتوکاتالیستFe-ZSM-5@ TiO₂ سنتزی

Fe-ZSM-5@TiO2	Fe-ZSM-5	خصوصيت
388	380	SBET, m ² /g
2/38	2/48	dp*, nm
0/232	0/237	Vmic, cm ³ g ⁻¹



تصویر شماره 4 الف) همدمای جذبواجذب نیتروژن و نمودار MP-Plot زئولیت Fe-ZSM-5 سنتز شده (ب) منحنی همدمای جذب/واجذب N₂ و نمودار MP-Plot فوتو کاتالیست

پژوهشی

به دلیل سطح مخصوص بیش تر زئولیت (380) و اندازه حفرات ریز تر آن (2/37) در مقایسه با نانو ذرات TiO₂ که سطح ویژه برابر با 33 متر مربع بر گرم و اندازه حفرات 48 نانومتر ارتباط داده مي شود (46). بنابراين تهيه کامپوزیت TiO₂ پوشش داده شده روی سطح زئولیت موجب بسته شدن حفرات زئوليت نشده و موجب کاهش ناچیز در حجم حفرات گردیده است و همچنین قرار گرفتن ساختار مزوپور TiO₂ روی سطح کامپوزیت زئوليت تيتاندار موجب افزايش سطح ويرژه شده است (47) که دلیل بر ایـن ادعـا اسـت. منحنـی جـذب و واجذب N₂ دلالت بر حضور ساختار زئولیتی دارد، بهاین تر تیب که در زئولیتها منحنی دفع و جذب روی هم قرار گرفته و شکلی شبیه دارند. طبق طبقهبندی آيوپاک شکل اين همدما از نوع II است. بـا توجـه بـه تصوير شماره 4 الف -اندازه حفر ات فوتو كاتاليست دو سری حفره را نشان میدهد. اندازه حفرات مربوط به زئوليت 1/67 نانومتر بـ حجـم حفـره 0/038 cc/g نشان داده شده است. در حالي که پيک مربوط به ميان حفره TiO₂ با اندازه حفره 3/62 نانومتر و با حجم 2/89 CC/g نشاندهنده تثبيت ميان حفره TiO₂ روى سطح كاتاليست مى باشد .

آنالیز طیف بینی جذب مرئی - فرابنفش (UV-Vis) در طیف بینی V-Vis زمانی که ماده تحت پر تو دهی قرار می گیرد، الکترون ها از اور بیتال اتمی یا مولکولی با انرژی پایین تر به اور بیتال اتمی یا مولکولی با انرژی بالاتر انتقال می یابند. فرآیند انتقال الکترون ممکن است در یون های فلزی واسط (Transition) و مولکول های UV-Vis در یون های فلزی واسط (Vasition) و مولکول های فوتو کاتالیست Vis S-ZSM-5 در دامنه طول موج جذب نوری mn 2000-000 در تصویر شماره 5 نشان فوتو کاتالیست در طول موج mn 51 به دست آمد و انرژی باند گپ فوتو کاتالیست سنتزی بر اساس معادله λفوتو کاتالیست در مطالعه L200 می بر اساس معادله م بهدست آمد. در مطالعه Lazau و همکاران (49) هنگامی که زئولیت به عنوان بستر برای دی اکسید تیتانیوم در

نظر گرفته شد، لبه جذب این فوتو کاتالیست در طول موج 300 تا 370 نانومتر قرار گرفت که نسبت به فوتو کاتالیست سنتزی Fe-ZSM-5@TiO2 باند گپ TiO2 تغییر چشم گیری نداشت و این تفاوت نشان دهنده خاصیت آهن درفوتو کاتالیست مطالعه حاضر و تغییر باند گپ 20Trبرای افزایش کارایی آن نسبت به دیگر مطالعات می باشد.



تصوير شماره 5 • طيف جذب UV-Vis فو تو كاتاليست -Fe ZSM-5@TiO₂

اثر pH بر حذف رنگ

پارامتر pH محلول می تواند بر بار سطحی فو تو کاتالیست، درجه یونیز اسیون آلاینده های مختلف، تفکیک گروه های عاملی روی سایت های فعال فو تو کالیست 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 JPM تا 8 در غلظت اولیه رنگ اکتیو قرار میزان فو تو کاتالیست mg/l موار داده شده است.



نمودار شماره 1: بررسی اثر pH بر حذف رنگ راکتیو قرمز 198 در زمانهای مختلف (pH برابر با 3 تا 8، غلظت اولیه رنگ /mg/ 50، مقدار فوتو کاتالیست /500mg)

همان طور که در نمودار مشاهده می شود بیش ترین درصد حذف رنگ، در pH برابر 4 به دست آمد و روند کاهشی حذف رنگ از pH 4 تا 8 مشاهده می شود به طوری که در pH برابر 8 کم ترین درصد حذف رنگ مشاهده گردید.

در این مطالعه غلظتهای متفاوتی از محلول رنگ راکتیو 198 (1 mg/l تا 200 mg/l) مورد بررسی قرار گرفت و غلظت فوتو کاتالیست نیز به طور ثابت mg/l م500 در نظر گرفته شد. نتایج این بررسی در نمودار شماره 2 نشان داده شده است. همان طور که نمودار نشان میدهد، بهترین غلظت برای حذف رنگ راکتیو، 100 میلی گرم بر لیتر میباشد در صورتی که با افزایش مللی رنگ، سرعت حذف کاهش مییابد که دلیل آن کاهش مکانهای موجود برای تولید رادیکال HO



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 mg/l)

اثر ميزان غلظت فوتوكا تاليست

اثر غلظت فو تو کاتالیست بر حذف رنگ راکتیو موجود در نمودار شماره3 نشان داده شده است. در این مطالعه مقدار غلظت فو تو کاتالیست بین 150 تا 600 میلی گرم در 100 میلی لیتر رنگ 50 میلی گرم بر لیتر متغیر بود. همان طور که نمودار نشان میدهد کارایی حذف با افزایش غلظت فو تو کاتالیست افزایش یافت.



نمودارشماره 3: اثر میزان غلظت فو تو کاتالیست برای حذف رنگ راکتیو قرمز 198 (pH برابر با 4، مقدار غلظت رنگ برابر با //mg 100 ، مقدار غلظت فو تو کاتالیست /mg 150 تا 600)

اثر دما بر حذف رنگ

برای بررسی تاثیر دمای اولیه محلول روی فرآیند حذف فوتو کاتالیستی رنگ راکتیو قرمز 198، با تغییر دمای اولیه محلول تحت شرایط ثابت غلظت اولیه رنگ و فوتو کاتالیست در زمان های مختلف بررسی شد. در نمودار شماره 4 نتایج حاصل از تاثیر دماهای مختلف بر کارایی فرآیند فوتو کاتالیست سنتزی نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود با افزایش دما راندمان حذف افزایش می یابد.



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

پايداري و قابليت استفاده مجدد فو توكاتاليست

قابلیت استفاده مجدد بهره وری از فوتو کاتالیست -Fe 2SM-5@TiO برای تخریب رنگ راکتیو 198 تحت شرایط بهینه مورد آزمایش قرار گرفت. همان طور که در تصویر نشان داده شده است بعد از 3 بار استفاده از فوتو کاتالیست کاهش چشمگیری در کارایی حذف به وجود نیامد. در این پژوهش که برای یک دوره 90 دقیقه انجام شد، پسس از یک بار استفاده از فوتو کاتالیست و حذف شدن رنگ، فوتو کاتالیست فوق را جداسازی کرده و برای مرحلهی بعد مورد استفاده



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 فوتو کاتالیست جهت حذف رنگ در دمای 45 درجه سانتی گراد (pH برابر با 4، مقدار فوتو کاتالیست برابر با 1450 mg/l و مقدار غلظت رنگ برابر با 100 (mg/l)

بحث

فر آینـد فو تو کا تالیسـتی در شـرایط حضـور و عـدم 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 نمرودن قدرت جذب فو تو کاتالیست در تاریکی، مقـداری از نمونـه برداشـته و میزان جذب آن قرائت شدکه طی آن مشاهدات نشان داد كه قدرت جذب فوتوكاتاليست، زياد نبوده و قابل چشمپوشی میباشد. سپس نمونه رنگ مورد نظر با غلظت 100 میلی گرم در لیتر به مدت 90 دقیقه بدون فوتوكاتاليست تحت تابش نور UV بدون هيچ افزودني و اکسندهای قرار گرفت و نتایج بعد از 90 دقیقه نشان داد که این رنگ بدون فوتو کاتالیست و تنها با نور UV حذف نشده و از پایداری و ثبات بالایی برخوردار مىباشد. درصد ناچيز تجزيه رنگ راكتيو قرمز 195 در نمونه شاهد ناشی از نقش عمده تابش نور UV در تولید رادیکالهای بسیار فعال هیدرو کسیل میباشد. در شرايطي كه فوتوكاتاليست به تنهايي مورد بررسي قرار گرفت، کارایی حذف رنگ قرمز 195 بسیار یایین و در حدود 0/04 به دست آمد. این مسئله نشان می دهد که

تولید رادیکالهای هیدرو کسیل که لازمه تشکیل آنها وجود کاتالیست است نقش اصلی را در شروع تجزیه رنگ ایفا میکنند. همچنین این امر ثابت میکند که مهم ترین 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 سانتی گر اد درصـد حذف تركيبات آلى رنگ افزايش يافت. بيش ترين درصد حذف رنگ برای هر دو فو تو کا تالیست در دمای 45 درجه سانتي گراد به دست آمد. به طور کلي افرايش دما موجب انتقال الكترون باند والانس TiO2 به سطوح انرژی بالاتر و تسهیل تولید الکترون حفرہ مےشود کہ برای واکنش های اکسیداسیون و احیای اولیه مصرف مي شوند (51). الكترون - حفرات و راديكال هاي هيدروكسيل توليد شده بر اثر تابش نور UV موجب تخريب و تجزيه آلاينده هاي آلي به تركيبات حد واسط شده و سیس ترکیبات حد واسط به CO₂ و H₂O تجزیه می شوند. به طور کلی، دما بر افزایش بر خورد مولکول ها و تعادل جذب موثر بوده و زنجیره واکنش های اکسایش و كاهش به وجود آمده به دنبال توليد جفت الكترون-حفره و رادیکالها به شدت تحت تاثیر دما هستند. بنابراين اثر كلى دما بـر سيسـتم تصـفيه فو توكاتـاليتيكي مثبت است و افنزایش دما موجب افنزایش سرعت واکسنش هسای زنجیسرهای در رونسد تصمفیه پسساب مي گردد (52).

اثر pH بر حذف رنگ

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

است و می تواند بر اساس یتانسیل نقطه صفر (PZC) توضيح داده شود. نقطه صفر پتانسيل براي ذرات TiO₂ برابر با pH_{PCZ} 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 می شود که در اثر آن ترکیبات آنیونی جذب فوتوكاتاليست شده و تركيبات كاتيوني دفع می شوند. بالعکس در pH های بالاتر از 6/8 سطح کاتالیست دارای بار منفی شده و در نتیجه ترکیبات كاتيوني جذب آن شده و كاتيونها دفع مي شوند (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 دقيقه به دست آمد، با اين حال سرعت بيش 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، اسيد زرد 17 بيش ترين تخريب را در pH برابر 3 به دنبال دارد و برای نارنجی II و Amidoblack 10B بیش تىرىن تخريب در pH برابر 9 گزارش شده است (54). در مطالعهای که Zhu و همکاران روی رنگ متیل نارنجی انجام دادند به این نتيجه رسيدند كه بالاترين درجه از رنگزدايي كه منجر به حذف 97 درصد رنگ شد در pH برابر با 2 مشاهده شد که به جاذب الکترواستاتیک بین سطح مثبت كاتاليست و آنيون متيل نارنجي نسبت داده مي شود (55) کے با نتایج مطالعات جعفرزادہ حقیقے فرد و همكاران (31) مطابقت دارد. دلیل كارایی بالاتر فرآیند در شرایط pH اسیدی را می توان به این صورت بیان نمود که در یک محیط اسیدی یون،های H+ روی سطح TiO₂جذب میشوند. در این صورت الکترون های توليد شده مي توانند به وسيله يون هاي +H جذب شده و با تشکیل رادیکال هیدروکسیل رنگ موجود را حذف نمایند. در صورتی که با افزایش pH تعداد سایتهای

نمی توانند در حذف رنگ موثر باشند لذا افزایش pH با کاهش توانایی حذف توسط فوتو کاتالیست 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 فوتو کاتالیست با بار مثبت شده و فر آیند حذف در pH های اسیدی بسیار موثر تر از pH های قلیایی است.

قابليت استفده مجدد از فوتوكاتالست

براساس نتایج آزمایشات پایداری و قابلیت استفاده مجدد، کارایی فوتو کاتالیست Fe-ZSM-5@TiO2 حتی در پنجمین بار استفاده، حذف رنگ بیش از 90 درصد را نشان داد. بنابراین نتایج نشان می دهد که فوتو کاتالیست سنتزی پایدار بوده و قابلیت استفاده معبدد برای چند دوره بدون کاهش مشاهده شده در فوتو کاتالیستی را دارد و اندکی کاهش مشاهده شده در چرخه چهار و پنج، احتمالاً به دلیل تجمع واسطههای آلی در حفرهها و روی سطح فوتو کاتالیست می باشد که روی جذب آلایندههای آلی اثر می گذارد و موجب کاهش فعالیت فوتو کاتالیستی می گردد 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 هم چنین 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 فوتو کاتالیست شده، در نتیجه باعث کاهش اثر اشعه UV یا خورشید بر سطح کاتالیست و کاهش میزان تجزیه فوتو کاتالیستی می شود (57،58). نتایج مطالعه Mai و همکاران این مسئله را تایید می کند که در فرآیند تجزیه فوتو کاتالیستی برای حذف رنگ با

150

با بار منفی افزایش می یابد و از آنجایی که تعداد سایتهای با بار منفی روی سطح فوتو کاتالیست

يژوهشى

كاتاليست و بـه تبـع آن كـاهش سطوح فعـال بـر سطح كاتاليست است (59). نتايج مشابهي در تحقيقات ساير محققان از جمله Chakrabarti وهمكاران (60)، jiang و همکاران (61) و Chong و همکاران (62) گزارش شده است. درصد تخريب رنگ با افزايش غلظت اوليه محلول رنگ به دلیل کاهش تماس رادیکالهای OH با مولکول، ای رنگ، کاهش می یابد در حالی که در غلظتهای پایین تر رنگ، به دلیل افزایش در جذب نور، ميزان حذف افزايش مي يابد (42). غلظت اوليه رنگ می تواند 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 بهر موری کم تر، همراه با کاهش راندمان تخريب ارائه خواهد شد (63). هم چنين با افزايش غلظت رنگ طول مسیر نور ورودی به محلول کاهش مىيابد. عكس اين حالت براي غلظتهاي پايين موجب افزایش تعداد فوتونهای جذب شده توسط کاتالیزور مي شود (55).

از دلایل این کاهش، جذب مواد آلاینده بر سطح

اثر ميزان غلظت فوتوكاتاليست

با افزایش غلظت فوتو کاتالیست سایت های فعال زیادی به وجود می آید که سرعت و کارایی حذف افزایش می یابد. از طرف دیگر افزایش غلظت فوتو کاتالیست باعث افزایش کدورت و تداخل در عبور نور به درون محلول می شود و باعث می شود حذف با سرعت کم تری کاهش یابد. بر آیند 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 تـر از مقـدار بهینـه، باعـث افـزایش سـطوح فعـال کاتالیسـت شـده و باعـث

افزایش میمزان تولید رادیکال هیدرو کسیل و دیگر رادیکال-های اکسید کننده میشود (14). در شرایطی که مقدار غلظت فوتو کاتالیست کم تر از مقدار بهینه باشد، سطح فو توكا تاليست و جذب نـور محدود كننـده می گردد. به نظر میرسد که تابش نور برای مدت طولاني جهت حذف بهتر تركيبات آلى مطلوب باشد (65). نتایج مطالعه Chakrabarti و همکاران نشان داد که با افزایش غلظت کاتالیست ZnO، میزان تجزیه فوتو کاتالیستی افزایش می¬یابد و دلیل آن هـم افـزایش سطوح فعال روی کاتالیست و به تبع آن افزایش تولید رادیکال-های هیدروکسیل است. بـهطورکلی، افـزایش غلظت فوتوكاتاليست افزايش سريع حذف رابه دنبال دارد. افزایش غلظت فو تو کا تالیست موجب افزایش سایتهای فعال در دسترس برای جذب رنگ می گردد. هرچند افزایش غلظت فوتو کاتالیست بیش تر از حد مشخصي موجب تغيير معنى داري بر كارايي فرآيند تخريب فوتوكاتاليتيكي نمي كردد. اين امر زماني اتفاق می افتد که حداکثر مقدار جذب فوتون ها در رآکتور بهدست آمده باشد (60). مطالعات متعددی کاهش كارايي تخريب با افزايش غلظت فوتوكاتاليست بيش 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 می گردد. هم چنین در سوسپانسیون فوتوکاتالیست در غلظتهای بالا، تجمع و كلوخه شدن فو توكاتاليستها اتفاق ميافتد كه سایتهای فعال در دسترس و به دنبال آن کارایی سیستم را کاهش می دهد (67) Huang .و همکاران در مطالعه خود به حذف رنگ متیل اورانژ با استفاده از فوتوكاتاليست پلاتين اصلاح شده با TiO₂ روى زئوليت طبیعی پرداختند و غلظت کاتالیزورهای مختلف از 0/5 گرم بر لیتر تا 6 گرم بر لیتر را مورد بررسی قرار دادندكه نتايج نشان داد كه با افـزايش غلظـت كاتـاليزور در یک محدوده از 0/5 گرم تا 3 گرم بر لیتر، میزان رنگزدایی از محلول نارنجی رنگ متیل به طور قابل

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 غربال گری 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 تاثیر گذارترین عوامل روی اکسیداسیون پیشرفته (Hq و غلظت فوتو کاتالیست) مورد بررسی قرار گرفت.

studies. Chem Eng J. 2009; 150(1): 122-130.

- Mozia 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 2 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

فو تو کاتالیست سنتزی در غلظت رنگ 100 میلی گرم در لیتر و pH برابر 4 و مقدار فو تو کاتالیست برابر 450 میلی گرم بر لیتر دردمای 45 درجه سلسیوس در مدت زمان 105 دقیقه به میزان 98 درصد به دست آمد. هم چنین، فو تو کاتالیست 20Tm Fe-ZSM 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 فر آیند فو تو کاتالیستی را تائید می کند.

سپاسگزا*ر*ی

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 میدانند که مراتب تشکر و قدردانی را از این دو نهاد به دلیل حمایتهای مالی و علمی به عمل آورند.

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+ doped TiO₂. 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

TiO₂/UV and H₂O₂/UV reactors. Am J Eng Applied Sci. 2008. 1(3): 230-240.

- 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
- 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.
- 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.
- 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.
- Saien J, Shahrezaei F, Organic pollutants removal from petroleum refinery wastewater with nanotitania photocatalyst and UV light emission. Int J photoenergy.2012; 2012.
- 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.

- Konstantinou I K, Albanis T A. TiO₂assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. Appl Catal B .2004; 49(1): 1-14.
- Crittenden JC, Suri PS, Perram DL, HandDW. Decontamination of water using adsorption and photocatalysis. Water Res. 1997; 31(3): 411-418.
- 16. Ismail ,Ibrahim IA,Ahmed Α MS, Mohamad RM, EL-Shall H . Solgel synthesis of titania-silica photocatalyst for cyanide photodegradation. J Photochem Discipline.2004. 163(3): Photobiol 445-451.
- Li F, Sun S, Jiang Y, Xia M, Sun M, Xue B. Photodegradation of an azo dye using immobilized nanoparticles of TiO 2 supported by natural porous mineral. J Hazard Mate. 2008. 152(3): 1037-1044.
- 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.
- Noorjahan M, Kumariai VD, Boule P, Subrahmanyam M.A novel and efficient photocatalyst: TiO 2-HZSM-5 combinate thin film . Appl Catal B.2004; 47(3): 209-213.

Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2025-07-18

- Nikazar M, Gholivand K, Mahanpoor K. Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 114 in water with TiO₂ supported on clinoptilolite as a catalyst. Desalination. 2008 ;219(1-3): 293-300.
- Vempati R K , Borade R, Hegde RS , Komarnenic S .Template free ZSM-5from siliceous rice hull ash with varying C contents. Microporous Mesoporous Mater. 2006 ; 93(1): 134-140.
- Matthews, R.W., Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide. J Catal. 1988; 111(2): 264-272.
- Mahadwad OK, Parikh PA, Jasra RV, Patil C. Photocatalytic degradation of reactive black-5 dye using TiO₂ impregnated ZSM-5. Bull Mater Sci.2011;34(3):551-556.
- Khatamian M, Hashemian S, Sabaee S. Preparation and photo-catalytic activity of nano-TiO₂–ZSM-5 composite. Mater SciSemicond Process. 2010;13(3): 156-161.
- ÖkteAN, Yılmaz Ö. Photodecolorization of methyl orange by yttrium incorporated TiO₂ supported ZSM-5. Appl Catal B. 2008;85(1): 92-102.
- Bhattacharjee S, Sarkar SH, Raybarman U, Panja J .Removal of Reactive Black 5 dye from aqueous solution using Photo catalysis. IJIRSET 2016. 2(10): 284-289.
- Zahedi F , Khalilianb H, Ghoreishia M, Behpour M . Photocatalytic degradation of paraquat herbicide in the presence TiO₂ nanostructure thin

films under visible and sun light irradiation using continuous flow photoreactor. Solar Energy. 2015; 120: 287-295.

- 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.
- Saien J, Soleymani AR. Degradation and mineralization of Direct Blue 71 in a circulating upflow reactor by UV/TiO₂ process and employing a new method in kinetic study. J Hazard Mater. 2007. 144(1): 506-512.
- Muruganandham M, SwaminathanM. Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-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/TiO₂ 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)
- 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.

- 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.
- Kasiri M, Aleboyeh H, Aleboyeh 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.
- Panpa W , Sujaridworakun P, Jinawath S. Photocatalytic activity of TiO₂-ZSM-5 composites in the presence of SO₄ ²⁻ ion. Appl Catal B. 2008. 80(3): 271-276.
- 38. Ghasemi Z, Younesi H, Zinatizadeh AA. Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO₂/Fe-ZSM-5 nanocomposite for the of petroleum refinery treatment wastewater: Optimization of process parameters by response surface methodology. Chemosphere, 2016;159: 552-564.
- Huang X, Wang G, Yang M, Guo W, Gao H .Synthesis of polyanilinemodified Fe3O4/SiO2/TiO2 composite microspheres and their photocatalytic application. Mater Lett. 2011;65(19): 2887-2890.
- Zainudin N F , Abdullah AZ, Mohamed AR. Characteristics of

supported nano-TiO₂/ZSM-5/silica gel (SNTZS): photocatalytic degradation of phenol. J Hazard Mate . 2010;174(1-3): 299-306.

- 41. Mohamed R , Ismail AA, Othman I, Ibrahim LA .Preparation of TiO₂-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 2@ TiO 2 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 TiO₂ 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 (TiO₂) particles influences cyto-and phototoxicity. Toxicology. 2013;304: 132-140.
- 47. Chong MN, PohPE, Tneu ZY, AryalR. Synthesis, characterisation and application of TiO₂-zeolite

nanocomposites for the advanced treatment of industrial dye wastewater. J Taiwan Inst Chem Eng .2015. 50: 288-296.

- Gladden LF, Alexander P. Applications of nuclear magnetic resonance imaging in process engineering. Meas Sci Technol. 1996; 7(3): 423.
- Lazau C, Ratiu C, Orha C, Pode R, Maneac F.Photocatalytic activity of undoped and Ag-doped TiO₂-supported zeolite for humic acid degradation and mineralization. Mater Res Bull. 2011; 46(11): 1916-1921.
- Barakat M .Adsorption and photodegradation of Procion yellow H-EXL dye in textile wastewater over TiO 2 suspension. J Hydro Environ Res . 2011;5(2): 137-142.
- Bhattacharyya A, Kawi S,Ray MB. Photocatalytic degradation of orange II by TiO 2 catalysts supported on adsorbents. Catal Today. 2004; 98(3): 431-439.
- 52. Wenhua L, HongL,Sao an CH, Jianqing Z, Chunan C. Kinetics of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO2 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 2 . Sol Energ Mat Sol Cells . 2003;77(1): 65-82.
- 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, etal . Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO₂/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-RodríguezC, González-Díaz OM, Araña J, Espinós JP, Méndez JA, et al. Effect of TiO 2–Pd and TiO 2–Ag on the photocatalytic oxidation of diclofenac, isoproturon and phenol. Chem Eng J. 2016; 298: 82-95.
- 58. Rajeshwar K, Osugi ME,Chanmanee
 W,Zanoni 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.

- 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.
- Jiang Y,Sun Y,Liu H,Zhu F,Yin H. Solar photocatalytic decolorization of CI Basic Blue 41 in an aqueous suspension of TiO 2- ZnO. Dyes Pigm. 2008;78(1): 77-83.
- Chang CT, Wang JJ, Ouyangb T, Zhang Q,Jing YH. Photocatalytic degradation of acetaminophen in aqueous solutions by TiO 2/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 2 modified zeolite in the degradation of Reactive Yellow 125 azo dye. J Taiwan Inst Chem Eng.2013; 44(2): 270-278.
- 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 2:based photocatalysts: A review. J Hazard Mater. 2009. 170(2): 520-529.
- 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, UVO3 and UVH2O2 processes. J Hazard Mater. 1995. 41(1): 47-64.
- Muruganandham M , Shobana N , Swaminathan M. Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of Reactive Yellow 14 azo dye in aqueous TiO 2. J Mol Catal A: Chem. 2006 ;246(1): 154-161.
- Soutsas K, Karayannis V, Pouliosc I, Rigad A, Ntampegliotise K, Spiliotis X, etal. Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. Desalination, 2010. 250(1): 345-350.