ORIGINAL ARTICLE

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

Nasrin Aghajari[1],
Habibollah Yonesi[2],
Nader Bahramifar[3],
Zahra Ghasemi[4]

[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 as-synthesized 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@ TiO_2 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 TiO_2 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_2 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, TiO_2, UV light

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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

پژوهشی

مجله دانشگاه علوم پزشکی مازندران
دوره بیست و هفتم شماره 150 تیر سال 1396 (157-137)

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

نسرین آقاجریی[1]
حبیب‌اله یونسی[2]
نادر بهرامی‌فر[3]
زهرا قاسمی[4]

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 TiO_2 نشانده شده بر زئولیت H فرم Fe-ZSM5 به عنوان فوتوکاتالیست 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 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 آناتاز TiO_2، در فوتوکاتالیست سنتز شده را تایید نمود. با استفاده از آنالیز UV-Vis انرژی باندگپ فوتوکاتالیست سنتزی 2/74 محاسبه شد. مقادیر بهینه pH و غلظت رنگ موجود برای حذف رنگ به وسیله فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO_2 سنتزی به ترتیب برابر 4 و 100 میلی‌گرم بر لیتر به دست آمد. بیش‌ترین حذف 98 درصد رنگ راکتیوقرمز 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: 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.

واژه های کلیدی: فوتوکاتالیست، زئولیت Fe-ZSM-5، رنگ راکتیوقرمز 198، تیتانیوم دی‌اکسید، 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 رنگرزی کتان و سلولزهای دیگر هم

مولف مسئول: حبیب الله یونسی - نور، دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده منابع طبیعی و علوم دریایی، مازندران Email: hunesi@modares.ac.ir
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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

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، غیرقابل 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 آن ها 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 رنگرزی رنگ‌های راکتیو با الیاف پیوند کوولانسی 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 رنگرزی در محدوده 60 تا 70 درصد است. بنابراین تخمین زده می‌شود که حدود 40درصد 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 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 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 آبزی 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. باتوجه 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،

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

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 آن‌جایی‌که 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، قابل‌قبول 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 آن ها به محیط‌زیست روش‌های مختلفی مورد بررسی قرارگرفته 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 درنتیجه تولید یک آلاینده جدید می‌شوند که نیاز به تصفیه بیش‌تری دارد و در واقع فرآیندهایی غیر مخرب هستند .

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 دی اکسید تیتانیوم با استفاده از جاذب‌هایی مانند سیلیس، آلومنیا، 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

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:

$M_{2/n}O.Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O$

در این فرمول که اصطلاحاً فرمول اکسید نامیده می‌شود: nنشان‌دهنده ظرفیت کاتیون و y تعداد مولکول آب است. شبکه بی‌پایان زئولیت‌ها شامل یک‌سری کانال‌ها و حفره‌های متصل به‌هم 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 آب‌زدایی، پایداری ساختمان بلوری بسیاری از زئولیت‌ها پس از آب‌زدایی، خواص ویژه تبادل یونی، خواص فیزیکی مانند هدایت الکتریکی، خاصیت جذب گازها و بخارات و خواص کاتالیستی اشاره کرد. عملکرد فتوکاتالیستی 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 مولکول‌های رنگ در نزدیکی فوتوکاتالیست (اثر غلظت محلی) و درنتیجه 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 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 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 همکارانتجزیه 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 به150 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،

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

غلظت 40 میلی‌گرم 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 مطالعه‌ای که Muruganandham و همکاران روی حذف فوتوکاتالیستی رنگ راکتیو بلک 5 با استفاده از نانوذرات TiO_2 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 می‌یابد (30). در مطالعه انجام شده توسط جعفرزاده حقیقی فرد و همکاران کارایی فرآیند حذف رنگ با استفاده از نانوکاتالیست UVA/ZnO و UVA/TiO_2 بررسی شد. بر اساس نتایج به دست آمده، فرآیند UVA/ZnO با 69 درصد و فرآیند UVA/TiO_2 با 95/5 درصد در شرایط بهینه بیش‌ترین درصد حذف رنگزا را داشته‌اند (31). در مطالعه عسگری و همکاران به بهینه‌سازی فرآیند ازن زنی 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 برار 8، غلظت اولیه رنگ برابر 50 میلی‌گرم 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, OII) 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 میلی‌مول 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) (بررسی شد و کارایی آن با ZSM-5 مقایسه گردید. این مطالعه نشان داد که Fe-ZSM-5 فعالیت و پایداری بیش‌تری در شرایط مختلف واکنش نسبت به ZSM-5 دارد و برای مدت زمان طولانی‌تری فعال است. هم چنین مقایسه اکسیداسیون کاتالیتیکی با استفاده از این نوع زئولیت با زئولیتFe-Beta ، نشان‌دهنده 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 میلی‌مول 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-5برای اکسیداسیون فنل در محلول‌های آبی پرداختند. نتایج نشان داد که آهن موجود در چارچوب زئولیت Fe-ZSM-5 می‌تواند 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 $ZSM-5@TiO_2$ انجام شد، نشان داد که میزان حذف رنگ متیلن بلو در 2/5 ساعت با استفاده از این فوتوکاتالیست نسبت به TiO_2 خالص بیش‌تر 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_2بوده است. در ادامه خصوصیات فیزیکی و شیمیایی فوتوکاتالیست پوشش داده شده با نانو ذرات TiO_2 ، بهبود و کاهش باند گپ TiO_2 بررسی شد . هم‌چنین خواص فوتوکاتالیستی محصول برای حذف رنگ راکتیو 198 تحت نور UV مورد آزمایش قرار گرفت . به منظور تعین شرایط بهینه حذف رنگ با

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

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 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، نیترات آهن به عنوان منبع آهن و تتراپروپیل آمونیوم برماید به عنوان ماده طاق‌ساز بود که مقدار آن‌ها طبق ترکیب مولی زیر محاسبه شد.

$100SiO_2:0.493Fe_2O_3:10TPABr:30Na_2O:5000\ H_2O$

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 نشاندن دی‌اکسید 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 نظردر دمای 110 درجه سانتی‌گراد 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 میلی‌لیتر از محلول 2- پروپانول و 0/5 میلی‌لیتر تترا بوتیل ارتوتیتانات اضافه شد و به مدت 10 دقیقه تحت اولتراسونیک قرار گرفت. مخلوط به‌دست 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 سانتی‌گراد 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) (Scaning Electron Microscope) فیلیپس مدل XLC30 محصول کشور هند (Philips, XL30, 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 می‌شود. 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 شیمادزو (Shimadzo, FTIR1650 Spectrophotometer, Japan) برای بررسی ساختار، ترکیبات و حصول اطمینان از نوع زئولیت و فوتوکاتالیست سنتز شده به کار رفت. برای به‌دست‌آوردن سطح خارجی حفرات زئولیت و فوتوکاتالیست، قطر حفرات و حجم کل حفرات نمونه از تکنیک‌های منحنی‌های هم‌دمای جذب و واجذب نیتروژن و آنالیز (BET)(Brunauer-Emmett-Teller) استفاده شد.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

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., 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 200 nm -1000 اندازه‌گیری شد.

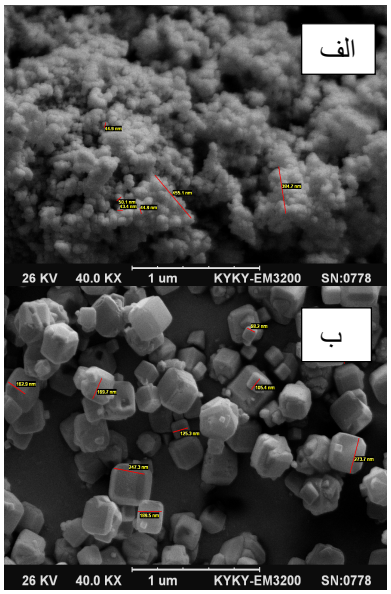
انجام آزمایش‌ها

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_2 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 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 لامپ UV فیلیپس مدل 400-340، 8 وات، 365 نانومتر، طول لامپ 302,5 میلی متر و قطر آن 16 میلی‌متر بود. محتویات راکتور توسط هم زن مغناطیسی مخلوط گردید. نمونه‌گیری در زمان‌های 15، 30، 45، 60، 75، 90 و 105 دقیقه به وسیله پیپت 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) رقیق‌سازی شدند و میزان جذب به وسیله فوتومتر هک خوانده شد.

یافته ها

تصویر SEM زئولیت Fe-ZSM-5 و فوتوکاتالیست TiO_2-Fe-ZSM-5سنتزی

تصویر SEM به دست آمده از زئولیت Fe-ZSM-5 و فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO_2 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 وتقریباً 100< نانومتر می‌باشد. در تصویر الف، نمونه زئولیت دارای اندازه‌های نسبتاً یکسان می‌باشند. تصویر ب فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO_2، ذرات TiO_2 تولید شده به‌طور یکنواخت در سطح زئولیت پراکنده شده‌اند. هم‌چنین بعد از نشاندن TiO_2 در ساختار زئولیت، اگرچه شکل چهاروجهی و مکعب مستطیلی زئولیت تغییر نکرد، اما اندازه ذرات زئولیت اندکی افزایش یافته و سطح صاف آن ناهموار گردیدکه با نتایج مطالعات زین الدین و همکاران (40) مطابقت دارد.

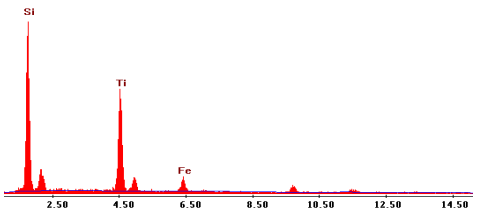


تصویر شماره 1: تصاویر SEM نمونه‌های الف) Fe-ZSM-5 و ب) Fe-ZSM-5@TiO_2

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDX)

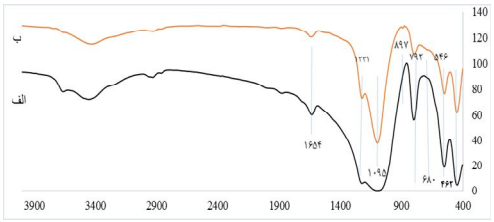
در سیستم EDX، نمونه به وسیله پرتو الکترونی بمباران می‌شود. در اثر برخورد الکترون‌ها به نمونه، برخی از الکترون‌های اتم از جای خود خارج می‌شوند. برای رسیدن اتم به حالت تعادل، الکترون از ترازهای بالاتر به محل خالی ایجاد شده مهاجرت کرده و جای خالی را پر می‌کند. برای انجام این عمل، الکترون‌های ترازهای بالاتر 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 ترازی 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_2 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_2

آنالیز طیف‌بینی مادون قرمز تبدیل فوریه

تکنیک FT-IR برای شناسایی نوع پیوندهای موجود در یک ترکیب به‌کار 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 ب) Fe-ZSM-5@TiO_2

دستگاه طیف‌سنجی مورداستفاده، ارتعاشات در محدوده طول موج cm^{-1} 400-4000 را اندازه‌گیری کرده است. پیک های IR در مناطق cm^{-1} 1792، cm^{-1} 1800 و cm^{-1} 1300 مشخصه حالت‌های متفاوت (به ارتعاشات کششی متقارن و نامتقارن) T-O (T=Si, Fe, Ti) در شبکه زئولیت و فوتوکاتالیست سنتزی است. بعد از نشاندن TiO_2 در ساختار زئولیت، شدت پیک در موقعیت cm^{-1} 3500 کاهش یافت. این امر بیانگر آن است که مقدار قابل توجهی از پیوند O-H متصل به گروه‌های سیلانولی با نشاندن TiO_2 تخریب شده و Ti جایگزین H شده است. پیک مشخص در cm^{-1} 11654 به ارتعاش خمشی OH نسبت داده می‌شود. همان طور 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_2 نشانده شده در ساختار زئولیت هم پوشانی دارد. پیک اختصاصی باند Ti-O-Si) Ti-O و

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

(Ti-O-Fe)در ناحیه cm^{-1} 850 الی $1087\ cm^{-1}$ قرار دارد (42، 43). ظهور باند مذکور در طیف FT-IR فوتوکاتالیست سنتزی در cm^{-1} 897 بیان گر حضور فاز TiO_2در ساختار فوتوکاتالیست و تشکیل پیوند با ساختار می‌باشد. نتایج حاصل از تکنیک FT-IR فوتوکاتالیست سنتزی ثابت می کند فوتوکاتالیست سنتز شده تنها مخلوطی ساده از ذرات TiO_2 و زئولیت نبوده، بلکه با تشکیل پیوند بین فازآناتاز TiO_2 با زئولیت Fe-ZSM-5، فوتوکاتالیست سنتز شده یک نانوکامپوزیت می‌باشد.

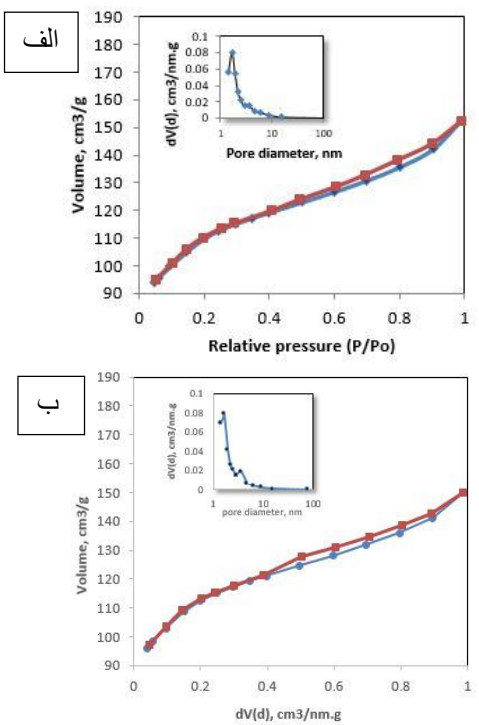
تخلخل سنجی زئولیت Fe-ZSM-5 و فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO2 سنتزی

پس از بررسی شیمیایی نمونه‌های سنتز شده، بررسی مشخصات و جزئیات فضای متخلخل آن‌ها در درجه‌دوم اهمیت قرار دارد. روش BET از متداول‌ترین روش‌های تعیین ویژگی‌های فضای متخلخل جامدات است که در کنار روش‌هایی مانند (Barret-Joyner-Halenda) BJH، t و Sα که برای تعیین نحوه توزیع اندازه حفرات به‌کار می‌روند، اطلاعات جامعی در مورد سطح و حجم ویژه نمونه‌ها، رفتار و منحنی جذب سطحی آن‌ها و اندازه متوسط حفرات به‌دست می‌دهد. بنابراین از تکنیک جذب و واجذب نیتروژن برای بررسی تخلخل نمونه‌ها برای تولید فوتوکاتالیست متخلخل در ابعاد نانومتر و تعیین مشخصات سطحی آن استفاده شد. تصویر شماره 3- الف و ب به ترتیب نتایج حاصل از بررسی زئولیت Fe-ZSM-5 و فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO_2 را به‌وسیله تکنیک جذب و واجذب نیتروژن در دمای 77 K را نشان می‌دهد. منحنی جذب و واجذب N_2 دلالت بر حضور ساختار زئولیتی دارد، به‌این ترتیب که در زئولیت‌ها منحنی دفع و جذب روی هم قرار گرفته و شکلی شبیه دارند. بر اساس طبقه‌بندی IUPAC، هم‌دمای جذب و واجذب زئولیت Fe-ZSM-5 هم‌دمای جذب نوع II است که جذب در فشارهای نسبتاً پایین، به شدت افزایش می‌یابد. این مورد نشان‌دهنده این مطلب است که نمونه زئولیت دارای توزیع اندازه حفره در محدوده میکروحفره را دارد(44). جدول شماره 1 ویژگی‌های فیزیکی بافت زئولیت Fe-

ZSM-5 و فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO_2 سنتزی را نشان می‌دهد. مقایسه نتایج حاصل از آنالیز BET و مساحت سطحی فوتوکاتالیست 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 فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@ TiO_2 سنتزی

خصوصیت	Fe-ZSM-5	Fe-ZSM-5@TiO_2
SBET, m^2/g	380	388
dp*, nm	2/48	2/38
Vmic, cm^3g^{-1}	0/237	0/232



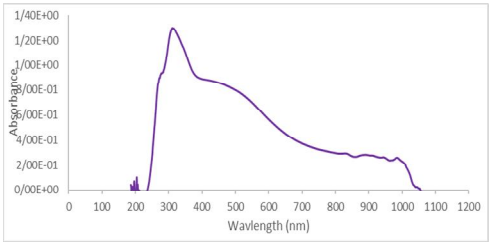
تصویر شماره 4: الف) هم‌دمای جذب‌واجذب نیتروژن و نمودار MP-Plot زئولیت Fe-ZSM-5 سنتز شده (ب) منحنی هم‌دمای جذب/واجذب N_2 و نمودار MP-Plot فوتوکاتالیست

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

به دلیل سطح مخصوص بیش‌تر زئولیت (380) و اندازه حفرات ریزتر آن (2/37) در مقایسه با نانوذرات TiO_2 که سطح ویژه برابر با 33 متر مربع بر گرم و اندازه حفرات 48 نانومتر ارتباط داده می‌شود (46). بنابراین تهیه کامپوزیت TiO_2 پوشش داده شده روی سطح زئولیت موجب بسته شدن حفرات زئولیت نشده و موجب کاهش ناچیز در حجم حفرات گردیده است و هم‌چنین قرار گرفتن ساختار مزوپور TiO_2 روی سطح کامپوزیت زئولیت تیتاندار موجب افزایش سطح ویژه شده است(47) که دلیل بر این ادعا است. منحنی جذب و واجذب N_2 دلالت بر حضور ساختار زئولیتی دارد، به‌این‌ترتیب که در زئولیت‌ها منحنی دفع و جذب روی هم قرار گرفته و شکلی شبیه دارند. طبق طبقه‌بندی آیوپاک شکل این هم‌دما از نوع II است. با توجه به تصویر شماره 4 الف-اندازه حفرات فوتوکاتالیست دو سری حفره را نشان می‌دهد. 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 TiO_2با اندازه حفره 3/62 نانومتر و با حجم 0/89 cc/g نشان‌دهنده تثبیت میان حفره TiO_2 روی سطح کاتالیست می‌باشد .

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

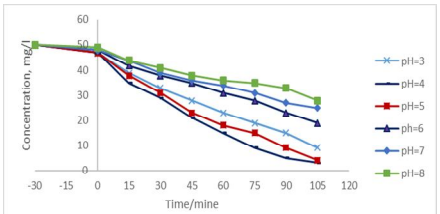
در طیف‌بینی UV–Vis، زمانی‌که ماده تحت پرتودهی قرار می‌گیرد، الکترون‌ها از اوربیتال اتمی یا مولکولی با انرژی پایین‌تر به اوربیتال اتمی یا مولکولی با انرژی بالاتر انتقال می‌یابند. فرآیند انتقال الکترون ممکن است در یون‌های فلزی واسط(Transition) و مولکول‌های آلی و معدنی رخ دهد (48). طیف جذب UV–Vis فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO_2 در دامنه طول موج جذب نوری nm 1000-200 در تصویر شماره 5 نشان داده شده است. با استفاده از آنالیز UV-Vis لبه جذب فوتوکاتالیست در طول موج nm 510 به دست آمد و انرژی باند گپ فوتوکاتالیست سنتزی بر اساس معادله λ 1239/8/ (45) با لبه جذب λ=510nm ، 2/74 eV 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 فوتوکاتالیست در طول موج 300 تا 370 نانومتر قرار گرفت که نسبت به فوتوکاتالیست سنتزی Fe-ZSM-5@TiO_2 باند گپ TiO_2 تغییر چشم‌گیری نداشت و این تفاوت نشان دهنده خاصیت آهن درفوتوکاتالیست مطالعه حاضر و تغییر باند گپ TiO_2برای افزایش کارایی آن نسبت به دیگر مطالعات می‌باشد.



تصویر شماره 5 : طیف جذب UV–Vis فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO_2

اثر pH بر حذف رنگ

پارامتر pH محلول می‌تواند بر بار سطحی فوتوکاتالیست، درجه یونیزاسیون آلاینده‌های مختلف، تفکیک گروه‌های عاملی روی سایت‌های فعال فوتوکالیست و هم‌چنین 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.

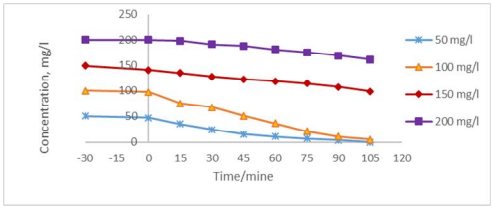


نمودار شماره 1: بررسی اثر pH بر حذف رنگ راکتیو قرمز 198 در زمان‌های مختلف (pH برابر با 3 تا 8، غلظت اولیه رنگ 50 mg/l، مقدار فوتوکاتالیست 500mg/l)

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

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

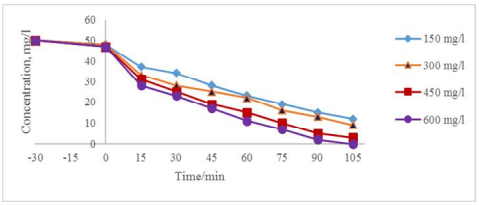
در این مطالعه غلظت‌های متفاوتی از محلول رنگ راکتیو 198 (50 mg/l تا 200 mg/l) مورد بررسی قرار گرفت و غلظت فوتوکاتالیست نیز به طور ثابت mg/l 500 در نظر گرفته شد. نتایج این بررسی در نمودار شماره 2 نشان داده شده است. همان‌طور که نمودار نشان می‌دهد، بهترین غلظت برای حذف رنگ راکتیو، 100 میلی گرم بر لیتر می‌باشد 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

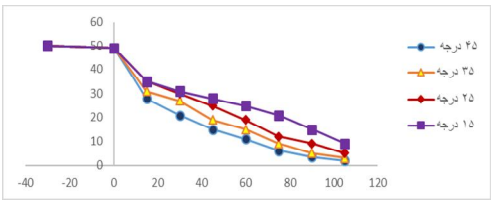
اثر غلظت فوتوکاتالیست بر حذف رنگ راکتیو موجود در نمودار شماره3 نشان داده شده است. در این مطالعه مقدار غلظت فوتوکاتالیست بین 150 تا 600 میلی گرم در 100 میلی لیتر رنگ 50 میلی گرم بر لیتر متغیر بود. همان‌طور که نمودار نشان می‌دهد کارایی حذف با افزایش غلظت فوتوکاتالیست افزایش یافت.



نمودارشماره 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 mg/l تا 600)

اثر دما بر حذف رنگ

برای بررسی تاثیر دمای اولیه محلول روی فرآیند حذف فوتوکاتالیستی رنگ راکتیو قرمز198، 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.



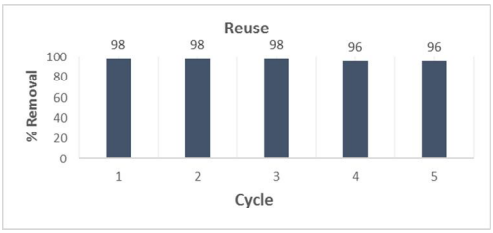
نمودار شماره 4: اثر میزان دما برای حذف رنگ راکتیو 198 (pH برابر با 4، مقدار غلظت رنگ برابر با 100 mg/l، مقدار غلظت فوتوکاتالیست 450mg/l)

پایداری و قابلیت استفاده مجدد فوتوکاتالیست

قابلیت استفاده مجدد بهره وری از فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO_2 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 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

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 شدکه طی آن مشاهدات نشان داد که قدرت جذب فوتوکاتالیست، زیاد نبوده و قابل چشم‌پوشی می‌باشد. سپس نمونه رنگ مورد نظر با غلظت 100 میلی گرم 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 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 CO_2 و H_2O 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 فوتوکاتالیتیکی 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

است و می‌تواند بر اساس پتانسیل نقطه صفر (PZC) توضیح داده شود. نقطه صفر پتانسیل برای ذرات TiO_2 برابر با pH_{PCZ} برابر با 6/8 است. در pH های پایین‌تر 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^+ روی سطح TiO_2 جذب می‌شوند. در این صورت الکترون‌های تولید شده می‌توانند به وسیله یون‌های H^+ 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 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 فوتوکاتالست

براساس نتایج آزمایشات پایداری و قابلیت استفاده مجدد، کارایی فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO_2 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 (58،57). 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

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 وهمکاران(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 پایین‌تر 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، بیش‌تر سایت‌های فعال ممکن است به وسیله یون‌های رنگ پوشش داده شود. این امر بیش‌تر 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 فوتوکاتالیست

با افزایش غلظت فوتوکاتالیست سایت¬های فعال زیادی به وجود می‌آید که سرعت و کارایی حذف افزایش می‌یابد. از طرف دیگر افزایش غلظت فوتوکاتالیست باعث افزایش کدورت و تداخل در عبور نور به درون محلول می¬شود و باعث می¬شود 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 میلی‌گرم 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 رادیکال¬های اکسید کننده می‌شود(14). در شرایطی که مقدار غلظت فوتوکاتالیست کم تر از مقدار بهینه باشد، سطح فوتوکاتالیست و جذب نور محدودکننده 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 فوتوکاتالیستی افزایش می¬یابد و دلیل آن هم افزایش سطوح فعال روی کاتالیست و به تبع آن افزایش تولید رادیکال¬های هیدروکسیل است. به‌طورکلی، افزایش غلظت فوتوکاتالیست افزایش سریع حذف را به دنبال دارد. افزایش غلظت فوتوکاتالیست موجب افزایش سایت‌های فعال در دسترس برای جذب رنگ می‌گردد. هرچند افزایش غلظت فوتوکاتالیست بیش تر از حد مشخصی موجب تغییر معنی داری بر کارایی فرآیند تخریب فوتوکاتالیتیکی نمی‌گردد. این امر زمانی اتفاق می‌افتد که حداکثر مقدار جذب فوتون‌ها در رآکتور به‌دست آمده باشد (60). مطالعات متعددی کاهش کارایی تخریب با افزایش غلظت فوتوکاتالیست 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 فوتوکاتالیست در غلظت‌های بالا، تجمع و کلوخه شدن فوتوکاتالیست‌ها 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 فوتوکاتالیست 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 دادندکه نتایج نشان داد که با افزایش غلظت کاتالیزور در یک محدوده از 0/5 گرم تا 3 گرم بر لیتر، میزان رنگ‌زدایی از محلول نارنجی رنگ متیل به طور قابل

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

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 می‌باشند که با مطالعه حاضر مطابقت داشت.

به طور کلی، پساب صنایع رنگرزی حاوی مقادیر مختلف و ترکیبات متنوعی از آلاینده‌های آلی می‌باشد و روش تصفیه اکسیداسیونی به دلیل انتخاب‌پذیری کم برای حمله به ترکیبات آلی، می‌تواند 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 فوتوکاتالیست سنتزی در غلظت رنگ 100 میلی گرم در لیتر و pH برابر 4 و مقدار فوتوکاتالیست برابر 450 میلی‌گرم بر لیتر دردمای 45 درجه سلسیوس در مدت زمان 105 دقیقه به میزان 98 درصد به دست آمد. هم چنین، فوتوکاتالیست Fe-ZSM-5@TiO_2 سنتزی بعد از 5 بار استفاده مجدد، هم‌چنان ثبات و پایداری خود را حفظ کرده و موجب حذف رنگ موجود گردید که این امر اقتصادی بودن این فرآیند فوتوکاتالیستی را تائید 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 می‌دانند که مراتب تشکر و قدردانی را از این دو نهاد به دلیل حمایت‌های مالی و علمی به عمل آورند.

References

1. 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 TiO_2. Dyes Pigm. 2006; 69(3): 224-232.
2. 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)
3. 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.
4. Mozia S, Tomaszewska M, Morawski AW. Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18. Desalination, 2005; 185(1): 449-456.
5. 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.
6. Verma, M. and A. Ghaly, Treatment of Remazol Brilliant Blue dye effluent by advanced photo oxidation process in

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

TiO_2/UV and H_2O_2/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_2-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 2 supported by natural porous mineral. J Hazard Mate. 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 2-HZSM-5 combinate thin film . Appl Catal B.2004; 47(3): 209-213.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

20. Nikazar M, Gholivand K, Mahanpoor K. Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 114 in water with TiO_2 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-5from 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_2 impregnated ZSM-5. Bull Mater Sci.2011;34(3):551-556.
24. Khatamian M, Hashemian S, Sabaee S. Preparation and photo-catalytic activity of nano-TiO_2–ZSM-5 composite. Mater SciSemicond Process. 2010;13(3): 156-161.
25. ÖkteAN, Yılmaz Ö. Photodecolorization of methyl orange by yttrium incorporated TiO_2 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. IJIRSET 2016. 2(10): 284-289.
27. Zahedi F , Khalilianb H, Ghoreishia M, Behpour M . Photocatalytic degradation of paraquat herbicide in the presence TiO_2 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_2 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_2-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_2 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

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

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 , 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.
37. Panpa W , Sujaridworakun P, Jinawath S. Photocatalytic activity of TiO_2-ZSM-5 composites in the presence of SO_4^{2-} ion. Appl Catal B. 2008. 80(3): 271-276.
38. Ghasemi Z, Younesi H, Zinatizadeh AA. Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO_2/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 Fe3O4/SiO2/TiO2 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_2/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 TiO_2-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 TiO_2 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_2) particles influences cyto-and photo-toxicity. Toxicology. 2013;304: 132-140.
47. Chong MN, PohPE, Tneu ZY, Aryal R. Synthesis, characterisation and application of TiO_2–zeolite

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

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_2-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 2 suspension. J Hydro Environ Res . 2011;5(2): 137-142.
51. 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.
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, etal . Effective photocatalytic decolorization of methyl orange utilizing TiO_2/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.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]

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 2- 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 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.
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 2: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, UVO3 and UVH2O2 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 2. J Mol Catal A: Chem. 2006 ;246(1): 154-161.
69. 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.

[Downloaded from jmums.mazums.ac.ir on 2026-11-09]