

بهینه‌سازی تثبیت نانوذرات تیتانیا بر سطح زئولیت طبیعی سمنان به روش سونوشیمی: تخریب کاتالیزوری نوری رنگ

مهسا سنجابی، نرجس کرامتی⁺*

دانشکده نانوفناوری، پردیس علوم و فناوریهای نوین، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

چکیده: در این پژوهش، نانوکاتالیزگرهای نوری تیتانیا بر پایه زئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت سمنان (TiO_2/CP) با تثبیت نانوذرات TiO_2 بر سطح زئولیت با روش سونوشیمی سنتز و عملکرد کاتالیزوری این نمونه برای تخریب رنگ متیلن آبی بررسی شد. مهم‌ترین عوامل موثر در طراحی نانوکاتالیزگرهای نوری، مقدار زئولیت، مقدار تیتانیوم بوتوکسید به عنوان پیش ماده تیتانیا و زمان تابش امواج فراصوت با استفاده از یک روش سطح پاسخ بهینه شدند. بیشترین بازده تخریب متیلن آبی با استفاده از نمونه سنتزی در شرایط 0.33 گرم کلینوپتیلولیت، 0.5 میلی‌گرم تیتانیوم بوتوکسید و 22 دقیقه زمان تابش فراصوت بدست آمد. نمونه‌های سنتز شده توسط فنون پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، طیف‌سنجی پاشنده انرژی پرتو ایکس (EDX)، طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه ($FT-IR$) و طیف‌سنجی فرابنفش - مرئی بازتاب انتشاری ($UV-Vis DRS$) مشخصه‌یابی شدند. متوسط اندازه بلورک نمونه بهینه سنتزی TiO_2/CP_{opt} حدود 64 نانومتر محاسبه شد. نتایج EDX و $FTIR$ سنتز موفقیت آمیز نانوکاتالیزگر نوری TiO_2/CP را تأیید کرد. نتایج مشخصه‌یابی SEM و XRD نشان داد که نانوذرات TiO_2 با اندازه در حدود $80-65$ نانومتر و در دو فاز بلوری روتیل و آناتاز به طور یکنواخت بر روی کلینوپتیلولیت توزیع شده است. باند گپ کاتالیزگر نوری TiO_2/CP_{opt} $3.9 eV$ تعیین شد. با استفاده از نمونه بهینه سنتزی TiO_2/CP_{opt} ($0.3 g/L$)، راندمان تخریب متیلن آبی ($30 ppm$) توسط کاتالیزگر نوری با تابش دو لامپ مولد نور فرابنفش (6 وات) در مدت زمان 60 دقیقه برابر با 50 درصد حاصل شد. سینتیک تخریب متیلن آبی با TiO_2/CP_{opt} از نظریه شبه درجه اول (ثابت ظاهری $0.069 min^{-1}$) پیروی می‌کند. نتایج آزمون پایداری با استفاده از بهترین نمونه سنتزی حاکی از پایداری مناسب آن در سه چرخه متوالی بود.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات تیتانیا، فراصوت، کاتالیزگر نوری، کلینوپتیلولیت، متیلن آبی

KEYWORD: Titania nanoparticles, Sonochemical, Photocatalyst, Clinoptilolite, Methylene blue

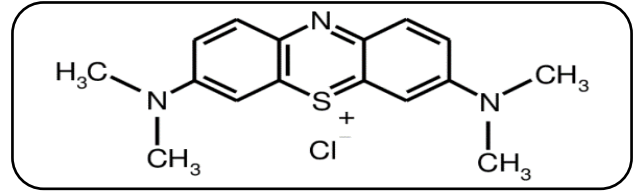
مقدمه

از فاضلاب حاوی رنگ‌های تخلیه شده از صنایع نساجی، مواد غذایی و چرم است. سالانه حدود 15 درصد از رنگ‌های آلی مورد استفاده در این صنایع به محیط زیست راه می‌یابند [۷-۴]. انتشار فاضلاب‌های رنگی در زیست بوم، منبع چشمگیری از آلودگی را به وجود می‌آورد.

با صنعتی شدن سریع جوامع و تخلیه پساب‌های صنعتی به محیط زیست، نگرانی‌ها درباره آلودگی آب‌های سطحی و زیرزمینی و تامین آب سالم افزایش یافته و توجه جامعه علمی و محققان را به خود جلب کرده است [۳-۱]. یکی از منابع اصلی آلودگی

+E-mail: narjeskeramati@semnan.ac.ir

* عهده‌دار مکاتبات



شکل ۱- ساختار شیمیایی متیلن آبی [۱۰]

ذرات تیتانیا بر بسترهای متخلخل است. از متداول ترین بسترهای متخلخل می توان سیلیکا [۲۱، ۱۵]، رس ها [۲۲] و زئولیت ها [۲۳، ۲۰] را نام برد. از آن جایی که در فرایند تخریب آلاینده توسط کاتالیزگر نوری، امکان تخریب آلاینده جذب شده بر سطح کاتالیزگر وجود دارد، لذا پراکنده سازی ذرات کاتالیزگر نوری بر ماده متخلخل می تواند منجر به افزایش مکان های فعال، افزایش طول عمر حامل های بار و بهبود بازیابی ذرات ریز TiO_2 بعد از واکنش شود [۲۳-۲۰].

در میان بسترهای مختلف، زئولیت ها با خواص منحصر به فردشان مانند مساحت سطح بالا، وجود منافذ و کانال های یکنواخت، طبیعت سازگار با محیط زیست و خواص شیمیایی قابل تنظیم بیشتر مورد استفاده قرار گرفته اند [۲۴، ۲۳، ۲۰]. زئولیت ها را می توان از طریق روش های مختلف سنتز یا از منابع طبیعی استخراج کرد. با این حال، زئولیت های طبیعی در مقایسه با زئولیت های مصنوعی، که دارای یک فرآیند سنتز پیچیده و زمان بر هستند، ارزان تر و فراوانی بیشتری دارند. داشتن پایداری شیمیایی بالا، تولید معدنی ساده و ارزان و فراوانی به عنوان بستر و پایه مناسب استفاده می شود [۲۵، ۲۳، ۲۰]. وجود منابع عظیم زئولیت کلینوپتیلولایت در ایران در مناطق سمنان، طلحه، رودهن، طالقان و زاهدان سبب شده است تا این نوع زئولیت به عنوان پایه ای مناسب برای اصلاح تیتانیوم دی اکسید در این پژوهش مورد استفاده قرار بگیرد. کلینوپتیلولایت ساختار ورقه ورقه دارد و دارای نسبت Si/Al در حدود $3/5$ تا 4 و پایداری حرارتی در حدود 600 تا 800 درجه سلسیوس می باشد.

همچنین استفاده از یک روش مناسب به منظور تثبیت و پراکندگی کاتالیزگر نوری بر روی بستر انتخابی نقش به سزایی در به دست آوردن یک کاتالیزگر فعال دارد. در این راستا، می توان به روش های سل-ژل [۲۶]، پراکندگی حالت جامد [۲۷]، تبادل یونی [۲۸]، هیدروترومال [۲۹] و اختلاط فیزیکی [۳۰] اشاره کرد. ینر و همکاران، کامپوزیت های $TiO_2/Clinoptilolite$ را توسط هیدرولیز اسیدی محلول $TiCl_4$ در زئولیت با نسبت های وزنی $0/5$ و 1 سنتز کردند [۳۱]. عملکرد کاتالیزگر نوری مذکور در تخریب ترفالتیک اسید تحت تابش نور فرابنفش (۸ وات) بررسی شد. نتایج حاکی از آن بود که راندمان تخریب با استفاده از نمونه سنتزی با نسبت وزنی $0/5$ (نمونه حاوی مقدار بیشتری از کلینوپتیلولایت) بالاتر از نمونه دیگر بود. به ازای $0/75$ گرم بر لیتر از کاتالیزگر نوری مذکور، محلول 20 ppm ترفالتیک اسید در مدت زمان 120 دقیقه با راندمان 95% تخریب شد. در پژوهش دیگری کاتالیزگر نوری تیتانیا بر پایه زئولیت به روش تلقیح سنتز و عملکرد آن در تخریب رنگ متیلن آبی مطالعه شده است [۳۲]. آنها با بکارگیری $2/5$ گرم بر لیتر از کاتالیزگر نوری

وجود ترکیبات آلی رنگی در پساب های رنگی به طور کلی انتقال نور خورشید در آب را کاهش داده و از این رو بر فتوسنتز تأثیر گذاشته و به زیست بوم های آبی آسیب می رساند [۸، ۴]. در این بین متیلن آبی به دلیل کاربرد گسترده اش در پزشکی، صنایع نساجی، چرم و رنگرزی بیشتر مورد توجه قرار گرفته است (شکل ۱). متیلن آبی به دلیل حضور حلقه آروماتیک و گروه آزو در ساختار زیست تخریب ناپذیر بوده و در طبیعت باقی مانده و از طریق آب های آلوده وارد بدن انسان و موجودات زنده می شود [۹، ۸، ۴]. بنابراین حذف رنگ از پساب آلوده قبل از ورود آن به آب های محیطی و در تصفیه خانه های آب آشامیدنی بسیار حائز اهمیت است. در حال حاضر روش های مختلف فیزیکوشیمیایی از جمله رسوب شیمیایی، انعقاد الکتروشیمیایی و جذب توسط کربن فعال برای این منظور استفاده می شود. با این حال، یکی از اشکالاتی که در این روش ها وجود دارد این است که نمی توان رنگ ها را کاملاً به ترکیبات معدنی ساده تبدیل کرد، بلکه فقط از یک نوع به نوع دیگر تبدیل می شوند [۱۱]. بنابراین، برای حذف چنین آلاینده هایی، به ویژه هنگام استفاده مجدد از آب، به فرآیندهای پیشرفته تصفیه نیاز است. کاتالیزگر نوری به عنوان یک روش امیدوارکننده برای حل مشکلات آلودگی ظهور کرده است. استفاده از فرآیندهای کاتالیزگر نوری برای از بین بردن رنگ ها از چنین پساب هایی نه تنها باعث رنگ زدایی، بلکه تخریب کامل رنگ نیز می گردد [۱۳-۱۱، ۹-۵].

از بین کاتالیزگرهای نوری ناهمگن، تیتانیوم دی اکسید (TiO_2) با ویژگی هایی مانند پایداری شیمیایی بالا، غیر سمی بودن، زیست سازگار بودن و قابلیت استفاده مجدد در آب متداول ترین و پرکاربردترین کاتالیزگر نوری با سه فاز بلوری آناتاز، روتیل و بروکیت است [۱۶-۱۴، ۵]. تیتانیوم دی اکسید (تیتانیا) به عنوان یکی از کارآمدترین کاتالیزگرهای نوری در تخریب رنگ ها بررسی شده است [۱۹-۱۷]. با این حال، استفاده از TiO_2 برای تصفیه آب و فاضلاب با محدودیت هایی روبرو است که امکان اجرای آن را برای کاربردهای صنعتی مهار می کند. از جمله این محدودیت ها می توان به مساحت سطح پایین، بازترکیبی سریع الکترون/حفره در ساختار آن و جداسازی سخت ذرات ریز آن اشاره نمود [۲۰، ۱۶، ۱۵]. یک راه موثر به منظور رفع مشکلات مذکور، تثبیت و توزیع

جدول ۱- ترکیب درصد زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت سمنان

SO ₃	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	اجزا
۰/۰۶۸	۰/۰۱۲	۰/۰۱۱	۰/۲۰۱	۰/۷۹	۰/۹۰	۰/۹۵	۴/۸۳	۰/۹۷	۱۱/۱۴	۶۸/۹۵	درصد وزنی

جدول ۲- آنالیزهای مشخصه‌یابی

مدل دستگاه	آنالیز
Brunker, مدل D8, آلمان	پراش اشعه ایکس (XRD)
SHIMADZU 8400S, ژاپن	طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)
Avaspec-2048-TEC, هلند	طیف‌سنجی بازتاب/عبور پخشی (DRS)
شرکت TE-SCAN	میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM)
MIRA III دکتور SAMX, فرانسه	طیف‌سنجی تفکیک انرژی پرتو ایکس (EDX)

حلال‌های اتانول و هیدروکلریک اسید از شرکت مرک تهیه گردید. به منظور تهیه تمامی محلول‌های مورد استفاده از آب مقطر یون‌زدایی شده استفاده شد. به منظور بررسی سطح کاتالیزگر نوری سنتزی و تعیین اندازه نانوذرات از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی شرکت TE-SCAN استفاده گردید. همچنین به منظور تایید صحت سنتز کاتالیزگر نوری، آنالیزهای مشخصه‌یابی انجام شد که در جدول ۲ لیست شده است.

طراحی آزمایش

در این مطالعه عوامل موثر در سنتز کاتالیزگر نوری با استفاده از طراحی مرکب مرکزی (نرم افزار Design Expert 7.1.3) مورد بررسی و بهینه شدند. عوامل مورد بررسی، مقدار زئولیت در نمونه (A)، میزان پیش ماده تیتانیوم بوتوکسید (B) و مدت زمان تابش امواج فراصوت (C) هستند. راندمان تخریب آلاینده متیلن آبی به عنوان پاسخ (R، درصد تخریب) در نظر گرفته شد.

روش سنتز کاتالیزگر نوری

به منظور حذف آلودگی و ناخالصی‌های زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت، به مدت ۶۰ دقیقه با آب مقطر شستشو داده شد و سپس در آن ۷۰ درجه سلسیوس به مدت یک ساعت خشک گردید و در متن با عنوان CP کدگذاری شده است. تحت شرایط بهینه سنتز کاتالیزگر نوری (طبق نتایج بهینه‌سازی)، ابتدا سوسپانسیونی از ۰/۳۳ گرم از CP در اتانول تهیه و ۰/۵ میلی لیتر تیتانیوم بوتوکسید به آن اضافه گردید (اتانول:زئولیت؛ حجمی:جرمی؛ ۱:۱۰). سوسپانسیون به مدت ۲۲ دقیقه در حمام فراصوت تحت تابش امواج فراصوت قرار گرفت.

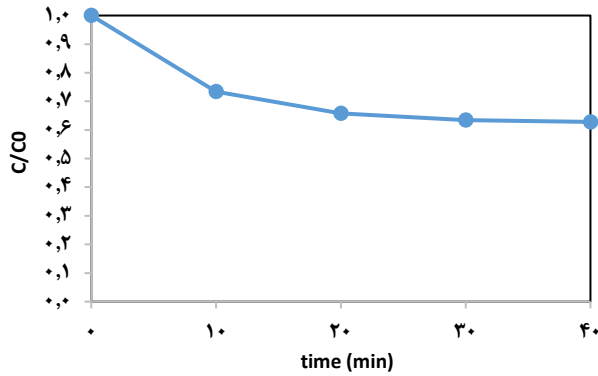
موفق به تخریب متیلن آبی ۱۵۰ppm در مدت زمان ۱۸۰ دقیقه با استفاده از لامپ ۳۶ واتی شدند. با این حال، این روش‌ها اغلب منجر به پراکندگی کم گونه کاتالیزگر نوری و تجمع آن در یک نقطه از زئولیت می‌شود [۳۳]. یک استراتژی برای غلبه بر این مشکلات، استفاده از تابش فراصوت در طول فرآیند سنتز کاتالیزگر نوری است [۳۴]. روش سونوشیمی، پراکندگی گونه‌های فعال را افزایش می‌دهد، باعث ایجاد یکنواختی و کاهش اندازه ذرات می‌شود. علاوه بر این، استفاده از تابش فراصوت در طی فرآیند سنتز می‌تواند به طور قابل توجهی زمان آماده‌سازی کاتالیزگر را کوتاه کند [۹، ۱۲، ۳۵]. بازده واکنش‌های سونوشیمیایی مستقیماً به انرژی ناشی از فرآیند حفره‌زایی وابسته است که خود تابع عوامل مختلفی همچون فرکانس مورد استفاده، شدت امواج، دمای محیط، غلظت مواد اولیه، مدت زمان تابش امواج و ... است. لذا با کنترل دقیق این عوامل و بهینه‌سازی شرایط می‌توان سنتز نانوذرات مختلف را به بهترین نحو و با بازده بالا انجام داد [۹، ۱۲، ۳۶]. به منظور بهینه‌سازی شرایط سنتز می‌توان از روش‌های پاسخ سطح استفاده نمود [۴، ۲۳، ۳۸].

در این مطالعه، نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید به کمک روش سونوشیمی در بستری از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت سنتز شدند. عوامل موثر در سنتز نانوکامپوزیت کاتالیزگر نوری TiO₂/CP، با استفاده از طراحی مرکب مرکزی (CCD) مورد بررسی و بهینه‌سازی شدند. بهینه‌سازی عوامل موثر بر سنتز کاتالیزگر نوری مذکور، مهم‌ترین نوآوری تحقیق حاضر می‌باشد. به گونه‌ای که بر خلاف روش‌های OFAT (یک فاکتور در یک زمان) در تحقیقات پیشین، تأثیر متقابل پارامترهای موثر (مقدار زئولیت مصرفی، مقدار پیش ماده سنتز کاتالیزگر نوری، مدت زمان تابش امواج فراصوت) در حین سنتز کاتالیزگر نوری مذکور بررسی و بهینه‌سازی شده است. تحت شرایط بهینه، کاتالیزگر نوری TiO₂/CP سنتز و توسط روش‌های مختلف SEM، XRD، FT-IR و UV-Vis شناسایی و تعیین ساختار گردید. در نهایت عملکرد کاتالیزگر نوری سنتزی برای تخریب رنگ متیلن آبی مورد ارزیابی قرار گرفت.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در این پژوهش، زئولیت کلینوپتیلولایت از شرکت نگین پودر سمنان خریداری گردید. در جدول ۱، ترکیب درصد زئولیت مذکور ذکر شده است. تیتانیوم بوتوکسید، رنگ متیلن آبی، سدیم هیدروکسید،



شکل ۳- تعادل جذب/واجذب در تاریکی با نمونه TiO_2/CP_{opt}

نتیجه‌ها و بحث

نتایج آنالیزهای مشخصه‌یابی کاتالیزگر نوری سنتزی

آنالیز پراش پرتو ایکس

آنالیز XRD یکی از روش‌های شناسایی ترکیبات و فازهای مواد مختلف می‌باشد. الگوهای پراش اشعه ایکس نمونه‌های TiO_2/CP_{opt} (نمونه سنتزی در شرایط بهینه) و $TiO_2/CP-19$ (نمونه شماره ۱۹ طبق جدول ۵ برای مقایسه) در شکل ۴ نشان داده شده است. قله‌های شاخص در زوایای $11/2^\circ$ ، $22/7^\circ$ ، $28/2^\circ$ ، 30° و 32° تایید کننده حضور کلینوپتیلولایت در فاز مونوکلینیک است (JCPDS 00-025-1349) [۳۸، ۳۳، ۲۰]. بعلاوه، قله‌های ظاهر شده در زوایای $25/5^\circ$ ، $48/3^\circ$ ، $55/3^\circ$ و $62/7^\circ$ و $2\theta = 37/6^\circ$ به ترتیب مربوط به وجود فازهای آناتاز (JCPDS 00-001-0562) و روتیل (JCPDS 00-001-1292) در تیتانیوم دی‌اکسید می‌باشد [۳۳، ۱۴-۱۶]. از آن جایی که فعالیت کاتالیزگر نوری آناتاز از روتیل بیشتر است و فاز روتیل نیز پایداری بالاتری دارد، مطلوبست که هر دو فاز در کاتالیزگر سنتزی موجود باشد. همچنین خلوص نمونه سنتزی با کمک الگوی فوق قابل تأیید است. علاوه بر این موقعیت قله شاخص زئولیت کلینوپتیلولایت در نانوکامپوزیت‌ها نسبت به زئولیت خالص تغییری نکرده که پایداری حرارتی خوب نانوکامپوزیت را نشان می‌دهد. البته، تقابل پیش ماده تیتانیوم دی‌اکسید با زئولیت باعث کاهش شدت بلورینگی زئولیت شده و همین امر منجر به کاهش شدت قله‌های شاخص زئولیت نسبت به نانوکامپوزیت شده است [۳۳، ۲۰].

میانگین اندازه بلورک با استفاده از رابطه دبای - شرر (معادله ۲) و با توجه به پهنای بلندترین قله در نصف ارتفاع محاسبه شد. نتایج در جدول ۳ آورده شده است.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

با توجه به رابطه فوق، D اندازه بلورک بر حسب نانومتر، λ طول موج تابش پرتو X ($CuK\alpha$) برابر 0.154 نانومتر، β پهنای قله در نصف ارتفاع بر حسب رادیان و θ زاویه پراش بر حسب درجه می‌باشند.



شکل ۲- تصویر واکنشگاه نوری مورد استفاده

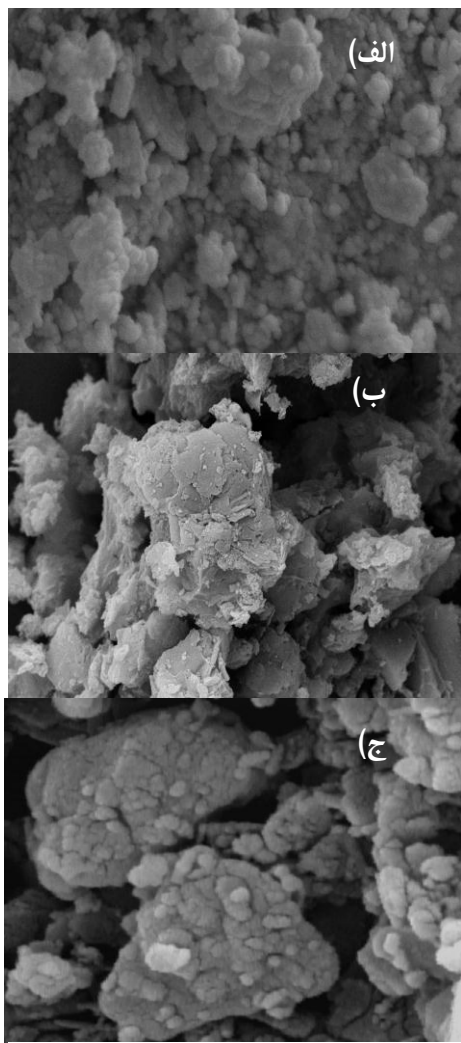
پس از این مدت، نمونه سانتریفیوژ شد و به مدت ۲ ساعت در کوره با دمای 50° درجه سلسیوس و با آهنگ ۲ درجه سلسیوس در دقیقه کلسینه شد. پودر قهوه‌ای کم رنگ به دست آمده با نام TiO_2/CP_{opt} نام‌گذاری و برای تجزیه و تحلیل بیشتر بررسی شد.

روش بررسی عملکرد کاتالیزگرهای نوری سنتزی در تخریب متیلن آبی

توانایی کاتالیزگر نوری نمونه‌های TiO_2/CP سنتزی در تخریب متیلن آبی تحت تابش فرابنفش (دو لامپ با توان ۶ وات) بررسی شده است. فرآیند در واکنشگاه نوری آزمایشگاهی به صورت سامانه ناپیوسته انجام شده است (شکل ۲). در ابتدا 0.09 گرم نمونه کاتالیزگر نوری سنتزی (0.3 g/L) به 300 میلی‌لیتر محلول 30 ppm متیلن آبی اضافه شد. قبل از انتقال سوسپانسیون به واکنشگاه، pH محلول با افزودن مقادیر کافی از کلریدریک اسید یا سدیم هیدروکسید یک مولار بر عدد هفت تنظیم شد. مدت زمان تعادل جذب/واجذب در آزمایش‌ها طبق بررسی انجام شده برابر با 30 دقیقه در نظر گرفته شد (شکل ۳). پس از جداسازی کاتالیزگر نوری از نمونه‌ها توسط سانتریفیوژ، غلظت متیلن آبی با استفاده از طیف‌سنج مرئی/فرابنفش و اندازه‌گیری شدت جذب آن در طول موج 664 نانومتر بررسی شد. راندمان تخریب کاتالیزگر نوری متیلن آبی با معادله ۱ قابل محاسبه است:

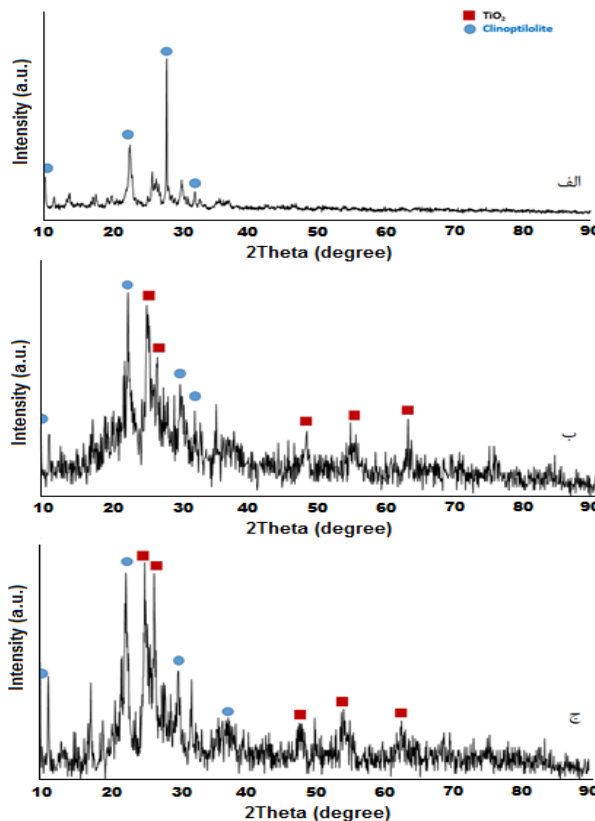
$$R = (C_0 - C_t) / C_t = (A_0 - A_t) / A_t \quad (1)$$

که در این رابطه C_0 و C_t به ترتیب غلظت اولیه و نهایی متیلن آبی و A_0 و A_t نیز به ترتیب جذب اولیه و نهایی متیلن آبی می‌باشد.

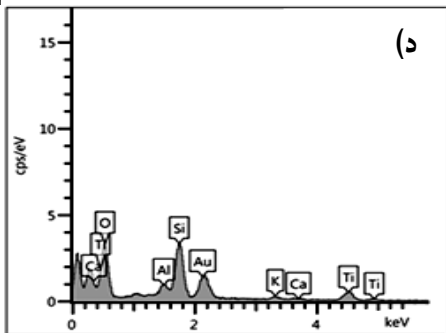


جدول ۳- متوسط اندازه بلورک محاسبه شده به روش دبی-شرر

اندازه بلورک (nm)	کاتالیزگر نوری
۶۴	TiO ₂ /CP _{opt}
۵۵	TiO ₂ /CP-19



شکل ۴- الگوی پراش XRD زئولیت کلینوپتیلولایت، (ب) opt TiO₂/CP-19 (ج)



	درصد وزنی	درصد اتمی
O	۳۷/۷	۵۶/۶۲
Si	۲۷/۳	۲۳/۳۶
Ti	۲۵/۴	۱۲/۷۶
Al	۵	۴/۴۵
K	۳/۲	۱/۹۷
Ca	۱/۴	۰/۸۴

شکل ۵- الف) تصویر میکروسکوپ الکترونی کلینوپتیلولایت خالص، (ب) TiO₂/CP-19، (ج) TiO₂/CP_{opt}، (د) طیف EDX نمونه TiO₂/CP_{opt}

آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی

تصاویر SEM زئولیت کلینوپتیلولایت و نمونه‌های TiO₂/CP_{opt} و TiO₂/CP-19 در شکل ۵ قابل رویت است. در نانوکامپوزیت‌ها، توزیع نسبتاً یکنواخت نانوذرات کروی TiO₂ متصل به زئولیت کلینوپتیلولایت قابل مشاهده می‌باشد. میانگین اندازه ذرات در نمونه‌های TiO₂/CP_{opt} و TiO₂/CP-19 به ترتیب ۷۶ و ۶۷ نانومتر تخمین زده شده است. منافذ باز و حفرات قابل مشاهده در شکل نیز نشان دهنده وجود مکان‌های فعال بیشتر برای امکان جذب آلاینده بر سطح نمونه سنتزی است. تصاویر SEM در گزارش ینر و همکاران نیز مبین پوشیده شدن سطح زئولیت با ذرات کروی تیتانیا در کامپوزیت تیتانیا بر پایه کلینوپتیلولایت می‌باشد [۳۲، ۳۳، ۲۰]. میکروگراف EDX برای نمونه TiO₂/CP_{opt} نیز در شکل ۵ نشان داده شده است. این طیف نشان‌دهنده حضور تمام عناصر در ساختار TiO₂/CP_{opt} بوده و هیچ ناخالصی در ساختار نمونه مشاهده نشد. کامپوزیت مذکور با بارگذاری ۲۵٪ تیتانیا سنتز شده است.

آنالیز طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ

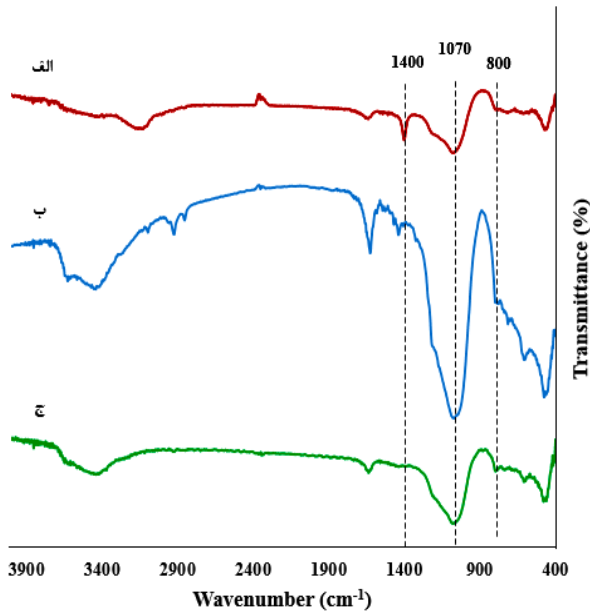
طیف FT-IR زئولیت کلینوپتیلولایت و نمونه‌های $\text{TiO}_2/\text{CP}_{\text{opt}}$ در شکل ۶ نشان داده شده است. قله 1400 cm^{-1} مربوط به پیوندی ناشی از آب جذب شده به صورت فیزیکی می‌باشد. به علاوه، نوسان کششی پیوند O-H در حدود 3450 cm^{-1} قابل تشخیص است. فرکانس باند پهن زیر 1000 cm^{-1} ناشی از نوسان کششی پیوند Ti-O-Ti و قله‌های مشاهده شده در حدود $460-560\text{ cm}^{-1}$ مرتبط با ارتعاشات خمشی Ti-O-Ti ناشی از پیوندهای خارجی ساختار چهاروجهی TO_4 شبکه زئولیت است. قله جذب در عدد موجی 1070 و 800 به ترتیب مربوط به نوسان کششی O-Si(Al)-O و نوسان متقارن Si-O-Si شبکه زئولیت می‌باشد که مکان آن پس از کلسیناسیون تغییری نکرده است. این پدیده نشان‌دهنده پایداری حرارتی زئولیت کلینوپتیلولایت و انتخاب مناسب آن به عنوان پایه کاتالیزگر نوری است. تمام قله‌های شاخص زئولیت در نمونه‌های کامپوزیتی نیز ظاهر شده است. وجود تمام نوسانات اصلی زئولیتی در طیف‌های نانوکامپوزیت‌ها موید این است که ساختار کلینوپتیلولایت بعد از بارگذاری تیتانیا تخریب نشده است. نتایج در تطابق با تحقیقات مشابه پیشین است [۳۱، ۳۲، ۳۸، ۳۹]. به علاوه، عدم ظهور قله در $960-950\text{ cm}^{-1}$ نشان‌دهنده نوسانات کششی نامتقارن پیوند Ti-O-Si می‌باشد، که حاکی از عدم پیوند شیمیایی قوی بین تیتانیا و زئولیت است. به عبارتی نانوذرات تیتانیا بر سطح زئولیت پراکنده شده‌اند.

آنالیز طیف سنجی فرابنفش- مرئی بازتاب انتشاری

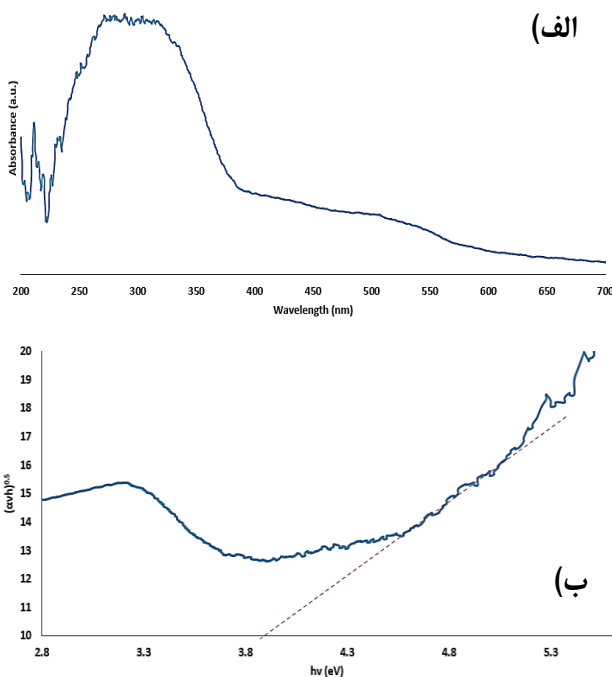
به منظور بررسی خواص جذب نوری کاتالیزگرهای نوری سنتزی، طیف بازتاب نشر در محدوده وسیعی از طول موج $200-700\text{ nm}$ مورد مطالعه قرار گرفت. همانطور که در شکل ۷ مشاهده می‌شود تیتانیوم دی‌اکسید سنتزی بر پایه زئولیت کلینوپتیلولایت در نور فرابنفش طیف جذب دارد [۲۰، ۲۳]. به عبارتی کاتالیزگر نوری سنتزی توانایی برانگیزش در این طیف نوری را دارا است. با رسم منحنی تاک، مقدار باند گپ کاتالیزگر نوری $\text{TiO}_2/\text{CP}_{\text{opt}}$ ، $3/9\text{ eV}$ تعیین شد.

روش طراحی سنتز نمونه‌ها و آنالیز آماری داده‌ها

از روش CCD-RSM به منظور بررسی تاثیر عوامل سنتز کاتالیزگر نوری TiO_2/CP بر راندمان تخریب رنگ متیلن آبی و همچنین بهینه‌سازی آنها استفاده شد. کد +۱ مربوط به بیشترین سطح برای هر متغیر و کد -۱ مربوط به کمترین سطح برای هر متغیر و کد صفر مربوط به سطح میانی انتخابی برای هر متغیر می‌باشد. محدوده تجربی از داده‌های موجود (بر اساس آزمایش‌های مقدماتی انجام شده) طبق جدول ۴ انتخاب شدند.



شکل ۶- طیف FTIR (الف) کلینوپتیلولایت خالص، (ب) $\text{TiO}_2/\text{CP}_{\text{opt}}$ ، (ج) $\text{TiO}_2/\text{CP-19}$

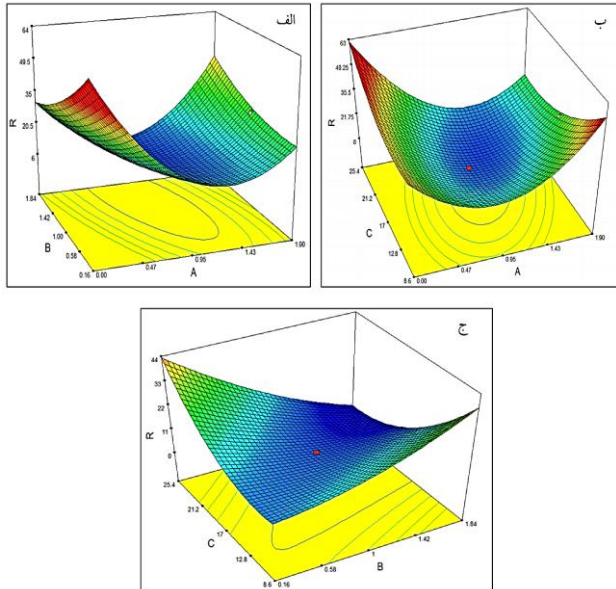


شکل ۷- (الف) طیف جذب فرابنفش- مرئی بازتاب انتشاری $\text{TiO}_2/\text{CP}_{\text{opt}}$ ، (ب) منحنی تاک $\text{TiO}_2/\text{CP}_{\text{opt}}$

راندمان تخریب کاتالیزگر نوری متیلن آبی به عنوان متغیر وابسته در این پژوهش انتخاب شده است. مجموع کل آزمایش‌ها برابر ۲۰ آزمایش است. همچنین طراحی آزمایش‌ها برای سنتز کاتالیزگر نوری TiO_2/CP براساس CCD در جدول ۵ آورده شده است.

جدول ۴- مقادیر سطوح پارامترهای انتخاب شده برای طراحی CCD

سطوح کد شده					نشانه	متغیرها
$-\alpha(-1/68)$	-۱	۰	+۱	$+\alpha(+1/68)$		
۰	۰/۳۳	۰/۹۲	۱/۵	۱/۹۰	A	مقدار زئولیت (گرم)
۰/۱۶	۰/۵	۱	۱/۵	۱/۸۴	B	مقدار پیش ماده تیتانیا (میلی لیتر)
۸/۶	۱۲	۱۷	۲۲	۲۵/۴	C	زمان تابش امواج فراصوت (دقیقه)



شکل ۸- نمودار پاسخ سطح سه بعدی الف) تاثیر متقابل مقدار زئولیت مصرفی و میزان پیش ماده تیتانیا، ب) تاثیر متقابل مقدار زئولیت مصرفی و مدت تابش امواج فراصوت، ج) تاثیر متقابل میزان پیش ماده تیتانیا و مدت تابش امواج فراصوت

میزان راندمان تخریب افزایش یافته است، که این اثر در مقادیر کمتر زئولیت مصرفی برای سنتز نمونه‌ها مشهود است. با افزایش زمان اعمال امواج فراصوت، تعداد حفرات بیشتری درون سیال ایجاد شده، متعاقباً تعداد رادیکال‌های آزاد افزایش یافته و در نهایت نانوذرات کوچک‌تری ایجاد می‌گردد که این امر منجر به افزایش بازدهی تخریب متیلن آبی می‌شود. اثر متقابل میزان پیش ماده تیتانیا و مدت تابش امواج فراصوت در بازده تخریب متیلن آبی در شکل ۸ ج نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد برای حصول بیشترین درصد تخریب متیلن آبی در مقادیر زیاد از پیش ماده مصرفی برای سنتز تیتانیا نیاز به مدت زمان بالایی برای تابش امواج فراصوت نمی‌باشد.

از مقایسه شکل ۸ ب و ج می‌توان به تاثیر بیشتر میزان زئولیت مصرفی نسبت به مقدار پیش ماده تیتانیا به عنوان عامل مکمل زمان تابش امواج در سنتز نانوکامپوزیت TiO_2/CP پی برد. *یانگ و همکاران*، تیتانیای دوپ شده با نیتروژن و کلر را به روش سونوشیمی سنتز و مشاهده کردند که عملکرد کاتالیزگری نمونه‌ها تابعی از

جدول ۵- طراحی آزمایش‌ها (روش CCD)

مرتبۀ آزمایش	A	B	C	راندمان تخریب کاتالیزگر نوری متیلن آبی در دقیقه ۶۰ (R%)
۱	۰/۹۲	۱	۱۷	۹/۳
۲	۰/۳۳	۱/۵	۲۲	۱۶/۶
۳	۱/۹	۱	۱۷	۲۸/۴
۴	۰	۱	۱۷	۴۳/۱
۵	۰/۹۲	۱	۱۷	۹/۷
۶	۰/۹۲	۱	۸/۶	۱۷/۴
۷	۰/۹۲	۱	۱۷	۹/۷
۸	۰/۹۲	۱/۸۴	۱۷	۶/۱
۹	۰/۹۲	۱	۱۷	۹/۳
۱۰	۰/۳۳	۱/۵	۱۲	۲۹/۵
۱۱	۰/۳۳	۰/۵	۱۲	۲۸/۵
۱۲	۰/۹۲	۱	۱۷	۹/۳
۱۳	۱/۵	۱/۵	۱۲	۳۳/۸
۱۴	۱/۵	۰/۵	۱۲	۲۱/۸
۱۵	۰/۹۲	۱	۱۷	۹/۳
۱۶	۰/۹۲	۰/۱۶	۱۷	۱۴/۹
۱۷	۰/۳۳	۰/۵	۲۲	۵۰
۱۸	۱/۵	۰/۵	۲۲	۱۸/۵
۱۹	۱/۵	۱/۵	۲۲	۱۳/۵
۲۰	۰/۹۲	۱	۲۵/۴	۱۵

با کمک نمودارهای سطح پاسخ سه بعدی، تاثیر پارامترهای مورد مطالعه بر عملکرد کاتالیزگر نوری TiO_2/CP در تخریب متیلن آبی بررسی شد. شکل ۸ الف، اثر متقابل بین مقدار زئولیت مصرفی و میزان پیش ماده تیتانیا در سنتز کاتالیزگر نوری و عملکرد آن در تخریب متیلن آبی را نشان می‌دهد. همچنان که در شکل می‌توان مشاهده کرد، برای حصول بالاترین راندمان تخریب به ازای حداقل مقادیر مصرفی زئولیت، میزان پیش ماده تیتانیا نیز باید حداقل مقدار ممکن در بازه انتخابی طراحی در نظر گرفته شود. این نتیجه نشان‌دهنده سهم برابر هر دو جز در سنتز نمونه و تخریب متیلن آبی با آن می‌باشد. اثر متقابل مقدار زئولیت مصرفی و مدت زمان تابش امواج فراصوت در سنتز کاتالیزگر نوری TiO_2/CP و بازده آن در تخریب متیلن آبی در شکل ۸ ب، نشان داده شده است. می‌توان مشاهده کرد با افزایش مدت زمان تابش امواج فراصوت،

جدول ۶- نتایج آنالیز واریانس بر اساس طراحی آزمایش

منبع تغییرات	مجموع مربعات	درجه آزادی	میانگین مجموع مربعات	مقدار F	مقدار p
مدل	۲۷۲۶/۴۹	۹	۳۰۲/۹۴	۲۴/۹۵	<۰/۰۰۰۱ موثر
A	۳۰۸/۷۶	۱	۳۰۸/۷۶	۲۵/۴۳	۰/۰۰۰۵
B	۱۰۰/۷۴	۱	۱۰۰/۷۴	۸/۳۰	۰/۰۱۶۴
C	۱۸/۶۰	۱	۱۸/۶۰	۱/۵۳	۰/۲۴۴۲
AB	۱۶۵/۰۷	۱	۱۶۵/۰۷	۱۳/۵۹	۰/۰۰۴۲
AC	۱۵۶/۲۹	۱	۱۵۶/۲۹	۱۲/۸۷	۰/۰۰۴۹
BC	۲۹۳/۵۵	۱	۲۹۳/۵۵	۲۴/۱۷	۰/۰۰۰۶
A ²	۱۵۸۷/۰۲	۱	۱۵۸۷/۰۲	۱۳۰/۶۹	<۰/۰۰۰۱
B ²	۳۵/۲۲	۱	۳۵/۲۲	۲/۹۰	۰/۱۱۹۴
C ²	۱۸۶/۷۴	۱	۱۸۶/۷۴	۱۵/۳۸	۰/۰۰۲۹
باقی مانده	۱۲۱/۴۴	۱۰	۱۲۱/۴۴		
عدم برازش	۱۲۱/۴۴	۵	۲۴/۲۹		غیر موثر
کل	۲۸۴۷/۹۲	۱۹			

$R^2=۰/۹۶$, PRESS=۹۵۸/۵۳

جدول ۷- داده‌های سینتیکی واکنش تخریب با نمونه TiO_2/CP_{opt}

t (min)	Ln (C ₀ /C _t)
۰	۰
۱۵	۰/۱۰۲
۳۰	۰/۱۶۱
۴۵	۰/۲۴۴
۶۰	۰/۴۳۵
۷۵	۰/۵۷۸
۹۰	۰/۶۱۷

$$\ln(C_0/C_t) = 0.0069 t$$

نزدیک به یکدیگر قرار دارند که نشان از عدم نیاز به تبدیل مدل است. در نمودار باقی مانده‌ها (ه)، نمودار خط تقریباً مستقیمی را تشکیل داده است و یک توزیع نرمال را دنبال می‌کند [۲۳، ۴].

سینتیک واکنش تخریب متیلن آبی با استفاده از TiO_2/CP_{opt}

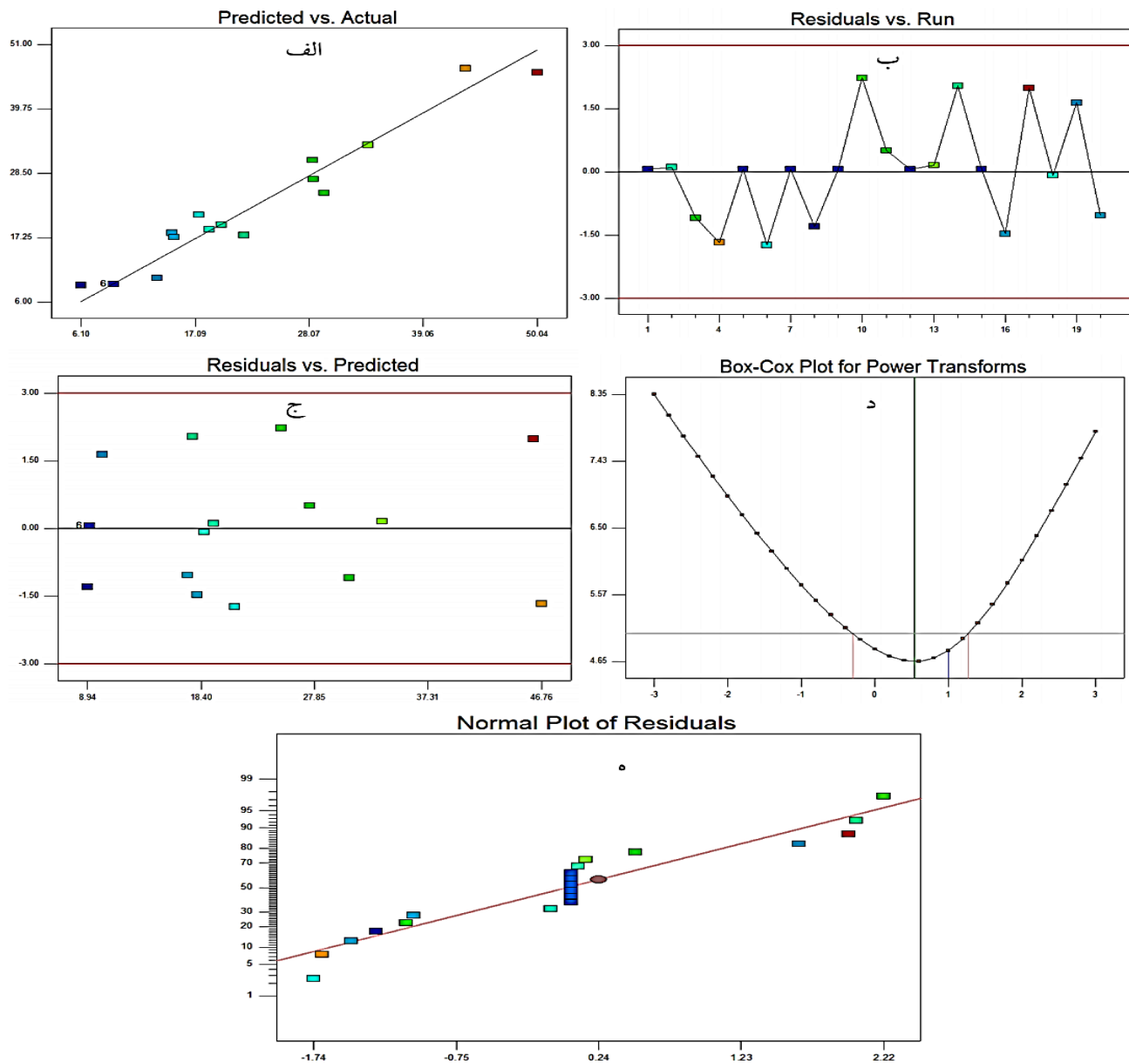
نتایج بررسی سینتیک تخریب کاتالیزگر نوری متیلن آبی با استفاده از TiO_2/CP_{opt} تحت تابش نور فرابنفش در شکل ۱۰ و جدول ۷ نشان داده شده است. با توجه به این که در این تحقیق تغییرات $\ln(C_0/C_t)$ بر حسب زمان با ضریب همبستگی خوبی از یک رابطه خطی پیروی می‌کند، لذا می‌توان نتیجه گرفت که سینتیک تخریب از مدل لانگمویر/هنشلوود شبه درجه اول پیروی می‌کند که در توافق با نتایج تحقیقات اخیر است [۴۱، ۹]. همچنین، براساس مقدار شیب معادله خط حاصل شده، ثابت سرعت ظاهری واکنش تخریب متیلن آبی در نور فرابنفش با بکارگیری نمونه مذکور برابر با 0.069 min^{-1} است. نیر و همکاران در سال ۲۰۱۷ کامپوزیت تیتانیا در فاز روتیل بر پایه کلینوپتیلولایت را سنتز و سینتیک تخریب ترفالتیک اسید تحت تابش فرابنفش را توسط آن بررسی نمودند. نتایج نشان داد سینتیک تخریب ترفالتیک اسید از مدل لانگمویر/هنشلوود شبه درجه اول تبعیت می‌کند [۳۱].

شرایط سنتز (زمان و شدت تابش امواج فراصوت، نسبت تیتانیوم به دوپنت‌ها) می‌باشد [۴۰]. همچنین، ارتباط معناداری بین پارامترهای مورد بررسی و تاثیر آنها بر پاسخ طبق معادله ۳ تعیین گردید. نتایج آنالیز واریانس داده‌ها در جدول ۶ گزارش شده است.

$$R=9.23-5.77A-2.93B-1.39C+4.92AB-4.04AC-6.43BC+11.78A^2+1.09B^2+3.12C^2 \quad (3)$$

پارامتر عدم برازش، نشان دهنده مناسب یا نامناسب بودن مدل می‌باشد. با توجه به نتایج جدول (۵)، پارامتر عدم برازش غیر موثر بوده و به عبارتی مدل مذکور به خوبی با داده‌ها برازش می‌کند. در این طراحی مقدار کمیت کفایت مدل برابر با ۱۵/۳۵ تعیین شده است. از آن جایی که این مقدار از عدد ۴ بیشتر است لذا مبین عملکرد مناسب مدل مورد بررسی می‌باشد. پارامتر R^2 ضریب همبستگی تعریف می‌شود که هر چقدر به یک نزدیک‌تر باشد، مدل ارائه شده برازش بهتری با داده‌ها داشته و جامع‌تر است [۲۳، ۴]. براساس نتایج مندرج در جدول (۵)، مدل تعیین شده در فرآیند تخریب کاتالیزگر نوری متیلن آبی از صحت خوبی برخوردار است. همچنین نمودارهای عیب‌شناسی (شکل ۹) که کفایت مدل را تایید می‌کنند مورد ارزیابی قرار گرفتند.

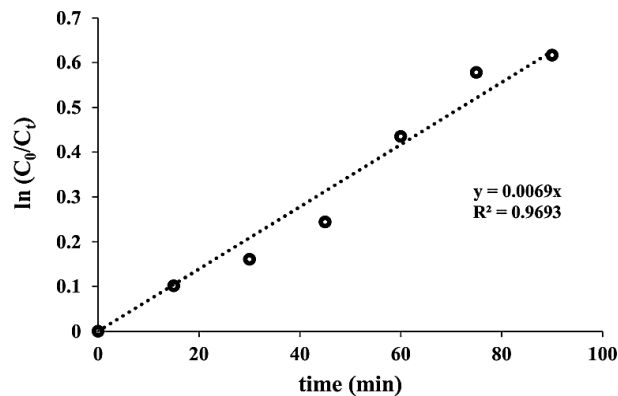
همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمودار نتایج حقیقی/پیش‌بینی شده (الف) نشان از نزدیک بودن مقادیر به دست آمده از مدل و مقادیر آزمایشگاهی با اختلافی در یک محدوده دارد. در نمودار باقی مانده/پیش‌بینی شده (ب)، داده‌های به دست آمده از نتایج آزمایشگاهی از پراکندگی خوبی برخوردار هستند. نمودار باقی مانده/آزمایش (ج) نشان داده شده از الگوی خاصی پیروی نمی‌کند که اثباتی بر صحت مدل می‌باشد. در نمودار باکس-کاکس (د) هر دو خط در محدوده و



شکل ۹- نمودارهای عیب شناسی (الف) کیفیت برازش مدل، (ب) باقی مانده/پیش بینی شده، (ج) باقی مانده/آزمایش، (د) کاکس باکس و (ه) نمودار باقی مانده

بررسی پایداری TiO_2/CP_{opt}

به منظور بررسی پایداری بهترین نمونه سنتزی، آزمایش‌های تخریب متوالی متیلن آبی با نمونه صورت گرفت. به منظور بازیافت بالاترین مقدار کاتالیزگر بعد از هر آزمون تخریب، جداسازی آن با سانتریفیوژهای متوالی انجام شد. نتایج نشان می‌دهد که راندمان تخریب کاتالیزگر نوری متیلن آبی با بکارگیری نمونه مذکور تا سه چرخه متوالی تقریباً افت محسوسی نداشته است (شکل ۱۱). به عبارتی می‌توان از پایداری و توانایی جذب بالای این نمونه در مجاورت ترکیبات حد واسط تولیدی ناشی از تخریب متیلن آبی که مکان‌های فعال سطحی نمونه را پر می‌کند اطمینان حاصل نمود.



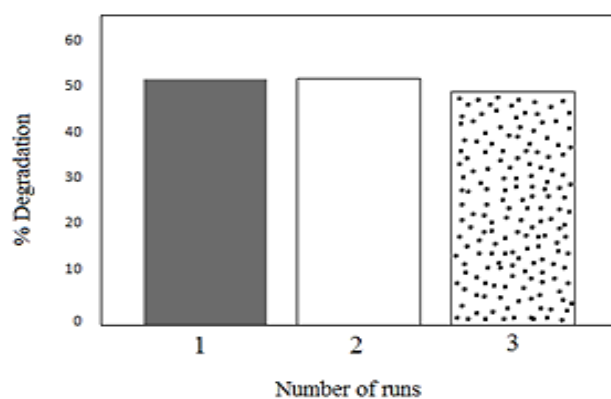
شکل ۱۰- نمودار تغییرات $\ln(C_0/C_t)$ بر حسب زمان توسط نمونه TiO_2/CP_{opt}

جدول ۸ - خلاصه‌ای از نتایج پژوهش‌های مشابه سنتز کاتالیزگر نوری TiO_2/CP و مقایسه با مطالعه حاضر

مرجع	بررسی عملکرد کاتالیزگر نوری					سنتز کاتالیزگر نوری				
	راندمان تخریب (%)	مدت زمان تابش (min)	نوع و توان لامپ (W)	کاتالیزگر نوری (g/L)	غلظت آلاینده (ppm)	آلاینده	باند گپ (eV)	اندازه ذرات (nm)	زمان مورد نیاز (h)	روش
[۴۲]	۱۸/۴۸	۱۰۰	فرابنفش ۸۰ وات	۰/۵	۲۰	رنگ CV	۲/۹۶	۲۵	۱۵	هیدروترمال
[۴۳]	۹۸	۱۲۰	فرابنفش ۶۰ وات	۰/۲	۱۰	رنگ CV	۳/۲۹	۹۵	۱۶۱	هیدروترمال
[۴۴]	۵۸	۹۵	فرابنفش ۶۰ وات	۰/۴	۶	علف کش	۲/۷۴	۷۰	۲۲	تلقیح
[۴۵]	۹۷/۴	۱۲۰	فرابنفش ۳۲ وات	۰/۰۴	۲۰	رنگ دیسپرس زرد ۲۳	گزارش نشده	<۳۰	>۵	پراکندگی حالت جامد
[۴۶]	۸۵	۱۸۰	فرابنفش ۶۰ وات	۰/۵	۱۵	رنگ CV	۲/۸۵	۸/۶۸	۱۹	سل-ژل
[۴۶]	۴۰	۱۸۰	فرابنفش ۶۰ وات	۰/۵	۱۵	رنگ CV	۲/۶۷	۹/۹	۱۷	هیدروترمال
پژوهش حاضر	۵۰	۶۰	فرابنفش ۱۲ وات	۰/۳	۳۰	رنگ MB	۳/۹	۷۶	۲/۵	سونوشیمی

مشخصه‌یابی شد. نتایج آنالیز XRD نشان‌دهنده حضور فاز فعال آناناز TiO_2/CP_{opt} تیتانیوم دی‌اکسید در نمونه سنتزی بود. در نانوکاتالیزگر نوری TiO_2/CP_{opt} متوسط اندازه بلورک ۶۴ نانومتر بدست آمد. تصویر SEM از نانوکاتالیزگر نوری، توزیع یکنواخت نانوذرات TiO_2 با میانگین اندازه ۷۶ نانومتر پراکنده شده بر سطح زئولیت کلینوپتیلولایت را نشان داد. با توجه به نتایج DRS، نانوکاتالیزگر نوری مذکور دارای لبه جذب در ناحیه فرابنفش ($E_g = 3/9 \text{ eV}$) می‌باشد. نتایج طیف FT-IR حاکی از آن بود که نانوذرات تیتانیا با مکان‌های فعال زئولیت کلینوپتیلولایت پیوند برقرار کرده است. سینتیک تخریب متیلن آبی با بکارگیری TiO_2/CP_{opt} از نظریه لانگمویر/هنشلوود شبه درجه اول (ثابت ظاهری سرعت $0/069 \text{ min}^{-1}$) با بازده ۵۰ درصدی تخریب متیلن آبی در مدت زمان ۶۰ دقیقه تابش نور فرابنفش پیروی می‌کند. نتایج آزمون پایداری با استفاده از بهترین نمونه سنتزی حاکی از پایداری مناسب آن در سه چرخه متوالی بود.

نتایج حاصل از پژوهش حاضر در جدول ۸ با تحقیقات مشابه اخیر مقایسه شده است. /ولاه و همکاران در سال ۲۰۲۰، نمونه TiO_2/CP را با استفاده از زئولیت طبیعی کلینوپتیلولایت و به روش هیدروترمال سنتز و عملکرد آن را در تخریب کاتالیزگر نوری رنگ کریستال بنفش مورد بررسی قرار دادند [۴۲]. در پژوهش دیگری از این گروه، نمونه فوق با رشد بلورهای کلینوپتیلولایت در ذرات TiO_2 سنتز شد [۴۳]. براساس نتایج گزارش شده توسط این گروه از محققین و مقایسه آنها با نتایج تحقیق حاضر می‌توان به ساخت سریع‌تر نمونه مذکور، راندمان تخریب قابل قبول با بکارگیری لامپ با توان کمتر



شکل ۱۱- آزمایش‌های متوالی تخریب کاتالیزگر نوری متیلن‌بلو با بکارگیری نمونه TiO_2/CP_{opt}

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، نانوکاتالیزگر نوری تیتانیوم دی‌اکسید بر پایه زئولیت کلینوپتیلولایت با روش سونوشیمیایی سنتز و به منظور تخریب رنگ متیلن آبی تحت امواج فرابنفش به کار گرفته شد. تأثیر مقدار زئولیت، میزان پیش ماده تیتانیا و مدت زمان تابش امواج فراصوت بر عملکرد کاتالیزگر نوری نمونه سنتزی به صورت آماری بررسی شد. مقدار زئولیت به عنوان پایه کاتالیزگر نوری برابر با ۰/۳۳ گرم، میزان پیش ماده تیتانیا برابر با ۰/۵ میلی‌گرم و مدت زمان تابش امواج فراصوت در حمام فراصوت برابر با ۲۲ دقیقه به عنوان شرایط بهینه سنتز تعیین شدند. نانوکاتالیزگر نوری تحت شرایط بهینه سنتز و به وسیله فنون XRD، FTIR، SEM و UV-Vis DRS

بهینه‌سازی فرایندی از طراحی آزمایش استفاده شده است در حالی که همانطور که از جدول آنالیز واریانس مشخص است، پارامترهای موثر بر سنتز به صورت دو به دو تاثیر متقابل داشته و نقش بهینه‌سازی مقادیر آنها در این شرایط و لزوم طراحی آزمایش مشخص تر خواهد بود.

و بعضا مصرف کمتر کاتالیزگر اشاره داشت که حائز اهمیت است. همچنین در برخی از تحقیقات، از زئولیت طبیعی کلینوپتیولایت استفاده نشده است و با رشد بلورهای زئولیت در ذرات تیتانیا موفق به سنتز کامپوزیت TiO_2/CP شده‌اند. با توجه به وفور زئولیت کلینوپتیولایت در ایران و ویژگی‌های قابل توجه، بکارگیری آن در سنتز کامپوزیت‌های کاتالیزگر نوری به عنوان پایه مفید خواهد بود. بویژه، در پژوهش حاضر با تکیه بر طراحی آزمایش، بهترین مسیر سنتز نمونه مشخص و پس از آن، عملکرد نمونه بهینه ساخته شده بررسی شده است. این در حالی است که در اکثر مطالعات، برای

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۶/۲۵ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۱۱/۰۹

مراجع

- [1] Tkaczyk A., Mitrowska K., Posyniak A., [Synthetic Organic Dyes as Contaminants of the Aquatic Environment and Their Implications for Ecosystems: A Review](#), *Sci. Total Environ.*, **717**: 137222 (2020).
- [2] Mohseni N., Haghighi M., Shabani M., [Sunlight-Activated 3D-Mesoporous-Flowerlike Cl-Br Bismuth Oxides Nanosheet Solid Solution: In situ EG-Thermal-Sonication Synthesis with Excellent Photodecomposition of Ciprofloxacin](#), *Environ. Res.*, **188**: 109810 (2020).
- [3] Mohammadzadeh M., Haghighi M., Shabani M., [Self-assembled Leaf Architecture of 3D Tremella-Like \$\(BiOCO_2\)_x\(Bi_2MoO_6\)_{1-x}\$ Solid Solution Nanophotocatalyst with Effective Photodegradation of Medication Effluent in Sun Spectrum: In-Situ Ultrasound-Induced Solvothermal Design](#), *Chem. Eng. J.*, **419**: 129516 (2021).
- [4] Asgharian M., Mehdipour Ghazi M., Khoshandam B., Keramati N., [Photocatalytic Degradation of Methylene Blue with Synthesized rGO/ZnO/Cu](#), *Chem. Phys. Lett.*, **719**: 1-7 (2019).
- [۵] حقیقی، پرهام؛ بازیاری، امین؛ علی جانی، سمیه؛ افزایش تخریب آلاینده رنگی رودامین B در آب با فوتوکاتالیست-جاذب تیتانیا-سیلیکا فلئوئوردار شده، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۱(۴): ۲۰۴-۱۹۷** (۱۴۰۱).
- [۶] حشمت پور، فلورا؛ اسماعیل زاده، علیرضا؛ عبدی خانی، مرضیه السادات؛ بررسی کارایی نانوکامپوزیت Sr-Ce-ZnO/HAp در تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده رودامین B در حضور نور مرئی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۱(۳): ۸۵-۹۶** (۱۴۰۱).
- [۷] بازیاری، امین؛ فتحی، مصطفی؛ دهقانی، محمدرضا؛ تأثیر روش سنتز و حضور اکسید فلزات به عنوان ارتقاءدهنده جهت بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیا-سیلیکا در تخریب آلاینده رنگی، *نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران*، **۴۰(۴): ۱۲۸-۱۳۱** (۱۴۰۰).
- [8] Jozv Khatibzdeh B., Keramati N., Mehdipour Ghazi M., [Magnetically Separable \$CoFe_2O_4/CuO\$ Photocatalyst for Degradation of Methylene Blue under Visible Light](#), *J. App. Chem.*, **15**: 21-28 (2021).

- [9] Hossein Zadeh M., Keramati N., Mehdipour Ghazi M., [Ultrasonic-Assisted Synthesis of New Photocatalyst Based on Fe-Benzentricarboxylic \(Fe-BTC\) Metal Organic Framework: Characterization and Photocatalytic Properties](#), *J. Iran Chem. Soc.*, **16** 401-409 (2019).
- [10] Sharifi Pajaie S.H., Archin S., Asadpour Gh., [Optimization of Process Parameters by Response Surface Methodology for Methylene Blue Removal Using Cellulose Dusts](#), *Civ. Eng. J.*, **4(3)**: 620 (2018).
- [11] Mahadik M.A., An G.W., David S., Choi S.H., Cho M., Jang J.S., [Fabrication of A/R-TiO₂ Composite for Enhanced Photoelectrochemical Performance: Solar Hydrogen Generation and Dye Degradation](#), *Appl. Surf. Sci.*, **426**: 833-843 (2017).
- [12] Saadati F., Keramati N., Mehdipour Ghazi M., [Influence of Parameters on the Photocatalytic Degradation of Tetracycline in Wastewater: A Review](#), *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **46**: 757-782 (2016).
- [13] Abbasi E., Haghghi M., Shokrani R., Shabani M., [Copper Plasmon-Induced Cu-Doped ZnO-CuO Double-Nanoheterojunction: In-Situ Combustion Synthesis and Photo-Decontamination of Textile Effluents](#), *Mater. Res. Bulletin*, **129**: 110880 (2020).
- [14] Shirzad Taghanaki N., Keramati N., Mehdipour Ghazi M., [Photocatalytic Degradation of Ethylbenzene by Nano Photocatalyst in Aerogel form Based on Titania](#), *Iran J. Chem. Chem. Eng.*, **40(2)**: 525-537 (2021).
- [۱۵] شیرزاد طاقانکی، ندا؛ کرامتی، نرجس؛ بررسی روش‌های سنتز نانوفوتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم بر پایه سیلیکا بفرم آتروژل و میزان کارایی آن در فرایند تخریب فوتوکاتالیستی، فصلنامه دنیای نانو، ۴۴: ۴۵-۵۱ (۱۳۹۵).
- [۱۶] فاطمی پیام، نیلوفر؛ کرامتی، نرجس؛ بررسی روش‌ها و عوامل موثر در بهبود عملکرد فوتوکاتالیستی تیتانیا بر پایه مزومتخلخل سیلیسی، نشریه مهندسی شیمی ایران، ۱۱۷(۹۹): ۸۷-۷۴ (۱۳۹۷).
- [17] Akpan U.G., Hameed B.H., [Parameters Affecting the Photocatalytic Degradation of Dyes Using TiO₂-Based Photocatalysts: A Review](#), *J. Hazard. Mater.*, **170**: 520-529 (2009).
- [18] Nur A.S.M., Sultana M., Mondal A., Islam S., Robel F.N., Islam A., Sumi M.S.A., [A Review on the Development of Elemental and Codoped TiO₂ Photocatalysts for Enhanced Dye Degradation Under UV-vis Irradiation](#), *J. Water Process Eng.*, **47**: 102728 (2022).
- [19] Zeebaree A.Y.Sh., Zeebaree S.Y.Sh., Rashid R.F., Haji Zebari O.I., Sadiq Albarwry A.J., Fathi Ali A., Sharaf Zebari A.Y., [Sustainable Engineering of Plant-Synthesized TiO₂ Nanocatalysts: Diagnosis, Properties and Their Photocatalytic Performance in Removing of Methylene Blue Dye From Effluent. A Review](#), *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, **5**: 100312 (2022).
- [20] Saadati F., Keramati N., Mehdipour Ghazi M., [Synthesis of Nanocomposite Based on Semnan Natural zeolite for Photocatalytic Degradation of Tetracycline Under Visible Light](#), *Adv. Environ. Technol.*, **2**: 63-70 (2016).
- [21] Jiang C., Lee K.Y., Parlett C.M.A., Bayazit M.K., Lau C.C., Ruan Q., Moniz S.J.A., Lee A. F., Tang J., [Size-Controlled TiO₂ Nanoparticles on Porous Hosts for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production](#), *Appl. Catal., A: Gen.*, **521**: 133-139 (2016).

- [22] Shen S., Guo L., [Hydrothermal Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Performances of Cr Incorporated, and Cr and Ti Co-Incorporated MCM-41 as Visible Light Photocatalysts for Water Splitting](#), *Catal. Today*, **129**: 414-420 (2007).
- [23] Saadati F., Keramati N., Mehdipour Ghazi M., [Optimization of Photocatalytic Degradation of Tetracycline using Titania Based on Natural Zeolite by Response Surface Approach](#), *J. Water Chem. Technol.*, **42**(1) 30-35 (2020).
- [24] Khodadoust S., Sheini A., Armand N., [Photocatalytic Degradation of Monoethanolamine in Wastewater Using Nanosized TiO₂ Loaded on Clinoptilolite](#), *Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **92**: 91-95 (2012).
- [25] Najafabadi A.T., Taghipour F., [Cobalt Precursor Role in the Photocatalytic Activity of the Zeolite-Supported TiO₂-Based Photocatalysts Under Visible Light: A Promising Tool Toward Zeolite-Based Core-Shell Photocatalysis](#), *J. Photochem. Photobiol. A.*, **248**: 1-7 (2012).
- [26] Kanakaraju D., Kockler J., Motti C.A., Glass B.D., Oelgemöller M., [Titanium Dioxide/Zeolite Integrated Photocatalytic Adsorbents for the Degradation of Amoxicillin](#), *Appl. Catal. B.*, **166**: 45-55 (2015).
- [27] Anil P., Reddy P.A.K., Srinivas B., Durgakumari V., Subrahmanyam M., [Solar Photocatalytic Degradation of the Herbicide Isoproturon on a Bi-TiO₂/Zeolite Photocatalyst](#), *Toxicol. Environ. Chem.*, **94**: 512-524 (2012).
- [28] Mohamed R.M., Mkhallid I.A., Abdel Salam M., Barakat M.A., [Zeolite Y from rice Husk Ash Encapsulated with Ag-TiO₂: Characterization and Applications for Photocatalytic Degradation Catalysts](#), *Desalination Water Treat.*, **51**: 7561-7569 (2013).
- [29] Zhang W., Xiao X., Zheng L., Wan C., [Fabrication of TiO₂/MoS₂@Zeolite Photocatalyst and its Photocatalytic Activity for Degradation of Methyl Orange Under Visible Light](#), *Appl. Surf. Sci.*, **358**: 468-478 (2015).
- [30] Nagarjuna R., Challagulla S., Alla N., Ganesan R., Roy S., [Synthesis and Characterization of Reduced-Graphene Oxide/TiO₂/Zeolite-4A: A Bifunctional Nanocomposite for Abatement of Methylene Blue](#), *Mater. Des.*, **86**: 621-626 (2015).
- [31] Yener H.B., Yılmaz M., Deliismail Ö., Özkan S.F., [Clinoptilolite Supported Rutile TiO₂ COMPOSITES: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, and Photocatalytic Activity on the Degradation of Terephthalic Acid](#), *Sep. Purif. Technol.*, **173**: 17-26 (2017).
- [32] Us Saqib N., Adnan R., Shah I., [Zeolite Supported TiO₂ with Enhanced Degradation Efficiency for Organic dye Under Household Compact Fluorescent Light](#), *Mater. Res. Express*, **6**: 095506 (2019).
- [33] Rahmani F., Haghighi M., [Sono-Dispersion of Cr over Nanostructured LaAPSO-34 Used in CO₂ Assisted Dehydrogenation of Ethane: Effects of Si/Al Ratio and La Incorporation](#), *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **27**: 1684-1701 (2015).

- [34] Niyatia A., Haghghi M., Shabani M., Solar-Assisted Photocatalytic Elimination of Azo dye Effluent Using Plasmonic AgCl Anchored flower-like Bi₄O₅I₂ as Staggered Nano-Sized Photocatalyst Designed Via Sono-Precipitation Method, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **115**: 144-159 (2020).
- [35] Rahmani F., Haghghi M., Mahboob S., CO₂-Enhanced Dehydrogenation of Ethane over Sonochemically Synthesized Cr/Clinoptilolite-ZrO₂ Nanocatalyst: Effects of Ultrasound Irradiation and ZrO₂ Loading on Catalytic Activity and Stability, *Ultrason. Sonochem.*, **33**: 150-163 (2016).
- [36] Xu H., Zeiger B.W., Suslick K.S., Sonochemical Synthesis of Nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.*, **42**: 2555-2567 (2013).
- [37] Boyjoo Y., Ang M., Pareek V., Photocatalytic Treatment of Shower Water Using a Pilot Scale Reactor, *Int. J. Photoenergy*, 1-7 (2012).
- [38] Hatam Zadeh S., Keramati N., Mehdipour Ghazi M., Synthesis and Characterization of Ag-ZnO@Clinoptilolite for Photocatalytic Degradation of Tetracycline, *J. Appl. Res. Water Wastewater*, **12**: 138-143 (2019).
- [39] Mahalingam T., Selvakumar C., Ranjith Kumar E., Venkatachalam T., Structural, Optical, Morphological and Thermal Properties of TiO₂-Al and TiO₂-Al₂O₃ Composite Powders by Ball Milling, *Physics Letters A*, **381**: 1815-1819 (2017).
- [40] Rahmani F., Haghghi M., Vafaeian Y., Estifae P., Hydrogen Production Via CO₂ Reforming of Methane over ZrO₂-Doped Ni/ZSM-5 Nanostructured Catalyst Prepared by Ultrasound Assisted Sequential Impregnation Method, *J. Power Sources*, **272**: 816-827 (2014).
- [41] Deshmukh S. P., Kale D.P., Kar Sh., Shirsath S.R., Bhanvase B.A., Saharan V.K., Sonawane Sh. H., Ultrasound Assisted Preparation of rGO/TiO₂ Nanocomposite for Effective Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Under Sunlight, *Nano-Struct. Nano-Objects*, **21**: 100407 (2020).
- [42] Ullah R., Liu Ch., Panezai H., Gul A., Sun J., Wu X., Controlled Crystal Phase and Particle Size of Loaded-TiO₂ Using Clinoptilolite as Support Via Hydrothermal Method for Degradation of Crystal Violet Dye in Aqueous Solution, *Arab. J. Chem.*, **13**(2): 4092-410 (2020).
- [43] Ullah R., Sun J., Gul A., Bai Sh., One-Step Hydrothermal Synthesis of TiO₂-Supported Clinoptilolite: An Integrated Photocatalytic Adsorbent for Removal of Crystal Violet dye from Aqueous Media, *J. Environ. Chem. Eng.*, **8**(4): 103852 (2020).
- [44] Mehrabadi Z., Faghiehian H., Elimination of Highly Consumed Herbicide; 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid from Aqueous Solution by TiO₂ Impregnated Clinoptilolite, Study of Degradation Pathway, *Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, **204**: 248-259 (2018).
- [45] Nikazar M., Gholivand K., Mahanpoor K., Using TiO₂ Supported on CLINOPTILOLITE as a Catalyst for Photocatalytic Degradation of Azo Dye Disperse Yellow 23 in Water, *Kinet. Catal.*, **48**: 214-220 (2007).
- [46] Ullah R., Sun J., Gul A., Munir T., Wu X., Evaluations of Physico-Chemical Properties of TiO₂/Clinoptilolite Synthesized via Three Methods on Photocatalytic Degradation of Crystal Violet, *Chin. J. Chem. Eng.*, **33**: 181-189 (2021).