

حذف عامل رنگزا از پساب به کمک فوتوکاتالیزور آناتاز تثبیت شده بر پایه متاکائولن

پریا کاظمی^۱، شیوا سالم^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹-۵۷۱۵۵

۲- دانشیار، دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی ارومیه، ارومیه، ایران، صندوق پستی: ۴۱۹-۵۷۱۵۵

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۸/۲۸ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۴/۵ در دسترس به صورت الکترونیکی از: ۱۳۹۷/۱۱/۲۸

چکیده

استفاده از فرآیندهای فوتوکاتالیزوری یکی از بهترین روش‌های حذف آلاینده‌های آلی از پساب‌های صنعتی است. از دیدگاه مهندسی، جداسازی کاتالیزور پودری از پساب تصفیه شده، اهمیت ویژه‌ای دارد. در مقاله حاضر، به منظور رفع مشکل جداسازی و استفاده مجدد از فوتوکاتالیزور، از روش سل-ژل برای ایجاد پوشش سطحی دی‌اکسید تیتانیم بر پایه‌های متاکائولن شکل داده شده به روش اکستروژن، استفاده شده و عملکرد بستر در حذف متیلن آبی، تحت تابش نور خورشید، توسط روش طیف‌سنجی فرابنفش- مرئی مورد بررسی قرار گرفته است. به منظور مقایسه نحوه ایجاد پوشش دی‌اکسید تیتانیم بر پایه‌ها، دو نوع اتصال پلیمری مطالعه شده و همچنین بازدهی و سینتیک فرآیند فوتوکاتالیزوری پایه‌ها با پودر سنتز شده دی‌اکسید تیتانیم مورد مقایسه قرار گرفته است. از روش‌های مختلف شامل پراش پرتو ایکس و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی برای مشخصه‌یابی نگهدارنده قبل و بعد از انجام عملیات پوشش‌دهی استفاده شده است. نتایج حاصل نشان دهنده امکان اتصال مناسب دی‌اکسید تیتانیم بر پایه متاکائولن با استفاده از روش سل-ژل بوده و پلیمر ۳-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان در مقایسه با اسید متاکریلیک در آرایش و جایگیری مناسب آناتاز بر روی پایه متاکائولن عملکرد مطلوب‌تری را از خود نشان داده است به طوری که حدود ۶۵٪ از متیلن آبی در مدت ۶۰ دقیقه با استفاده از این نمونه، تخریب شده است. واژه‌های کلیدی: فوتوکاتالیزور، پایه متاکائولن، سل-ژل، نگهدارنده، تخریب، متیلن آبی.

Dye Degradation by Anatase Coated on Meta-kaolin Support

P. Kazemi, Sh. Salem*

Faculty of Chemical Engineering, Urmia University of Technology, P.O. Box: 57155-419, Urmia, Iran

Received: 19-11-2017

Accepted: 26-06-2018

Available online: 17-02-2019

Abstract

Photocatalytic process is one of the best methods for degradation of organic pollutants from wastewater. The separation of photocatalyst from the treated wastewater is of great importance from engineering point of view. In this article, the anatase synthesized by sol-gel method was coated on meta-kaolin support through the polymeric binders. The photocatalytic activity of fabricated packed beds was evaluated by degradation of wastewater contaminated by methylene blue under solar irradiation using UV-Vis spectroscopy. Two polymeric binders employed to coat titanium dioxide on extruded ceramic supports. Moreover, the dye degradation kinetics in the presence of packed beds and anatase powder were studied to understand the role of support on wastewater treatment. The structure of support was identified by XRD and FESEM before and after photocatalyst coating. The obtained results showed that the 3-(Aminopropyl) triethoxysilane is favorable to be applied as a binder in comparison to methacrylic acid. Approximately, 65% of methylene blue is degraded during 60 minutes. *J. Color Sci. Tech.* 12(2019), 281-292©. Institute for Color Science and Technology.

Keywords: Photocatalyst, Meta-kaolin support, Sol-gel, Binder, Degradation, Methylene blue.

۱- مقدمه

می‌کنند. هرچند استفاده از پودر TiO_2 به دلیل ایجاد سطح ویژه بیشتر، بازده حذف را بالا می‌برد اما نیاز به جداسازی پودر در مراحل بعدی، از جمله مشکلات این روش است [۲۰-۱۷].

از سال ۱۹۹۳ پیشنهاد ثابت نگه داشتن کاتالیزور بر روی یک پایه مطرح شده است که به دنبال آن مرحله جداسازی کاتالیزور از محصول نهایی حذف می‌شود [۲۱]. معمولاً برای تثبیت TiO_2 از موادی مانند: الیاف شیشه‌ای [۲۳، ۲۲]، سیلیکای متخلخل [۲۴]، سیلیکاژل [۲۵]، نانوذرات سیلیکای بی‌شکل [۲۶]، ذرات کربن [۲۸]، [۲۷]، زئولیت‌ها [۲۹] استفاده می‌شود. عموماً امکان استفاده از این نگهدارنده‌ها به صورت بستر ثابت وجود نداشته و به دلیل شکننده بودن، مقاومت سایشی ضعیف و تخلخل نامناسب، اغلب پوشش‌دهی فوتوکاتالیزور بر روی این مواد به صورت پوشش فیلمی انجام می‌شود. پوشش‌های فیلمی در مقایسه با بسترهای پر شده، سطح ویژه کمتری داشته و امکان دستیابی به بازده بالا تخریب توسط این بسترها به راحتی امکان‌پذیر نیست. همچنین تعویض و احیاء این بسترها به سهولت میسر نمی‌شود.

به منظور تثبیت TiO_2 بر روی نگهدارنده، روش‌های گوناگونی مانند: رسوب‌گذاری بخار شیمیایی^۳ [۳۰]، رسوب‌گذاری بخار فیزیکی^۴ [۳۱]، سل-ژل^۵ [۳۲]، غوطه‌وری^۶ [۳۳]، رسوب‌گذاری الکتروفوریک^۷ [۳۴] و رسوب‌گذاری افشانش حرارتی^۸ [۳۵] به کار برده می‌شود. از میان روش‌های نامبرده، فرآیند سل-ژل به علت سهولت عملیات پوشش‌دهی، عدم نیاز به تجهیزات خاص و هزینه‌های کم عملیاتی مورد توجه قرار گرفته است [۳۶].

متاکائولن^۹ از جمله مواد معدنی ارزان‌قیمتی است که به طور گسترده در صنایع سیمان، بتن، چینی و سرامیک به کار می‌رود. قابلیت بالای این ماده در شکل‌پذیری مناسب، امکان ساخت پایه‌ها در اشکال دلخواه را توسط فرآیند اکستروژن فراهم می‌نماید. از طرف دیگر متاکائولن به دلیل داشتن ساختار متخلخل و مقاومت مناسب در برابر تنش‌های مکانیکی و حرارتی به عنوان گزینه مناسب جهت استفاده در نگهدارنده مطرح بوده و می‌تواند در ساخت بسترهای پر شده به کار رود. با این حال تاکنون تحقیقی در زمینه استفاده از پایه‌های متاکائولنی به عنوان نگهدارنده در عملیات فوتوکاتالیزوری انجام نشده و در این مقاله برای اولین بار امکان پوشش‌دهی دی‌اکسید تیتانیوم بر روی پایه‌های میله‌ای شکل متاکائولن فراهم شده است. همچنین به منظور مقایسه عملکرد فوتوکاتالیزور تثبیت

در سال‌های اخیر مطالعات در حوزه محیط‌زیست به دلیل آلودگی‌های ناشی از صنایع مختلف، گسترش چشمگیری یافته است. طبق آمار منتشر شده توسط بانک جهانی، حدود ۲۰٪ از آلودگی‌های ایجاد شده به صنعت نساجی اختصاص دارد به طوری که می‌توان گفت این صنعت با تولید بیش از ۳۶۰۰ نوع رنگ، منبع اولیه انتشار مواد رنگزای مصنوعی به محیط‌زیست است [۲، ۱]. این ترکیبات به علت سمی بودن و داشتن ماهیت سرطان‌زا، تهدید بزرگی برای محیط‌زیست به شمار می‌روند. مواد رنگزا از نفوذ نور به داخل آب جلوگیری کرده و در فرآیند فتوسنتز اختلال ایجاد می‌کنند [۳]. آلاینده‌های رنگزا به دو گروه کاتیونی و آنیونی تقسیم‌بندی می‌شوند. متیلن آبی از جمله مواد رنگزای کاتیونی است که به طور قابل توجهی در صنایع نساجی جهت رنگرزی پارچه‌های پشمی، کتان و ابریشمی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۴]. تجزیه این مواد به فرآورده‌های غیرسمی به دلیل داشتن ساختار کمپلکس حلقوی، امری دشوار است [۵]. روش‌های رسوب‌گذاری، جذب توسط کربن فعال، تخریب زیستی، لخته‌سازی، اسمز معکوس، اولترا فیلتراسیون، اکسایش شیمیایی و غیره از جمله روش‌های متداول رنگ‌زدایی از پسماندهای صنعت نساجی به شمار می‌روند. با این حال روش‌های مذکور ضمن نیاز به سرمایه اولیه بالا و هزینه‌های مربوط به فرآیند ته‌نشین‌سازی و نگهداری، لجن و پسماند زیادی تولید می‌کنند و قابلیت چندان در معدنی‌سازی بسیاری از ترکیبات آلی مقاوم موجود در پساب‌ها از خود نشان نمی‌دهند. این آلاینده‌های آلی، حتی در مقادیر بسیار اندک برای موجودات آبی به شدت سمی بوده و در طولانی‌مدت سلامتی انسان‌ها و حیوانات را به خطر می‌اندازند [۱۰-۶]. به همین منظور در سال‌های اخیر استفاده از روش‌هایی که تحت عنوان فرآیندهای اکسایش پیشرفته^۱ (AOPs) شناخته شده‌اند، مورد توجه قرار گرفته است. این فرآیندها که در دما و فشار محیط قابلیت اجرا دارند، با تولید رادیکال‌های هیدروکسیل (گونه‌های بسیار واکنش‌پذیر)، موجب درهم شکستن ساختار شیمیایی مولکول‌های آلی می‌شوند [۱۱].

در میان فرآیندهای AOPs، استفاده از فرآیندهای فوتوکاتالیزوری و به ویژه استفاده از فوتوکاتالیزور دی‌اکسید تیتانیوم^۲ (TiO_2) به منظور تخریب مواد رنگزای آلی، روش موفقی بوده است [۱۳، ۱۲].

TiO_2 به دلیل غیر سمی بودن، داشتن گاف انرژی مناسب، پایداری شیمیایی و قیمت نسبتاً ارزان به عنوان رایج‌ترین فوتوکاتالیزور شناخته می‌شود [۱۶-۱۴]. اغلب این ماده را به دو صورت پودر یا تثبیت شده بر روی انواع نگهدارنده‌های بی‌اثر استفاده

1- Advanced oxidation processes

2- Titanium dioxide

3- Chemical vapor deposition

4- Physical vapor deposition

5- Sol-gel

6- Dip coating

7- Electrophoretic deposition

8- Thermal spray

9- Metakaolin

تهیه پایه سرامیکی مقاوم، دمای کوره از 600°C تا 800°C با سرعت $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ افزایش داده شد و پایه‌ها به مدت یک ساعت در دمای 800°C تکلیس شده و نهایتاً نمونه‌ها به صورت طبیعی تا دمای اتاق خنک و سپس جهت پوشش‌دهی آماده شدند. لازم به ذکر است که اتمسفر کوره در شرایط تهیه پایه هوا بوده است.

۲-۳- سنتز فوتوکاتالیزور و تثبیت آن بر روی پایه سرامیکی

به منظور پوشش‌دهی فوتوکاتالیزور با استفاده از روش پلیمریزاسیون سل-ژل، ابتدا مقدار 1.6 ml متاکریلیک اسید (MAA) به صورت قطره قطره به ظرف حاوی 2 ml تیتانیم تترا ایزوپروپوکسید (TTIP) اضافه و با هم‌زن مغناطیسی هم زده شد تا مخلوط زرد رنگ دی متیل اکریلات دی ایزوپروپوکسید تیتانیم حاصل شود. سپس 2% درصد وزنی (نسبت به MAA) از بنزوئیل پراکسید (BPO) (آغازگر پلیمریزاسیون) حل شده در $100\ \mu\text{l}$ استن به محلول دی متیل اکریلات دی ایزوپروپوکسید تیتانیم، تحت هم‌زدن، اضافه شد تا پیش‌ماده پلیمری تهیه شود. برای تهیه پودر TiO_2 مخلوط حاصل به مدت یک ساعت در دمای 110°C خشک شد. سپس نمونه به مدت چهار ساعت در دمای 450°C کلسینه شد. به منظور تهیه فوتوکاتالیزورهای تثبیت شده، 2 گرم از پایه‌های متاکائولن پیش از خشک کردن و کلسیناسیون به محلول مذکور افزوده شد. سپس برای دستیابی به آرایش مطلوب فوتوکاتالیزور و عملکرد بالاتر پایه‌های پوشش داده شده از 3 -آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APS) استفاده شد [۳۷، ۳۸]. در شکل ۱ شمایی از مراحل سنتز TM-APS و در شکل ۲ نیز تصویر پایه‌های سرامیکی به دست آمده، ارائه شده است.

شده با پودر دی‌اکسید تیتانیم، میزان تخریب متیلن آبی تحت تابش نور خورشید، در فصل تابستان، در بازه زمانی ۱۰ تا ۶۰ دقیقه، مورد مطالعه قرار گرفته است.

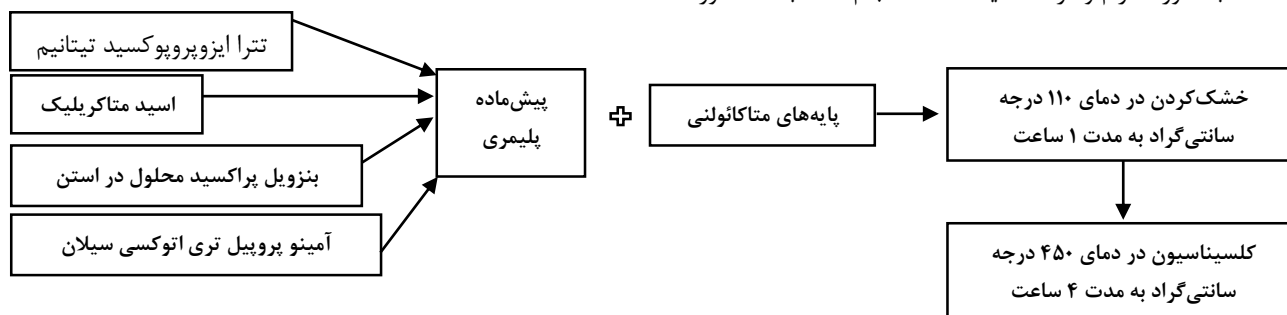
۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

پیش‌ماده‌های مورد استفاده در سنتز فوتوکاتالیزور پودری شکل و تثبیت شده دی‌اکسید تیتانیم - متاکائولن (TM) با خلوص بیش از 97% از شرکت مرک و سیگما آلدریج تهیه شد.

۲-۲- روش کار

برای تهیه پایه، کائولن انتخاب شده ابتدا با 35% آب مقطر مرطوب شده و به منظور ایجاد استحکام اولیه، 5% کربوکسی متیل سلولوز در آب مقطر در دمای 80°C حل و سپس به رس اضافه شد. ماده مرطوب اولیه به مدت 24 ساعت در یک کیسه نایلونی به منظور یکنواخت‌سازی نگهداری شد. بعد از عمل‌آوری، رس مرطوب به دستگاه اکسترودر حلزونی منتقل و به صورت رشته‌هایی با قطر 3 میلی‌متر شکل داده شد. محصول خام خروجی از فرآیند اکستروژن به مدت 24 ساعت در یک خشک‌کن آزمایشگاهی در دمای 90°C خشک شد و سپس به صورت پایه‌هایی با ابعاد 10 میلی‌متر برش داده شد. پایه‌های خشک شده ابتدا به کمک کوره الکتریکی آزمایشگاهی با سرعت $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ درجه بر دقیقه تا دمای 500°C حرارت داده شد. سرعت حرارت‌دهی در محدوده دمایی 500 تا 600°C به صورت آرام و در مدت یک ساعت انجام شد. به منظور



شکل ۱: شمایی مراحل سنتز TM-APS.



شکل ۲: نمایی از فوتوکاتالیزور تثبیت شده TM-APS (متوسط قطر و ارتفاع هر کدام به ترتیب: 3 و 10 mm).

همچنین به منظور بررسی میزان معدنی سازی محلول رنگی MB با استفاده از نمونه تثبیت شده با بازده فوتوکاتالیزوری بالاتر (نمونه TM-APS)، از دستگاه سنجش میزان کربن آلی (Model TOC-L, Shimadzu, Japan) استفاده شده است. غلظت کربن آلی (TC) در محلول متیلن آبی (غلظت اولیه: 3 mg l^{-1}) به وسیله احتراق اکسایش کاتالیزوری (با استفاده از کاتالیزور پلاتین) در دمای 680°C به دست آمده است. در اثر احتراق، مقدار گاز دی اکسید کربن تولید شده، توسط آنالیزور گاز (NDIR) تعیین شده است. سپس به منظور اندازه گیری غلظت کربن غیر آلی (IC)، MB با محلول HCl اسیدی شده و مقدار گاز دی اکسید کربن به وجود آمده از این محلول توسط آنالیزور NDIR مشخص شده است. شاخص معدنی سازی (TOC) محلول رنگی با استفاده از رابطه ۲ محاسبه شده است [۴۰]:

$$\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC} \quad (2)$$

۳- بحث و نتایج

۳-۱- ترکیب شیمیایی - معدنی و رفتار حرارتی کاتولن انتخابی
با توجه به نتایج حاصل از انجام آنالیز شیمیایی کاتولن انتخابی که در جدول ۱ ارائه شده است، مشاهده می شود که کاتولن مورد استفاده دارای مقدار بالایی سیلیس بوده و فاز آلومینا نیز به مقدار قابل توجهی در آن دیده می شود. وجود سیلیس به مقدار بیش از ۴۶٪ بیانگر این واقعیت است که فاز دیگری به غیر از کائولینیت در رس انتخابی وجود دارد. مقدار آلومینیم نیز از مقدار تئوری آن در کائولینیت (۳۹٫۵٪ وزنی) کمتر بوده و این امر نشان دهنده وجود فاز دیگری است که غنی از سیلیس می باشد. در بین سایر عناصر موجود در رس پتاسیم بیش از سایر عناصر است که می تواند ناشی از رس های سه لایه ای و یا میکا باشد. باید توجه شود سایر اکسیدهای موجود کمتر از یک درصد بوده و به صورت ناخالصی در سیستم وجود دارند. حضور آهن و تیتانیم بر رنگ رس موثر است. برای تحلیل دقیق فازهای معدنی لازم است تفسیر دقیقی بر روی پراش XRD انجام شود.

- 1- X-ray fluorescence
- 2- X-ray diffraction
- 3- Thermogravimetric-differential thermal analysis
- 4- Field emission scanning electron microscopy

جدول ۱: آنالیز شیمیایی کاتولن انتخابی.

نام ماده	اکسید سیلیسیم	اکسید آلومینیم	اکسید آهن (II)	اکسید تیتانیم	اکسید کلسیم	اکسید منیزیم	اکسید پتاسیم	اکسید سدیم	افت وزنی
درصد موجود در پایه	۵۸٫۵	۲۸٫۷	۰٫۳۵	۰٫۲۵	۰٫۵۰	۰٫۱۵	۴٫۵	۰٫۳	۶٫۰

۲-۴- مشخصه یابی نمونه ها

از روش فلورسانس پرتو ایکس^۱ (XRF Model S4 Explorer, Bruker, Karlsruhe, Germany) برای شناسایی ترکیب شیمیایی کاتولن انتخابی و پراش پرتو ایکس^۲ (XRD Model D8-Advance, Bruker, Karlsruhe, Germany) برای تشخیص نوع مینرال های موجود در کاتولن و پایه پوشش داده شده، کمک گرفته شد. آزمون های توزین حرارتی- حرارت تفاضلی^۳ (TG-DTA Model SII, Perkin Elmer, California, USA) برای بررسی تغییرات وزنی و حرارتی در فرآیند تهیه پایه متاکاتولن انجام گرفته اند. به منظور بررسی ریزساختار پایه متاکاتولن قبل و پس از پوشش دهی، از آزمون میکروسکوپ الکترون روبشی نشر میدانی^۴ (FESEM Model TESCAN, MIRA III, Czech Republic) استفاده شده است.

۲-۵- ارزیابی عملکرد فوتوکاتالیزوری و معدنی سازی

عملکرد فوتوکاتالیزوری نمونه سنتزی TM و TM-APS به منظور تخریب آلاینده ماده رنگزای MB مورد بررسی قرار گرفته است. بدین ترتیب دو پایه متاکاتولن پوشش داده شده با دی اکسید تیتانیم (معادل ۱۲ mg پودر) به بشر حاوی ۲۵ ml محلول MB (با غلظت 3 mg l^{-1}) اضافه و تحت هم زدن مغناطیسی قرار داده شده است. مخلوط حاصل به منظور رسیدن به تعادل جذب- دفع به مدت ۲۰ دقیقه در تاریکی و سپس در فواصل زمانی ۲۰ دقیقه، تحت تابش نور خورشید قرار داده شده است. آزمایش های رنگ زدایی در تیر ماه به منظور بهره بردن از حداکثر تابش دریافتی از خورشید و در دمای محیط انجام شده است. پیک های جذب MB در بازه های زمانی مذکور، با استفاده از دستگاه طیف سنج فرابنفش- مرئی (UV-vis spectrophotometer, T80, PG, Ltd., UK) ثبت شده است. از پیک جذب MB در ۶۶۵ nm برای محاسبه بازده تخریب استفاده شده (رابطه ۱) [۳۹] و سپس نتایج به دست آمده با اطلاعات حاصل از تخریب فوتوکاتالیزوری پودر TiO_2 سنتز شده، مقایسه شده است.

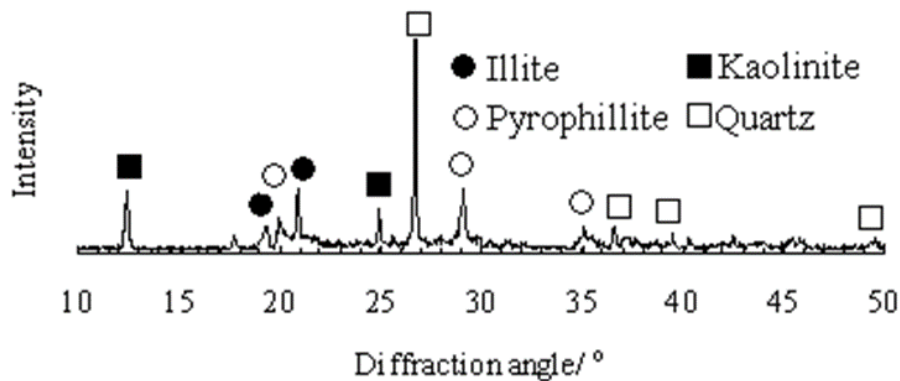
$$\text{بازده تخریب متیلن آبی} = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

در رابطه بالا، A_0 و A به ترتیب مقدار جذب اولیه محلول MB و جذب محلول در زمان t می باشند.

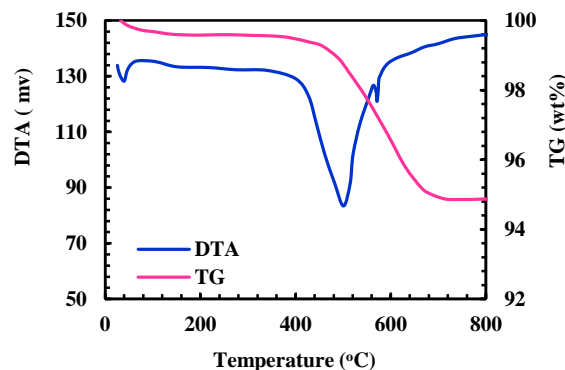
گرماگیر مشاهده شده در فاصله دمایی ۷۰ تا ۱۰۰ °C مربوط به خروج آب جذب شده توسط رس بوده که کاهش وزنی به اندازه ۰.۵٪ را نشان می‌دهد. تغییر عمده‌ای در منحنی‌های مذکور تا دمای ۴۰۰ °C دیده نمی‌شود. پیک گرماگیر شدیدی که در نزدیک دمای ۴۵۰ °C قابل مشاهده است مربوط به خروج آب بلوری بوده و کاهش وزنی به اندازه ۴.۵٪ در آن دیده می‌شود. کاهش وزن تا دمای ۶۵۰ °C ادامه یافته و وزن نمونه به مقدار ثابتی می‌رسد. باید توجه شود که واکنش گرماگیر دیگری در دمای ۵۷۳ °C دیده می‌شود که مربوط به استحاله‌های فازی کوارتز و تبدیل فاز α به β است که همراه با تغییرات حجمی می‌باشد. این تغییر ناگهانی در دما می‌تواند موجب شکست نمونه شکل داده شده شود و لازم است تغییرات دمایی در بین ۵۰۰ تا ۶۰۰ °C به آرامی صورت گیرد. در هر حال تبدیل کائولینیت به متاکائولن در محدوده ۴۰۰ تا ۶۵۰ °C درجه رخ می‌دهد و فاز متاکائولن تا دمای ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد تشکیل می‌شود اما به منظور ایجاد استحکام کافی لازم است دمای تکلیس تا ۸۰۰ °C افزایش یابد.

شکل ۳ الگوی XRD کائولن مورد استفاده در تهیه پایه را نشان می‌دهد. به وضوح دیده می‌شود که فازهای کائولینیت (کارت JCPDS به شماره: ۱۶۴-۱۴) و پیروفیلیت (کارت JCPDS به شماره: ۱۲-۲۰۳) که از جمله کانی‌های رس می‌باشند، در ماده اولیه وجود دارد. ایلیت (کارت JCPDS به شماره: ۰۰-۰۵۳-۱۱۸۲) نیز رس دیگری است که در کنار پیروفیلیت و کائولینیت دیده می‌شود. وجود پتاسیم در ترکیب شیمیایی می‌تواند ناشی از وجود ایلیت در ترکیب معدنی رس انتخابی باشد. باید توجه شود که کوارتز (کارت JCPDS به شماره: ۴۶-۱۰۴۵) به عنوان یک فاز غیر رس در کنار رس‌های دو لایه‌ای و سه لایه‌ای وجود دارد. کوارتز یک ماده غیرپلاستیک بوده و بر خلاف ترکیبات معدنی رس نمی‌تواند موجب ایجاد خاصیت پلاستیسیته هنگام شکل‌دهی شود. اما حضور این فاز به عنوان پرکننده می‌تواند موجب تقویت ساختار مکانیکی پایه بعد از تکلیس شود.

منحنی‌های DTA-TG کائولن استفاده شده در تولید پایه‌های متاکائولن در شکل ۴ نشان داده شده است. مطابق شکل پیک



شکل ۳: الگوی XRD کائولن مورد استفاده.



شکل ۴: منحنی DTA-TG کائولن انتخابی.

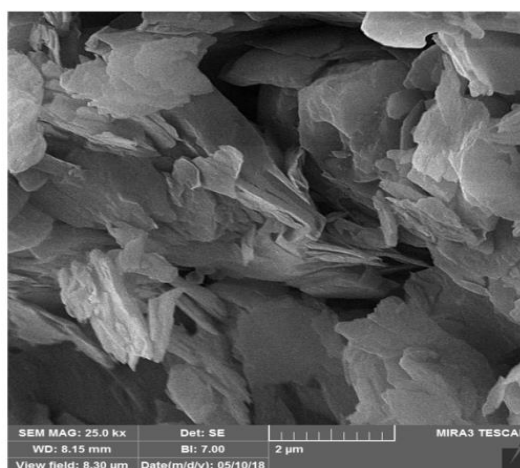
در دمای 450°C با استفاده از الگوی XRD نشان داده شده در شکل ۶، انجام شده است. با تطبیق الگوی ایجاد شده در این شکل و الگوی حاصل از XRD کائولن مورد استفاده، پیک‌های مربوط به SiO_2 و TiO_2 شناسایی شده‌اند. با توجه به شکل زیر پیک‌های فاز آناتاز (کارت JCPDS به شماره ۱۲۷۲-۲۱) ایجاد شده در ۲۰ برابر با $25/3^{\circ}$ ، 38° و 55° مربوط به صفحات بلوری به ترتیب (۱ ۰ ۱)، (۰ ۰ ۴) و (۲ ۱ ۱) است. باید توجه شود که تبدیل کائولینیت خالص به متاکائولن موجب حذف پیک‌های کائولینیت شده و انحراف خط پایه XRD را به دنبال دارد. به عبارت بهتر متاکائولن دارای پیک XRD نیست. از آنجایی که کائولن‌های ایران آلوده به فاز کوارتز بوده لذا انتظار می‌رود بر شدت پیک‌های کوارتز در متاکائولن تولیدی از ایران افزوده شود. از آنجایی که شدت پیک‌های آناتاز در مقایسه با کوارتز بسیار کم است لذا تشخیص فاز آناتاز تشکیل شده بر روی پایه متاکائولن به دشواری و با دقت و در صورت حذف پیک‌های کوارتز ممکن خواهد بود که از این روش برای اثبات تشکیل آناتاز بر روی پایه متاکائولن استفاده شده است.

۲-۳- ریزساختار پایه متاکائولن شکل داده شده

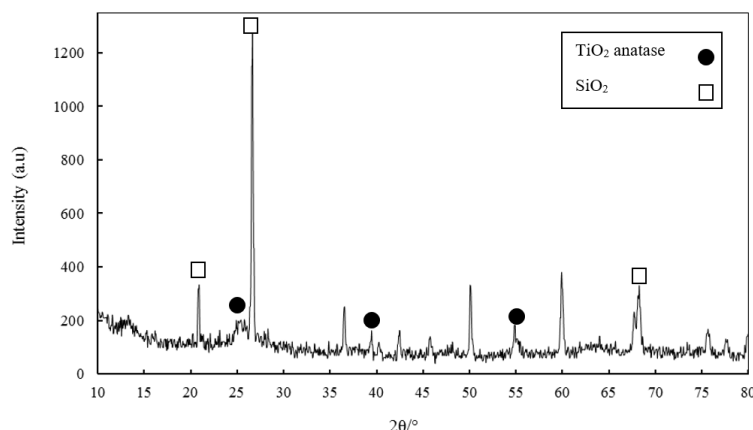
شکل ۵ تصویر FESEM پایه متاکائولن شکل داده شده به کمک فرآیند اکستروژن را که در دمای 800°C به مدت یک ساعت کلسینه شده را نشان می‌دهد. به وضوح دیده می‌شود که پایه تهیه شده با روش مذکور بسیار متخلخل بوده و خلل ماکرو در بین ذرات وجود دارد. خلل موجود در پایه از نوع خلل باز بوده به نحوی که به هم متصل هستند. پایه متخلخل شرایطی را فراهم می‌کند که بتواند کاتالیزور تهیه شده را بر روی آن تثبیت نمود. خلل با اندازه بین ۵۰ تا چندین میکرومتر نقشی در تثبیت فوتوکاتالیزور بر روی پایه ندارد و فقط مقاومت مکانیکی پایه را تحت تاثیر قرار می‌دهد. خلل موثر در تثبیت فوتوکاتالیزور (از نوع خلل مزو) که اندازه آنها برای متاکائولن حداکثر ۱۰ نانومتر است، امکان اتصال فاز آناتاز به پایه کائولن را از طریق پل APS فراهم می‌نماید.

۳-۳- الگوی XRD پایه پوشش داده شده

مطالعه بر روی ساختار بلوری فوتوکاتالیزور TM-APS کلسینه شده



شکل ۵: الگوی FESEM پایه سرامیکی تهیه شده به کمک اکستروژن و کلسینه شده در 800°C به مدت یک ساعت.



شکل ۶: الگوی XRD فوتوکاتالیزور تثبیت شده TM-APS.

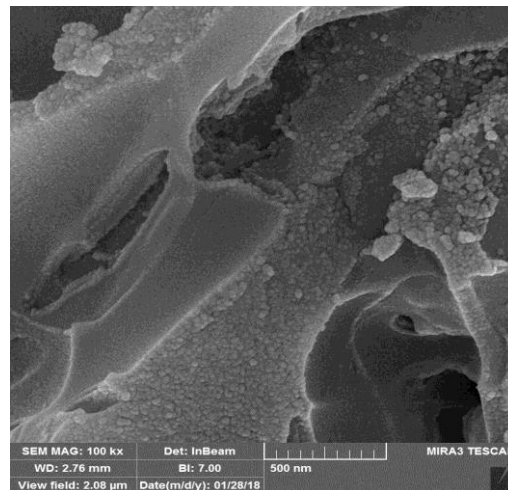
۳-۴- الگوی FESEM پایه پوشش داده شده

بررسی ساختار نمونه TM-APS، اندازه ذرات و چگونگی توزیع آنها بر روی نگهدارنده با استفاده از آنالیز FESEM انجام شده و تصاویر به دست آمده در شکل ۷ ارائه شده است. با دقت در این شکل مشاهده می‌شود که ذرات فوتوکاتالیزور ساختار کروی دارند و به خوبی بر روی نگهدارنده متاکائولن متصل شده‌اند و آن را به پایه‌هایی با قابلیت فوتوکاتالیزوری بالا تبدیل کرده‌اند. قطر متوسط این ذرات در حدود ۲۰ nm است و نحوه قرارگیری این نانوذرات بر روی نگهدارنده به گونه‌ای است که موجب افزایش مکان‌های فعال شده و از انسداد حفرات متاکائولن به هنگام پوشش‌دهی جلوگیری کرده است. با توجه به لایه‌نشانی در محیط آبی و نفوذ مواد محلول همراه با آب به سطح پایه، مولکول‌های سنگین ناشی از اتصال APS به TiO_2 در سطح پایه و حداکثر تا عمق ۵ میکرو نفوذ کرده و ایجاد پوشش سطحی می‌کنند. با توجه به وجود خلل مزو در پایه‌های متاکائولن، هسته‌گذاری دی‌اکسید تیتانیم در این خلل انجام گرفته و وجود خلل مانع از رشد ذرات دی‌اکسید تیتانیم می‌شود. اندازه ذرات بسیار ریز

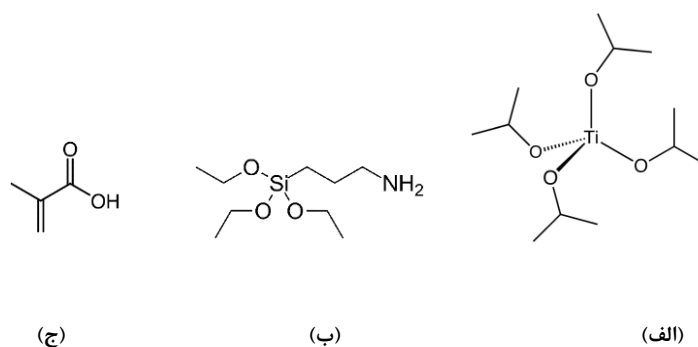
فوتوکاتالیزور، افزایش سطح را به دنبال دارد.

در راستای توجیه سازوکار اتصال نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم به پایه‌های متاکائولنی، ساختار شیمیایی TTIP، MMA و APS استفاده شده در تثبیت فیلم TiO_2 در شکل ۸ ارائه شده است. اتصال نانو فوتوکاتالیزور به پایه را می‌توان اینگونه توجیه نمود که به هنگام ترکیب TTIP با مونومر MAA دو پیوند ایزوپروپوکسید شکسته شده و با اسید اتصال ایجاد می‌کند. در ادامه و با آبکافت، گروه‌های هیدروکسید^۱ (OH) تشکیل می‌شوند که این گروه‌ها از طریق ایجاد پیوند با اتم Si در ساختار پلیمر APS، تولید الکل می‌کنند. پس از انجام پلیمریزاسیون و تشکیل زنجیره‌های TiO_2-SiO_2 ، ذرات فوتوکاتالیزور با آرایش مناسب در فرم بلوری بر روی نگهدارنده قرار می‌گیرند. در نهایت با حرارت‌دهی و تبخیر، عوامل اضافی حذف می‌شوند. سازوکار احتمالی تشکیل نانوذرات دی‌اکسید تیتانیم در حضور متاکریلیک اسید و APS در شکل ۹ نشان داده شده است.

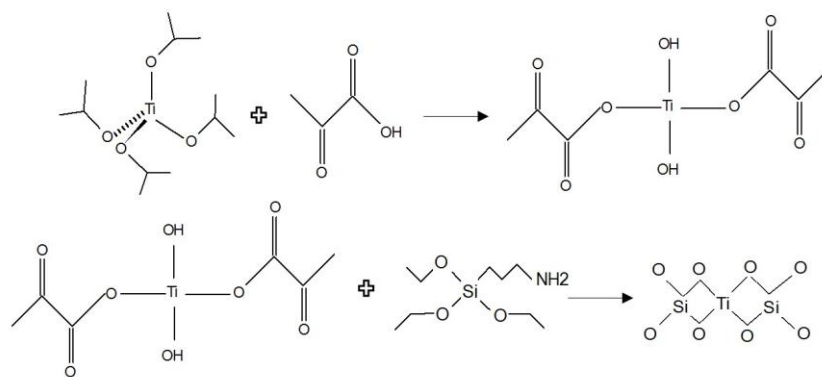
1- Hydroxide



شکل ۷: الگوی FESEM پایه پوشش داده شده TM-APS.

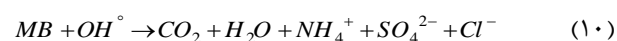
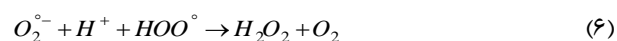
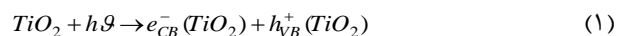


شکل ۸: ساختار شیمیایی (الف) تترا ایزوپروپوکسید تیتانیم، (ب) اسید متاکریلیک و (ج) ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان.



شکل ۹: شمای پلیمریزاسیون و تثبیت TiO_2 بر روی نگهدارنده.

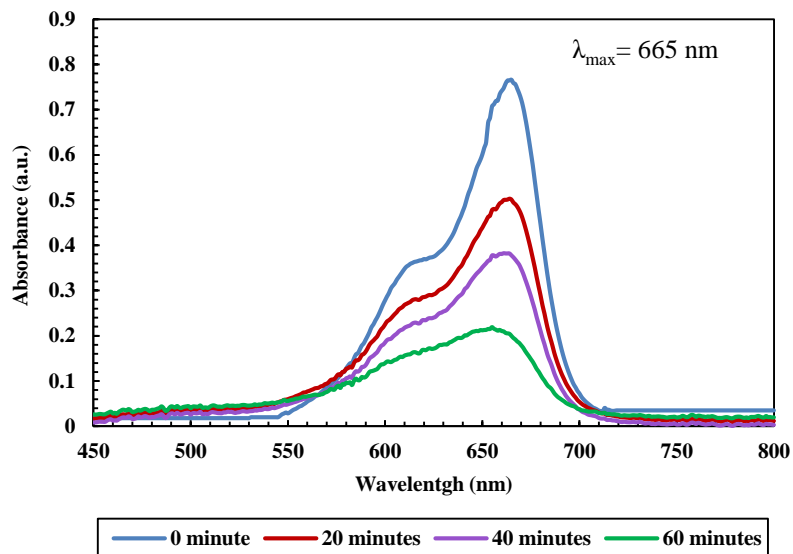
رابطه‌های ۱۰-۱ که در زیر ارائه شده است، توجیه نمود. به این صورت که در اثر تابش نور خورشید، الکترون در دی‌اکسید تیتانیم برانگیخته شده و جفت‌های الکترون-حفره در سیستم تولید می‌شوند. در اثر واکنش این الکترون-حفره‌ها با آب، رادیکال‌های آزاد که قدرت بسیار زیادی را در تجزیه مواد آلی دارند، ایجاد شده و در نهایت ماده رنگزای کاتیونی را به مواد بی‌ضرر مانند آب، دی‌اکسید کربن و یون‌های غیرآلی تبدیل می‌کنند [۴۱]:



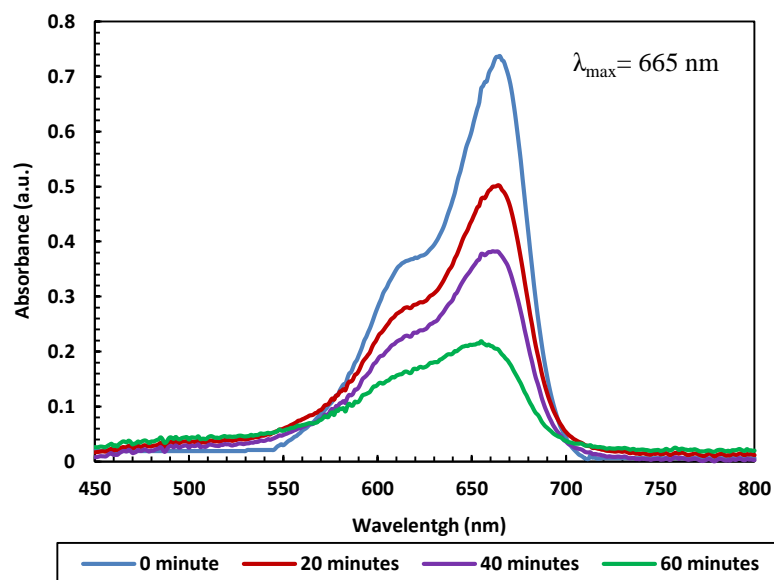
۵-۳- طیف جذب فرابنفش - مرئی

طیف UV محلول‌های حاصل از تخریب فوتوکاتالیزوری MB، تحت تابش نور خورشید، در مدت زمان‌های مختلف با استفاده از نمونه‌های سنتز شده TM و TM-APS، در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ نشان داده شده‌اند. طیف‌های مذکور به خوبی نشان می‌دهند که بیشترین میزان جذب نور UV در طول موج ۶۶۵ nm رخ می‌دهد و با تغییر نوع فوتوکاتالیزور تغییر قابل ملاحظه‌ای در موقعیت λ_{max} به وجود نمی‌آید. مشاهده می‌شود که با افزایش زمان تابش نور خورشید، میزان جذب در طول موج بیشینه، کاهش یافته است. نتایج نشان می‌دهد که بیش از ۶۷٪ از آلاینده MB پس از گذشت ۶۰ دقیقه توسط فوتوکاتالیزور TM-APS تجزیه شده است. استفاده از روش پلیمریزاسیون و ماده سیلانی APS به صورت توأم، سبب اتصال مناسب نانو ذرات TiO_2 در شبکه بلوری به صورت زنجیره‌های SiO_2 - TiO_2 بر روی نگهدارنده شده است به طوری که این نمونه نسبت به نمونه تثبیت شده TM، با ایجاد لایه فوتوکاتالیزوری مطلوب، نرخ تخریب MB را افزایش داده است. به منظور اطمینان از این مطلب که حذف MB به دلیل جذب سطحی متیلن آبی بر پایه‌های متاکائولن اتفاق نیفتاده است، هر دو نمونه پایه متاکائولنی پوشش داده شده با دی‌اکسید تیتانیم و بدون حضور TiO_2 ، به مدت دو ساعت و در محیط تاریک در محلول رنگی کاتیونی قرار گرفته است. نتایج حاصل از طیف‌سنجی محلول پس از دو ساعت نشان داد که غلظت متیلن آبی تغییر قابل ملاحظه‌ای نمی‌کند. این نتایج نشان می‌دهد که حذف متیلن آبی در اثر فرآیند فوتوکاتالیزوری اتفاق افتاده است نه فرآیند جذب سطحی.

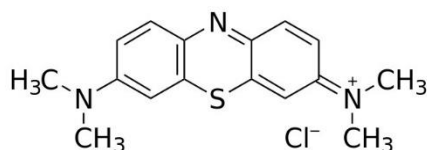
واکنش‌های احتمالی صورت گرفته در فرآیند تخریب MB که ساختار آن در شکل ۱۲ نشان داده شده است را می‌توان با استفاده از



شکل ۱۰: طیف جذب فرابنفش - مرئی به منظور تخریب MB (غلظت 3 mg l^{-1}) در دمای محیط و با استفاده از فوتوکاتالیزور تثبیت شده TM (حجم محلول: ۲۵ ml و مقدار فوتوکاتالیزور معادل با ۱۲ mg پودر TiO_2).



شکل ۱۱: طیف جذب فرابنفش - مرئی به منظور تخریب MB (غلظت 3 mg l^{-1}) در دمای محیط و با استفاده از فوتوکاتالیزور تثبیت شده TM-APS (حجم محلول: ۲۵ ml و مقدار فوتوکاتالیزور معادل با ۱۲ mg پودر TiO_2).



شکل ۱۲: ساختار مولکولی ماده رنگزای کاتیونی متیلن آبی.

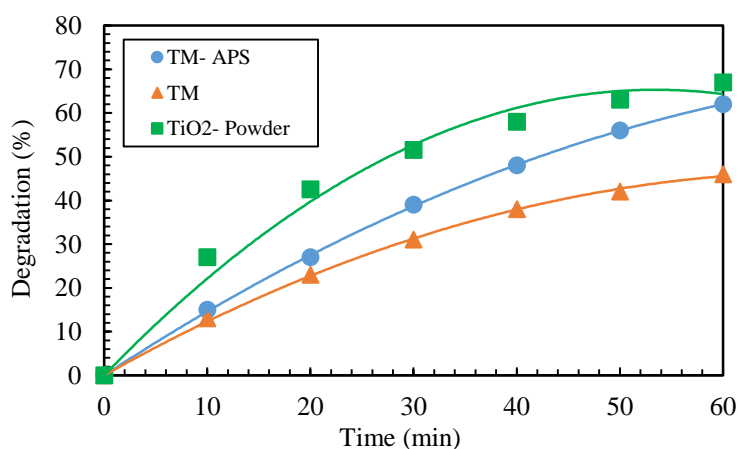
زیادی از طریق تاثیر مثبت متاکائولن در کاهش رشد ذرات جبران شود. هر چند مقایسه عملکرد فوتوکاتالیزور پودری با کاتالیزور تثبیت شده گویای عملکرد ضعیف تر فوتوکاتالیزور نشانده شده روی پایه است که نشان می دهد کاهش رشد ذرات نمی تواند تاثیر منفی کاهش تعداد مکان های فعال را به طور کامل رفع نماید. البته شایان ذکر است که با توجه به رفع مشکل جداسازی فوتوکاتالیزور از پساب تصفیه شده می توان از این میزان کاهش فعالیت صرف نظر نمود.

هرچند استفاده از نمونه تثبیت شده TM در مقایسه با نمونه پودری دی اکسید تیتانیوم با کمترین میزان تخریب ماده رنگزا همراه بوده است، با این وجود نتایج بیانگر آن است که نمونه تثبیت شده با استفاده از APS توانسته است به میزان قابل توجهی میزان تخریب آلاینده را افزایش دهد (حدود ۱۵٪). این امر می تواند به دلیل حضور بیشتر و آرایش بلوری مناسب نانوذرات TiO_2 بر روی سطح نگهدارنده در اثر استفاده از APS باشد.

در آزمایش های فوق تخریب فوتوکاتالیزوری ماده رنگزا مورد بررسی قرار گرفته شده است، اما باید در نظر داشت که انجام فرآیند فوتوکاتالیزوری لزوماً به معنای معدنی شدن نمی باشد و امکان شکستن مولکول های متیلن آبی به زنجیره های آلی دیگر در اثر فعالیت فوتوکاتالیزوری وجود دارد. لذا به منظور بررسی میزان کربن آلی موجود در سیستم آزمایش تعیین شاخص TOC قبل و بعد از انجام عملیات تخریب انجام پذیرفت که مقدار آن برای نمونه شاهد (نمونه دارای 3 mg l^{-1} متیلن آبی) برابر 85.9 mg l^{-1} و برای نمونه تخریب شده در طول مدت ۶۰ دقیقه تحت تابش نور خورشید در حضور TM-APS برابر 35.3 mg l^{-1} به دست آمد. به عبارت بهتر میزان TOC بعد از انجام فعالیت فوتوکاتالیزوری حدود ۵۸.۹٪ کاهش یافته است که نشان از معدنی سازی بالای سیستم است.

بدین ترتیب پس از انجام فرآیند فوتوکاتالیزوری از میزان ترکیبات آلی موجود در محلول کاسته شده و خواص آن به سمت معدنی شدن پیش می رود.

تغییرات میزان تخریب MB با زمان در حضور فوتوکاتالیزورهای پودری شکل و تثبیت شده بر روی پایه متاکائولن در شکل ۱۳ نشان داده شده است. دیده می شود که در حضور هر سه شکل فوتوکاتالیزور با افزایش زمان بر میزان تخریب MB افزوده شده و حداکثر تخریب با گذشت ۶۰ دقیقه به دست می آید. هنگامی که از پودر TiO_2 برای تخریب ماده رنگزا استفاده می شود، بازده تخریب در مدت ۵۰ دقیقه به ۶۵٪ می رسد. هر چند سرعت تخریب متیلن آبی در حضور پودر TiO_2 بیشتر از سرعت تخریب در حضور فوتوکاتالیزور تثبیت شده است اما باید توجه شود عدم تثبیت فوتوکاتالیزور مشکلات جداسازی آن بعد از فرآیند تخریب را به همراه دارد. همان طور که مشاهده می شود، نمونه پودری به دلیل داشتن سطح تماس بیشتر با آلاینده، عملکرد تخریب بالاتری داشته است (حدود ۷۰٪). سطح ویژه یکی از مهم ترین عوامل تاثیرگذار بر عملکرد فوتوکاتالیزور است که در مقایسه با سایر عوامل، بیشترین تاثیر را بر فعالیت فوتوکاتالیزوری نمونه دارد به طوری که با سنتز کاتالیزور در مقیاس نانو عملکرد محصول نسبت به مقیاس میکرو به طور قابل توجهی بهبود می یابد. اما با تثبیت نانوذرات فوتوکاتالیزور بر روی پایه، تعداد مکان های فعال در دسترس به طور قابل توجهی کاهش یافته و این مساله کاهش فعالیت کاتالیزور را به دنبال دارد. البته لازم به ذکر است که سنتز دی اکسید تیتانیوم در حضور پایه ها موجب هسته گذاری محصول در خلل موجود در سطح متاکائولن شده و در نتیجه میزان رشد ذرات به طور قابل توجهی کاهش می یابد که منجر به بهبود عملکرد دی اکسید تیتانیوم می شود. تاثیر منفی تثبیت TiO_2 بر تعداد مکان های فعال در دسترس فوتوکاتالیزور می تواند تا حد



شکل ۱۳: مقایسه عملکرد فوتوکاتالیزوری نمونه های تثبیت شده TM و TM-APS با پودر TiO_2 سنتز شده به منظور تخریب آلاینده ماده رنگزای MB (غلظت اولیه: 3 mg l^{-1}) تحت تابش نور خورشید و در دمای محیط.

جدول ۲: داده‌های سینتیکی تخریب MB در حضور فوتوکاتالیزورهای پودر TiO_2 ، TM، APS و TM-APS.

سینتیک شبه درجه اول و شبه درجه دوم				غلظت آلاینده MB (میلی گرم بر لیتر)	فوتوکاتالیزور
R^2	k_2	R^2	k_1		
۰,۹۶۷	۰,۰۰۸۹	۰,۹۹۹	۰,۰۱۷۰	۳,۰۰	TM- APS
۰,۹۹۹	۰,۰۰۵۱	۰,۹۸۵	۰,۰۱۱۵	۳,۰۰	TM
۰,۹۹۹	۰,۰۱۲۰	۰,۹۵۰	۰,۰۲۱۱	۳,۰۰	پودر TiO_2

بهبود عملکرد فوتوکاتالیزور شده است.

۴- نتیجه گیری

در تحقیق حاضر به منظور رفع مشکل جداسازی و استفاده مجدد از فوتوکاتالیزور در فرآیندهای تصفیه آب، دی اکسید تیتانیم با استفاده از فرآیند سل-ژل با موفقیت بر روی پایه سرامیکی شکل داده شده توسط روش اکستروژن، پوشش داده شده و پس از انجام این عملیات، فعالیت فوتوکاتالیزوری پایه‌ها در تخریب متیلن آبی، تحت تابش نور خورشید، مورد ارزیابی قرار گرفت و نتایج با داده‌های حاصل از تخریب متیلن آبی توسط دی اکسید تیتانیم پودری مقایسه شد. دستاوردهای حاصل از این تحقیق به صورت زیر خلاصه می‌شود. استفاده پلیمر ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان نقش بسزایی در تثبیت دی اکسید تیتانیم بر روی پایه متاکائولنی ایفا می‌کند و با استفاده از پایه پوشش داده شده در حضور APS امکان حذف ۶۵٪ از متیلن آبی تحت تابش نور خورشید و پس از ۶۰ دقیقه فراهم می‌شود. هرچند استفاده از دی اکسید تیتانیم به شکل پودر، تعداد مکان‌های فعال بیشتری را به منظور تولید جفت الکترون-حفره در اختیار فوتوکاتالیزور می‌گذارد اما هسته‌گذاری دی اکسید تیتانیم درون خلل پایه‌های متاکائولنی مانع از رشد ذرات دی اکسید تیتانیم شده و بدین ترتیب کاهش میزان فعالیت فوتوکاتالیزوری دی اکسید تیتانیم تثبیت شده به دلیل کاهش میزان سطح تا حد زیادی جبران می‌شود.

۳-۶ سینتیک تخریب ماده رنگزا

سینتیک تخریب نشان‌دهنده تغییرات غلظت ماده رنگزا با گذشت زمان است و عامل مهمی در جهت تعیین نوع سازوکار فرآیند تخریب در یک سیستم می‌باشد. به منظور بررسی فرآیند تخریب در حضور فوتوکاتالیزورهای پودری و تثبیت شده، از مدل‌های سینتیک خطی درجه اول و دوم که بیشترین کاربرد را دارند، استفاده شده که به صورت رابطه‌های ۳ و ۴ نشان داده شده‌اند.

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_1 t \quad (3)$$

$$\frac{1}{C} - \frac{1}{C_0} = k_2 t \quad (4)$$

در روابط فوق، k_1 و k_2 به ترتیب ثابت سرعت سینتیک درجه اول (min^{-1}) و درجه دوم ($\text{mg}^{-1}\text{min}^{-1}$) می‌باشند [۴۲-۴۴]. با استفاده از رابطه‌های ۲ و ۳ و تعیین شیب و عرض از مبدأ خطوط می‌توان سینتیک و ثابت سرعت تخریب را در حضور فوتوکاتالیزورهای تثبیت شده TM-APS و TM مورد بررسی قرار داد و با نتایج تخریب ماده رنگزا در حضور پودر TiO_2 مقایسه کرد. داده‌های جدول ۲ نتایج حاصل از محاسبات را برای تخریب MB در حضور فوتوکاتالیزورهای مذکور نشان می‌دهد. با ملاحظه داده‌های این جدول، سازوکار تجزیه MB در حضور فوتوکاتالیزور تثبیت شده TM-APS از مدل درجه اول پیروی می‌کند. دیده می‌شود که استفاده از پلیمر ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان موجب افزایش ثابت سرعت تخریب می‌شود. تثبیت مناسب نانوذرات TiO_2 بر روی پایه متاکائولن توسط این پلیمر موجب

۵- مراجع

1. R. Zhou, M. P. Srinivasan, Photocatalysis in a packed bed: Degradation of organic dyes by immobilized silver nanoparticles. *Chem. Eng.* 3 (2015) 609-616.
2. R. Kant, Textile dyeing industry an environmental hazard. *Nat. Sci.* 4 (2012), 22-26.
3. ن. م. محمودی، م. آرامی، ک. قرن‌جیگ، ف. نورمحمدیان. رنگبری و معدنی شدن رنگزای بازیگ با استفاده از فرآیند نانوفوتوکاتالیز: مطالعه در مقیاس پیلوت. *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*. ۱(۱۳۸۶)، ۱-۶.
4. آ. اله قلیان، ع. مهری‌زاد، پ. غربانی، جذب سطحی رنگزای آبی متیلن از محلول‌های آبی بر روی نانو TiO_2 عامل دار شده. *نشریه علمی پژوهشی علوم و فناوری رنگ*. ۹(۱۳۹۴)، ۳۵-۴۳.
5. N. M. Mahmoodi, Z. Mokhtari-Shourijeh, Preparation of polyacrylonitrile-Titania electrospun nanofiber and its photocatalytic dye degradation ability. *Prog. Color Colorants Coat.* 10 (2017), 23-30.
6. M. L. Satuf, M. J. Pierrestegui, L. Rossini, R. J. Brandi, O. M. Alfano, Kinetic modeling of azo dyes photocatalytic degradation in aqueous TiO_2 suspensions. Toxicity and biodegradability evaluation. *Catal. Today.* 161 (2011), 121-126.
7. A. Dhanya, K. Aparna, Synthesis and evaluation of $\text{TiO}_2/\text{Chitosan}$ based hydrogel for the adsorptional photocatalytic degradation of azo and anthraquinone dye under UV light irradiation. *Procedia Technol.* 24 (2016), 611- 618.

8. H. R. Ebrahimi Afarani, Preparation of metal catalysts on granule glass for degradation of textile dyes as environmental contaminants. *World Appl. Sci. J.* 3(2008) 738-741.
9. A. Mehrizad, P. Gharbani, Removal of methylene blue from aqueous solution using nano-TiO₂/UV process: optimization by response surface methodology. *Prog. Color Colorants Coat.* 9(2016), 135-143.
10. A. Mohammadi, A. Aliakbarzadeh Karimi, H. Fallah Moafi, Adsorption and photocatalytic properties of surface-modified TiO₂ nanoparticles for methyl orange removal from aqueous solutions. *Prog. Color Colorants Coat.* 9(2016), 249-260.
11. R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catal. Today.* 53 (1999), 51-59.
12. S. M. Miranda, F. V. S. Lopes, C. Rodrigues-Silva, S. D. S. Martins, A. M. T. Silva, J. L. Faria, R. A. R. Boaventura, V. J. P. Vilar, Solar photocatalytic gas-phase degradation of n-decane- a comparative study using cellulose acetate monoliths coated with P25 or sol-gel TiO₂ films. *J. Environ. Sci. Pollut. Res.* 22(2015), 820-832.
13. M. L. Satuf, M. J. Pierrestegui, L. Rossini, R. J. Brandi, O. M. Alfano, Kinetic modeling of azo dyes photocatalytic degradation in aqueous TiO₂ suspensions: toxicity and biodegradability evaluation. *Catal. Today.* 161 (2011) 121-126.
14. S. Al-Qaradawi, S.R. Salman, Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 148 (2002) 161-168.
15. S. W. Yao, H. P. Kuo, Photocatalytic degradation of toluene on SiO₂/TiO₂ photocatalyst in a fluidized bed reactor. *Procedia Eng.* 102 (2015), 1254-1260.
۱۶. م. زرگران، ن. آزادوار. مروری بر پوشش‌های فوتوکاتالیست تصفیه کننده هوا. *نشریه مطالعات در دنیای رنگ.* ۵(۱۳۹۴)، ۸۴-۷۵.
17. L. X. Pinho, J. Azevedo, S. M. Miranda, J. Angelo, A. Mendes, V. J. P. Vilar, V. Vasconcelos, R. A. R. Boaventura, Oxidation of microcystin-lr and cylindrospermopsin by heterogeneous photocatalysis using a tubular photoreactor packed with different TiO₂ coated supports. *Chem. Eng. J.* 266(2015), 100-111.
18. R. L. Pozzo, J. L. Giombi, M. A. Baltanas, A. E. Cassanto, The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports. *Catal. Today.* 62 (2000) 175-187.
19. S. M. Hashemi, Kh. Badii, Sh. Abdolreza, Study of immobilization of nano-TiO₂ for environmental aspects on glass by different resin families. *Prog. Color Colorants Coat.* 4(2011), 1-6.
20. S. Mohammadi-Aghdam, M. E. Olya, Degradation of C. I. basic blue 41 using modified TiO₂ nanocomposite in a rectangular semibatch photoreactor. *Prog. Color Colorants Coat.* 8(2015), 47-57.
۲۱. ف. اوشنی، ر. مرندی، س. رسولی. روش های تهیه پوشش‌های نانوساختاری TiO₂ در فرآیند فوتوکاتالیزوری راکتورهای ثابت. *نشریه مطالعات در دنیای رنگ.* ۱(۱۳۹۰)، ۱۸-۱۱.
22. J. C. Ireland, P. Klostermann, E. W. Rice, R. M. Clark, Inactivation of escherichia coli by titanium dioxide photocatalytic oxidation. *Appl. Environ. Microbiol.* 59(5) (1993) 1668.
23. K. Hofstadler, R. Bauer, S. Novalic, G. Heisler, New reactor design for photocatalytic wastewater treatment with TiO₂ immobilized on fused-silica glass fibers: photomineralization of 4-chlorophenol. *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994), 670-674.
24. R. van Grieken, J. Aguado, M. J. Lopex-Munoz, J. Marugan, "Synthesis of size-controlled silica-supported TiO₂ photocatalysts. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 148(2002), 315-322.
25. Z. Ding, X. Hu, G. Q. Lu, P. L. Yue, P. F. Greenfield, Novel silica gel supported TiO₂ photocatalyst synthesized by CVD Method. *Langmuir*, 16(2000), 6216-6222.
26. S. Karino, J. Hojo, Synthesis and characterization of TiO₂-coated SiO₂ particles by hydrolysis of titanium alkoxide in alcohol solvents. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 118 (2010) 591-596.
27. E. Carpio, P. Zuniga, S. Ponce, J. Solis, J. Rodriguez, W. Estrada, Photocatalytic degradation of phenol using TiO₂ nanocrystals supported on activated carbon. *J. Mol. Catal. A Chem.* 228 (2005), 293-298.
28. Y. Li, X. Li, J. Li, J. Yin, Photocatalytic degradation of methyl orange in a sparged tube reactor with TiO₂-coated activated carbon composites. *Catal. Commun.* 6 (2005), 650-655.
29. Y. H. Hsien, C. F. Chang, Y. H. Chen, S. Cheng, Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO₂ supported on molecular sieves. *Appl. Catal. B Environ.* 31 (2001), 241-249.
30. K. Holmberg, A. Matthews, Coatings Tribology, properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering. *Tribol. Interface Eng Ser.* 2(2009), 9-12.
31. J. R. Pierce, Theory of design of electronic beams, D.Van Nostrand Company Inc., New York, New York (1954).
32. A. C. Pierre, Introduction to sol-gel processing, Springer Science+Business Media, New York, 1st edition. 1998.
33. L. E. Scriven, Physics and application of dip coating and spin coating. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 121(1988).
34. F. Pishbin1, L. Cordero-Arias, S. Cabanas-Polo, A. R. Boccaccini, Bioactive polymere-calcium phosphate composite coatings by electrophoretic deposition. *Surf. Coat. Modification Metallic Biomater.* 12 (2015), 359-377.
35. G. E. Kim, M. Brochu, Thermal spray nanostructured ceramic and metal-matrix composite coatings. *Anti-Abras. Nanocoat.* 19(2015), 481-511.
36. K. Scheurell, E. Kemnitz, P. Garcia-Juan, J. Eicher, B. Lintner, J. Hegmann, R. Jahn, T. Hofmann, P. Lobmann, Porous MgF₂ antireflective $\lambda/4$ films prepared by sol-gel processing: comparison of synthesis approaches. *Sol-Gel Sci. Technol.* 76(2015), 82-89.
37. R. Nagarjuna, S. Roy, R. Ganesan, Polymerizable sol-gel precursor mediated synthesis of TiO₂ supported zeolite-4A and its photodegradation of methylene blue. *Microporous Mesoporous Mater.* 211 (2015) 1-8.
38. R. Nagarjuna, S. Challagulla, N. Alla, R. Ganesan, S. Roy, Synthesis and characterization of reduced-graphene oxide/TiO₂/Zeolite-4A: A bifunctional nano composite for abatement of methylene blue. *J. Mater. Design.* 86 (2015), 621-626.
39. X. Rong, F. Qiu, C. Zhang, L. Fu, Y. Wang, D. Yang, Preparation, characterization and photocatalytic application of TiO₂-graphene photocatalyst under visible light irradiation. *Ceram. Int.* 41 (2015) 2502-2511.
40. A. Sandoval, C. Hernandez-Ventura, T. E. Klimova, Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. *J. Fuel.* 198 (2017), 22-30.
41. N. Setthaya, P. Chindaprasirt, S. Yin, K. Pimraksa, TiO₂-zeolite photocatalysts made of metakaolin and rice husk ash for removal of methylene blue dye. *J. Powder Technol.* 313 (2017), 417-426.
42. M. Rezaei, S. Salem, Photocatalytic activity enhancement of anatase-graphene nanocomposite for methylene removal: degradation and kinetics. *Spectrochim. Acta Part A.* 167 (2016) 41-49.
43. S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademien Handlingar*, 24(1898), 1-39
44. Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.