

## Investigation on the Removal of Malachite Green from Aqueous Solutions Using Photocatalysis of Titanium Dioxide and Zinc Oxide Nanoparticles

Zeidi A, Mehrjo F\*

Department of Environmental Science, Faculty of Environmental and Natural Resources, University of Birjand, Birjand, Iran.

\*Corresponding author. Tel: +989179438849, Fax: +985632425252, E-mail: Farzadmehrjo@gmail.com

Received: May 28, 2019

Accepted: Nov 9, 2019

### ABSTRACT

**Background & objectives:** Malachite green color has been extensively used in aquaculture industry around the world. The drainage of colored wastewater containing malachite green to aquatic ecosystems has created very serious risks for human health and the environment. The purpose of this study was to investigate the removal of green malachite from aqueous solutions using photocatalysis of titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) and zinc oxide (ZnO) nanoparticles under the influence of ultraviolet (UV) radiation.

**Methods:** This study was carried out in laboratory scale and in discontinuous system using a photocatalysis process with radiation source of two UV lamps with a power consumption of 12 watts. Also, the impact of some factors including pH, nanoparticle content, malachite green concentration and contact time were investigated in green malachite removal from aqueous solutions.

**Results:** The results showed that the highest percentage of malachite green removal for titanium dioxide nanoparticle was 90.51% in malachite green concentration of 3.5 mg/l, pH 9, nanoparticle concentration of 5.2 mg/l and 180 minutes. Also, this value for zinc oxide nanoparticle was 91.23% in malachite green concentration of 14 mg/l, pH 9, nanoparticle concentration of 2.6 mg/l and 180 minutes.

**Conclusion:** According to the results of present study, the photocatalysis method under the influence of ultraviolet irradiation and two nanoparticles of titanium dioxide and zinc oxide, was a function of pH, contact time and the concentrations of malachite green and nanoparticles. It can be concluded that this method was a suitable method for removing malachite green from aqueous solutions.

**Keywords:** Malachite Green; Photocatalysis; Ultraviolet (UV); Titanium Dioxide; Zinc Oxide

# بررسی حذف مالاشیت سبز از محلول‌های آبی با استفاده از فتوکاتالیست نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و اکسیدروی

امیر زیدی، فرزاد مهرجو\*

گروه محیط‌زیست، دانشکده منابع طبیعی و محیط‌زیست، دانشگاه بیرجند، بیرجند، ایران  
\* نویسنده مسئول. تلفن: ۰۹۱۷۹۴۳۸۸۴۹. فکس: ۰۵۶۳۲۴۲۵۲۵۲. ایمیل: Farzadmehrjo@gmail.com

## چکیده

**زمینه و هدف:** رنگ مالاشیت سبز کاربردهای صنعتی بسیار گسترده‌ای به خصوص در صنعت آبروری در سراسر دنیا داشته است. تخلیه پساب‌های رنگی حاوی مالاشیت سبز به اکوسیستم‌های آبی خطرات بسیار جدی را برای سلامت انسان و محیط‌زیست ایجاد کرده است. هدف از این مطالعه بررسی حذف مالاشیت سبز از محلول‌های آبی با استفاده از فتوکاتالیست نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) و اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) تحت تأثیر تابش نور فرابنفش (UV) می‌باشد.

**روش کار:** این مطالعه در مقیاس آزمایشگاهی به صورت ناپیوسته با استفاده از فرآیند فتوکاتالیستی با منبع تابش دو عدد لامپ فرابنفش (UV) دارای توان مصرفی ۱۲ وات انجام شد. همچنین تأثیر فاکتورهای pH، مقدار نانوذرات، غلظت مالاشیت سبز و زمان تماس در حذف مالاشیت سبز از محلول‌های آبی مورد بررسی قرار گرفت.

**یافته‌ها:** یافته‌ها نشان دادند بیشترین درصد حذف مالاشیت سبز برای نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم به مقدار ۹۰/۵۱ درصد در غلظت مالاشیت سبز ۳/۵ میلی‌گرم بر لیتر، pH ۹، غلظت ۵/۲ میلی‌گرم بر لیتر نانوذره و ۱۸۰ دقیقه بود. همچنین برای نانوذره اکسید روی به مقدار ۹۱/۲۳ درصد در غلظت مالاشیت سبز ۱۴ میلی‌گرم بر لیتر، pH ۹، غلظت ۲/۶ میلی‌گرم بر لیتر نانوذره و ۱۸۰ دقیقه بود.

**نتیجه‌گیری:** با توجه به نتایج مطالعه حاضر، روش فتوکاتالیستی تحت تأثیر تابش نور فرابنفش (UV) و نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و اکسید روی تابعی از pH، زمان تماس، غلظت مالاشیت سبز و نانوذره بود. همچنین می‌توان گفت، روش مناسبی برای حذف مالاشیت سبز از محلول‌های آبی می‌باشد.

**واژه‌های کلیدی:** مالاشیت سبز، فتوکاتالیست، فرابنفش، دی‌اکسید تیتانیوم، اکسید روی

پذیرش: ۹۸/۸/۱۸

دریافت: ۹۸/۳/۷

## مقدمه

روش‌های مؤثر و سریع برای حذف این آلاینده می‌باشد (۱). میزان تولید رنگ در جهان در حدود یک میلیون تن برآورد شده و به دلیل ساختار پیچیده اغلب پایدار، مقاوم به تجزیه زیستی بوده و غالباً سمی، سرطان‌زا و جهش‌زا هستند (۲). از جمله صنایع شیمیایی که تولید پساب‌های رنگی می‌کنند می‌توان به خروجی پساب صنایع نساجی، چاپ، رنگرزی، مواد

امروزه بسیاری از اکوسیستم‌های آبی توسط فعالیت‌های انسانی دچار تخریب شده‌اند و این موضوع همواره مورد توجه بسیاری از متخصصین محیط‌زیست در دنیا بوده است. آلودگی اکوسیستم‌های آبی به وسیله رنگ‌ها از مهم‌ترین مسائل در محیط‌زیست است که نیازمند ارائه

غذایی، لوازم آرایشی و کاغذ اشاره کرد (۳). همچنین کاربرد دیگر این رنگ این که به منزله ترکیب رنگی با ساختار شیمیایی تری فنیل متان، به طور گسترده علیه انگل‌های خارجی، قارچ‌ها و باکتری‌ها در صنعت تکثیر و پرورش ماهیان و سخت‌پوستان و در صنایع رنگی برای رنگ‌آمیزی موادی چون ابریشم، پشم، کنف، چرم و کاغذ استفاده می‌شود (۴). کاربرد مالاشریت سبز در صنعت آبی‌پروری در بسیاری از کشورها از جمله ایران به دلیل مؤثر بودن برای از بین بردن عفونت‌ها و بیماری‌های آبی‌زیان، ارزان بودن و دسترسی آسان افزایش یافته است. اما از سوی دیگر اثرهای مخرب زیادی مانند سرطان‌زایی و جهش‌زایی ناشی از مصرف این رنگ در جانداران مختلف به ویژه پستانداران گزارش شده است (۵). بنابراین، توجه ویژه و فوری برای حذف این آلاینده از محیط‌های آبی به دلیل مصرف مقادیر بیش از حد مجاز آن و تأثیرهای مخرب محیط‌زیستی و تهدید سلامت پستانداران و انسان‌ها بسیار حائز اهمیت است. تاکنون روش‌های فیزیکی و شیمیایی مختلفی از جمله لخته‌سازی، ازوناسیون، فیلتراسیون غشایی، تبادل یونی، انعقاد، اکسیداسیون، روش‌های الکتروشیمیایی و فتوشیمیایی برای حذف مالاشریت سبز از پساب صنایع و محلول‌های آبی استفاده شده است (۳). در این میان، فرآیندهای فتوکاتالیستی به عنوان روشی کارآمد، اقتصادی و دوستدار محیط‌زیست از پتانسیل بالایی برای تجزیه رنگ‌های آلی از جمله مالاشریت سبز برخوردار است. در این فرآیند، هنگامی که ماده کاتالیزور تحت تابش نور فرابنفش ( $UV^1$ ) قرار می‌گیرد، الکترون‌های آن از مدار ظرفیت خارج شده و به حالت برانگیخته قرار می‌گیرند. الکترون‌های برانگیخته، از قابلیت احیاء بالایی برخوردارند و می‌توانند باعث احیاء آلاینده‌ها شوند (۶). روش فتوکاتالیستی که از جمله روش‌های اکسیداسیون پیشرفته است، با استفاده از پرتو فرابنفش و در حضور

ترکیبات کاتالیستی می‌باشد. در پژوهش‌های مختلف از ترکیبات کاتالیستی مانند اکسید آهن ( $Fe_2O_3$ )، دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ )، دی‌اکسید قلع ( $SnO_2$ ) و دی‌اکسید زیرکونیوم ( $ZrO_2$ )، سولفید کادمیم ( $CdS$ ) و اکسید روی ( $ZnO$ ) به عنوان کاتالیست در روش فتوکاتالیستی برای تجزیه آلاینده‌ها مختلف استفاده شده است (۷-۱۱). در میان این کاتالیست‌ها دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) به عنوان یک ماده تطبیق‌پذیر برای حذف بسیاری از آلاینده‌ها به علت جذب و خواص فتوکاتالیستی خوب آن مورد توجه قرار گرفته است (۱۲). همچنین این ترکیب دارای انعطاف‌پذیری، کارایی کاتالیستی بالا، هزینه پایین، قابلیت و پایداری اکسیداسیون بالا و مناسب برای فرآیند تجزیه فتوکاتالیسی آلاینده‌های مختلف می‌باشد (۱۳). از جمله پژوهش‌های صورت گرفته با دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) می‌توان به مطالعه اصیل ترک<sup>۲</sup> و همکاران در مورد تأثیر آهن سه ظرفیتی تقویت شده با دی‌اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) بر تجزیه فتوکاتالیستی رنگ مالاشریت سبز تحت تابش اشعه مرئی و فرابنفش اشاره کرد (۱۴). اکسید روی ( $ZnO$ ) نیز به دلیل حساسیت نوری بالا، ماهیت غیر سمی، پایداری بالا، شکاف انرژی پهن و راندمان بالا در تولید الکترون توجه زیادی را به خود جلب کرده است (۱۵). از جمله پژوهش‌های صورت گرفته با اکسید روی ( $ZnO$ ) می‌توان به مطالعه سایکیا<sup>۳</sup> و همکاران در مورد عملکرد فتوکاتالیستی نانوذره اکسید روی برای تجزیه رنگ مالاشریت سبز تحت تابش نور خورشید اشاره کرد (۱۶). با توجه به اهمیت حذف رنگ مالاشریت از محیط‌های آبی و کارایی مناسب روش‌های اکسیداسیون پیشرفته فتوکاتالیستی این مطالعه با هدف بررسی حذف مالاشریت سبز از محلول‌های آبی با استفاده از روش فتوکاتالیستی تحت تأثیر تابش نور فرابنفش ( $UV$ )، عدم تابش نور فرابنفش ( $UV$ ) و همچنین مقایسه دو نانوذره

<sup>2</sup> Asilturk<sup>3</sup> Saikia<sup>1</sup> Ultraviolet

و ۲۰ درصد حجمی فرم روتایل، اندازه متوسط ذرات ۳۰-۲۰ نانومتر، سطح تماس ویژه ۴۵-۱۰ مترمربع بر گرم، سفیدرنگ، چگالی ۴۶ گرم بر میلی‌لیتر، pH ۵-۶/۵، ۱۳۰ میلی‌گرم بر لیتر گوگرد، ۱۷ میلی‌گرم بر لیتر آلومینیوم، ۱۲۰ میلی‌گرم بر لیتر سیلیسیوم، ۷۵ میلی‌گرم بر لیتر کلسیم، ۶۵ میلی‌گرم بر لیتر منگنز و ۸۰ میلی‌گرم بر لیتر ناخالصی می‌باشد. نانوذره اکسید روی (ZnO) نیز طبق کاتالوگ گرفته شده از این شرکت دارای خلوص ۹۹ درصد، اندازه متوسط ذرات ۳۰-۱۰ نانومتر، سطح تماس ویژه ۶۰-۲۰ مترمربع بر گرم، سفید شیری رنگ، چگالی ۵/۶۰۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب، کمتر از ۳ میلی‌گرم بر لیتر مس، ۵ میلی‌گرم بر لیتر منگنز، ۹ میلی‌گرم بر لیتر کادمیوم و ۹ میلی‌گرم بر لیتر سرب می‌باشد.

### روش انجام آزمایش

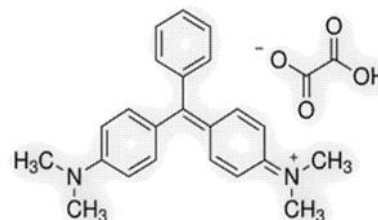
در این پژوهش برای حذف مالاشیت سبز به دلیل محدودیت دستگاه اسپکتروفتومتر برای اندازه‌گیری غلظت مالاشیت سبز در ۳ غلظت متفاوت ۳/۵، ۷ و ۱۴ میلی‌گرم بر لیتر از روش فتوکاتالیستی تحت تابش نور ۲ عدد لامپ فرابنفش (UV) با طول موج (۴۰۰-۵۰۰ نانومتر) (با مشخصات ۱۲ وات، ۲۳۰ ولت و فرکانس ۵۰ هرتز) و ۳ غلظت متفاوت ۱/۳، ۲/۶ و ۵/۲ میلی‌گرم بر لیتر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) و اکسید روی (ZnO) (که در پیش تست‌های اندازه‌گیری مشخص شد و دستگاه اسپکتروفتومتر می‌تواند نتایج بهتری بدهد) در دمای ثابت ۲۵ درجه سانتی‌گراد استفاده شد. برای اینکه در عدم تابش نور فرابنفش (UV) چه میزان جاذب حذف دارد و به محض روشن شدن لامپ که شرایط فتوکاتالیستی فعال می‌شود، نمونه‌ها به مدت ۶۰ دقیقه در عدم تابش نور فرابنفش (UV) و ۱۲۰ دقیقه تحت تابش نور فرابنفش (UV) بر روی دستگاه همزن با ۱۲۰ دور در دقیقه قرار داده شدند. جذب نوری نمونه‌ها به مدت زمان تماس هر ۱۵ دقیقه یکبار و پس از سانتریفیوژ کردن نمونه‌ها به مدت زمان ۱ دقیقه با

دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) و اکسید روی (ZnO) تحت شرایط مختلف آزمایشگاهی و تعیین عوامل مؤثر در حذف این آلاینده انجام شد.

### روش کار

#### مواد شیمیایی مورد استفاده

مالاشیت سبز یک رنگ آلی و کاتیونی با فرمول شیمیایی (C<sub>52</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>O<sub>12</sub>) و جرم مولکولی ۳۶۴/۹۱۱ گرم بر مول از شرکت مرک آلمان با کد تجاری (2437-29-8) خریداری و در این تحقیق به عنوان آلاینده مورد بررسی قرار گرفته شد. ساختار مولکولی مالاشیت سبز در شکل ۱ نشان داده شده و برای ساخت محلول‌های این رنگ با غلظت‌های مختلف از آب یون‌زدایی شده استفاده شد. کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده در این آزمایش در آب یونیزه حل شدند و سپس مورد استفاده قرار گرفتند. برای تنظیم pH از هیدروکسید سدیم (NaOH) و هیدروکلریک اسید (HCl) ۰/۱ نرمال استفاده شد که از شرکت مرک آلمان خریداری شد.



شکل ۱. ساختار مولکولی مالاشیت سبز

#### نانوذرات به عنوان کاتالیست

این مطالعه یک مطالعه تجربی آزمایشگاهی بود که از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) و اکسید روی (ZnO) به عنوان کاتالیست در فرآیند فتوکاتالیستی برای حذف مالاشیت سبز از محلول‌های آبی استفاده شد. نانوذرات از شرکت دانش بنیان پیشگامان نانو مواد ایرانیان مشهد خریداری شدند و طبق کاتالوگ گرفته شده از این شرکت، نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) دارای خلوص ۹۹ درصد، ۸۰ درصد فرم آناناز

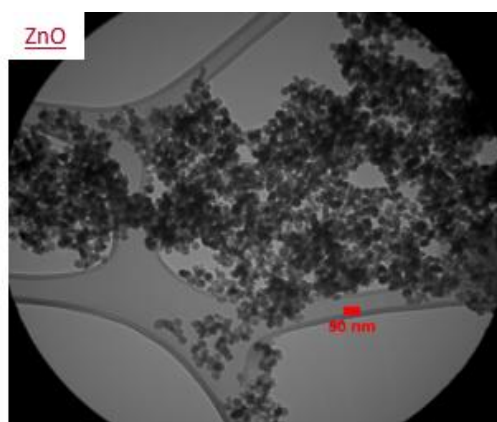
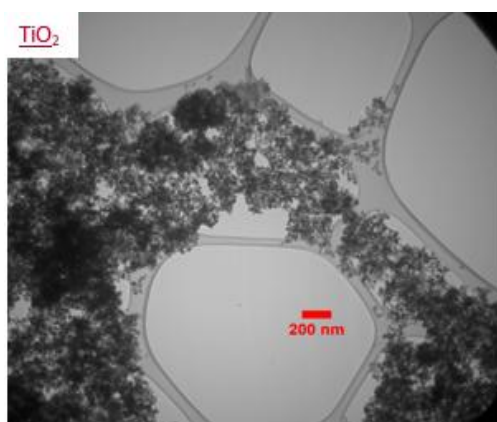
$$(1) \quad \text{درصد حذف مالا شیت سبز} = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100$$

### یافته‌ها

#### آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و پراش

#### اشعه ایکس (XRD)

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نانوذرات در شکل ۲ نشان داده شده است. این تصویر نشان‌دهنده اندازه ذرات در مقیاس کمتر از ۱۰۰ نانومتر و سنتز صحیح این نانو ذرات می‌باشد (۱۷).



شکل ۲. تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) و اکسید روی (ZnO)

#### یافته‌های حاصل از آزمایش

در شکل‌های ۵ تا ۱۳، درصد حذف مالا شیت سبز در سه غلظت ۳/۵، ۷ و ۱۴ میلی‌گرم بر لیتر به مدت ۶۰ دقیقه در عدم تابش نور فرابنفش (UV) و ۱۲۰ دقیقه تحت تابش نور فرابنفش (UV) توسط میزان جاذب ۱/۳، ۲/۶ و ۵/۲ میلی‌گرم بر لیتر نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) و اکسید روی (ZnO) نشان داده شدند. نتایج نشان می‌دهند که نرخ حذف مالا شیت سبز تحت تابش نور فرابنفش (UV) در هر سه غلظت بیشتر از مدت زمان عدم تابش نور فرابنفش (UV) بود. در شکل ۵ درصد مالا شیت سبز در غلظت ۳/۵ میلی‌گرم بر لیتر و pH=۵ نشان داده شده است. بیشترین درصد حذف توسط نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) در غلظت ۵/۲ میلی‌گرم بر لیتر و مدت زمان ۱۳۵ دقیقه به مقدار ۳۹/۴۴ درصد و

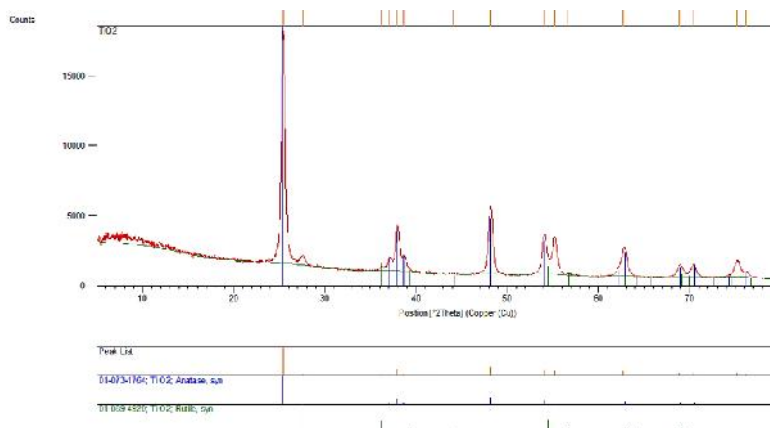
سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه، در طول موج ۶۱۸ نانومتر توسط دستگاه اسپکتروفتومتر مدل UV/VIS Biochrom libra s22 صورت گرفت. از آنجایی که عامل pH تأثیر مهمی بر جذب و تجزیه مالا شیت سبز دارد، این آزمایش در سه pH متفاوت ۵، ۷ و ۹ انجام شد. حذف مالا شیت سبز از طریق رابطه (۱) صورت پذیرفت. در این رابطه C<sub>0</sub> بیانگر غلظت اولیه مالا شیت سبز (بر حسب میلی‌گرم بر لیتر) و C<sub>e</sub> غلظت مالا شیت سبز در نقطه تعادل (بر حسب میلی‌گرم بر لیتر) می‌باشد.

با توجه به نمودار پراش اشعه‌ی ایکس نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) (شکل ۳)، ساختار بدست آمده به صورت کریستال می‌باشد و با توجه به پیک‌های ۲۵ و ۲۷/۵ و ۳۵ تا ۳۸ و ۴۱/۵ و ۴۴، ۴۸، ۵۴ تا ۵۶ و ۶۲ تا ۶۴ و ۶۶ و همچنین پیک‌های ۶۹ و ۷۰، ۷۱ و ۷۴ تا ۷۶ تا مطابق با کارت‌های 01-073-1764، TiO<sub>2</sub> Anatase و کارت 01-089-4920، TiO<sub>2</sub> Rutile<sup>1</sup> مطابق با الگو، نانوذره دارای ساختار آاناتاز و روتایل می‌باشد (۱۸). همچنین الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) از نانوذره اکسید روی (ZnO) در شکل ۴ نشان داده شده است.

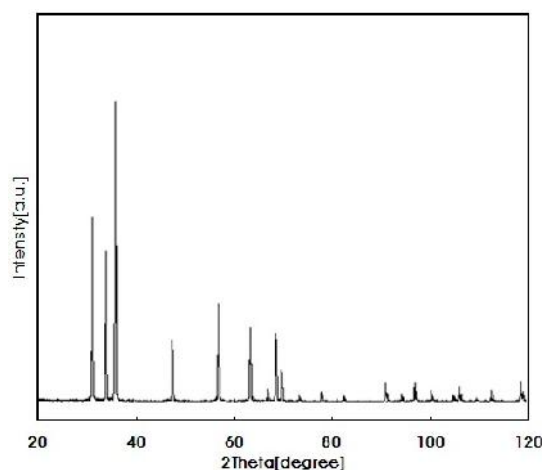
<sup>1</sup> International Center Diffraction Data

اکسید روی (ZnO) در زمان بیشتر تماس، بیشتر از دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) می‌باشد.

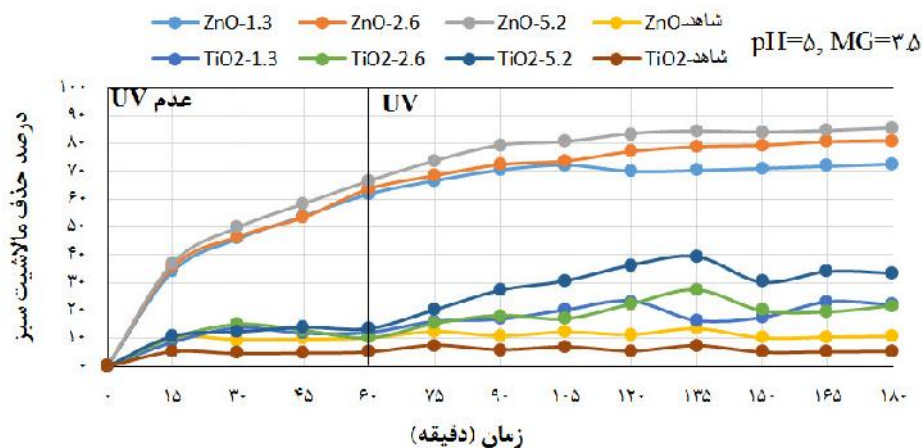
اکسید روی (ZnO) در غلظت ۵/۲ میلی‌گرم بر لیتر و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۸۵/۶۱ درصد بود. همچنین درصد حذف توسط نانوذره اکسید روی



شکل ۳. تصویر پراش اشعه ایکس (XRD) از نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>)



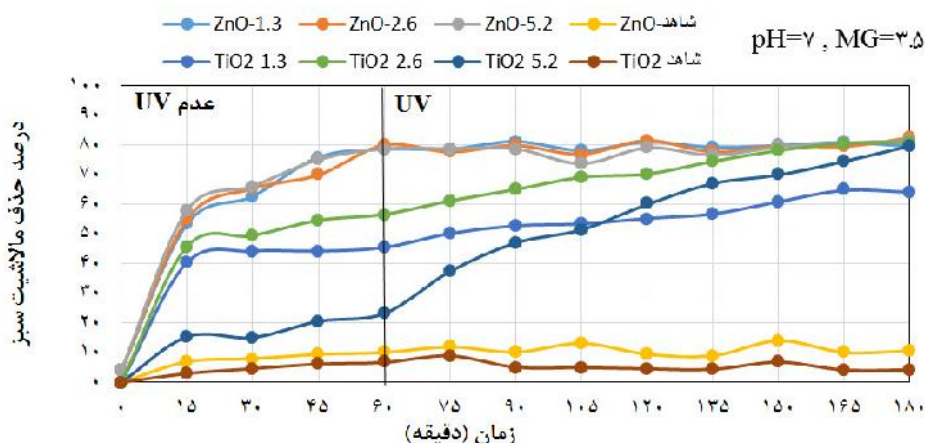
شکل ۴. تصویر پراش اشعه ایکس (XRD) از نانوذره اکسید روی (ZnO)



شکل ۵. درصد حذف مالاخیت سبز در غلظت ۳/۵ میلی‌گرم بر لیتر و pH=۵

اکسید روی (ZnO) در غلظت ۲/۶ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۸۲/۵۶ درصد بود. همچنین درصد حذف توسط نانوذره اکسید روی (ZnO) در زمان بیشتر تماس، بیشتر از دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) می باشد.

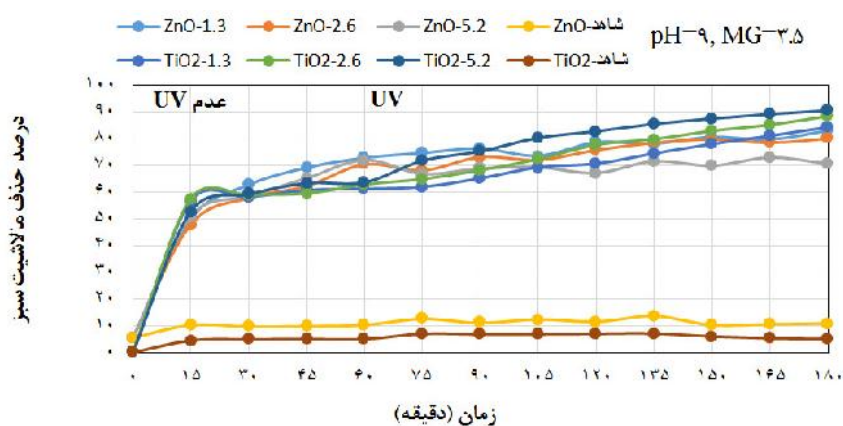
در شکل ۶ درصد حذف مالاشریت سبز در غلظت ۳/۵ میلی گرم بر لیتر و pH=۷ نشان داده شده است. بیشترین درصد حذف توسط نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) در غلظت ۲/۶ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۸۱/۰۳ درصد و



شکل ۶. درصد حذف مالاشریت سبز در غلظت ۳/۵ میلی گرم بر لیتر و pH=۷

اکسید روی (ZnO) در غلظت ۱/۳ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۸۳/۰۱ درصد بود. همچنین درصد حذف توسط نانوذره دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) در زمان بیشتر تماس، بیشتر از اکسید روی (ZnO) می باشد.

در شکل ۷ درصد مالاشریت سبز در غلظت ۳/۵ میلی گرم بر لیتر و pH=۹ نشان داده شده است. بیشترین درصد حذف توسط نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) در غلظت ۵/۲ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۹۰/۵۱ درصد و



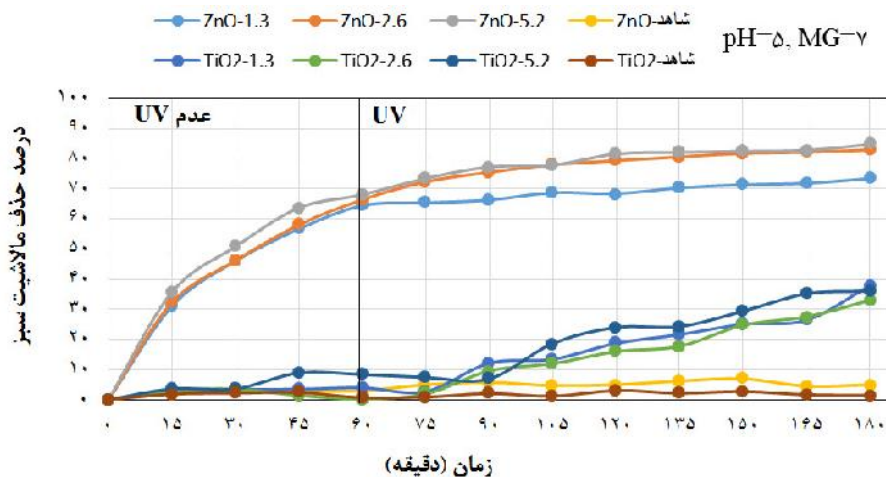
شکل ۷. درصد حذف مالاشریت سبز در غلظت ۳/۵ میلی گرم بر لیتر و pH=۹

بیشترین درصد حذف توسط نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) در غلظت ۱/۳ میلی گرم بر لیتر و

در شکل ۸ درصد حذف مالاشریت سبز در غلظت ۷ میلی گرم بر لیتر و pH=۵ نشان داده شده است.

همچنین درصد حذف توسط نانوذره اکسید روی (ZnO) در زمان بیشتر تماس، بیشتر از دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) می باشد.

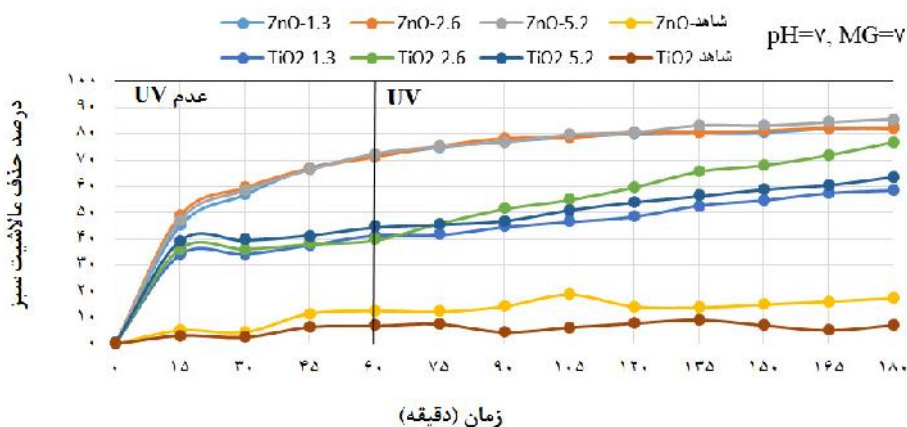
مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۳۷/۸۴ درصد و اکسید روی (ZnO) در غلظت ۵/۲ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۸۴/۶۷ درصد بود.



شکل ۸. درصد حذف مالاشیت سبز در غلظت ۷ میلی گرم بر لیتر و pH=۵

اکسید روی (ZnO) در غلظت ۵/۲ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۸۵/۵۱ درصد بود. همچنین درصد حذف توسط نانوذره اکسید روی (ZnO) در زمان بیشتر تماس، بیشتر از دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) می باشد.

در شکل ۹ درصد حذف مالاشیت سبز در غلظت ۷ میلی گرم بر لیتر و pH=۷ نشان داده شده است. بیشترین درصد حذف توسط نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) در غلظت ۲/۶ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۷۶/۸۱ درصد و

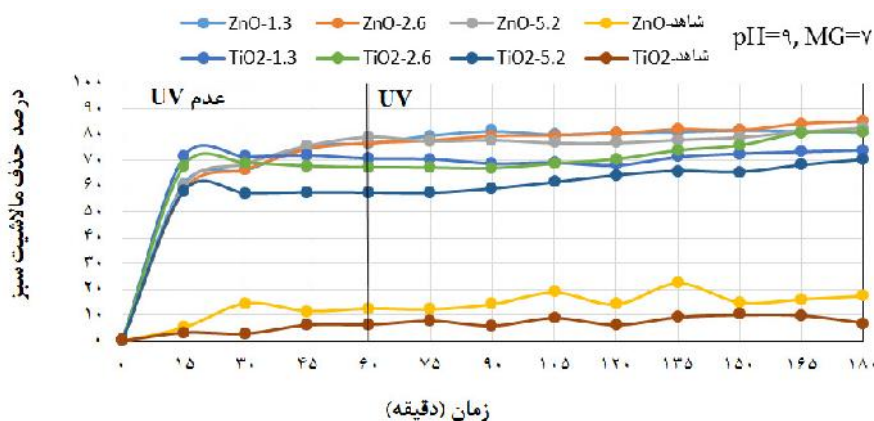


شکل ۹. درصد حذف مالاشیت سبز در غلظت ۷ میلی گرم بر لیتر و pH=۷

اکسید روی (ZnO) در غلظت ۲/۶ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۸۵/۲۶ درصد بود. همچنین درصد حذف توسط نانوذره اکسید روی (ZnO) در زمان بیشتر تماس، بیشتر از دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) می باشد.

در شکل ۱۰ درصد حذف مالاشیت سبز در غلظت ۷ میلی گرم بر لیتر و pH=۹ نشان داده شده است. بیشترین درصد حذف توسط نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) در غلظت ۲/۶ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۸۱/۴۱ درصد و

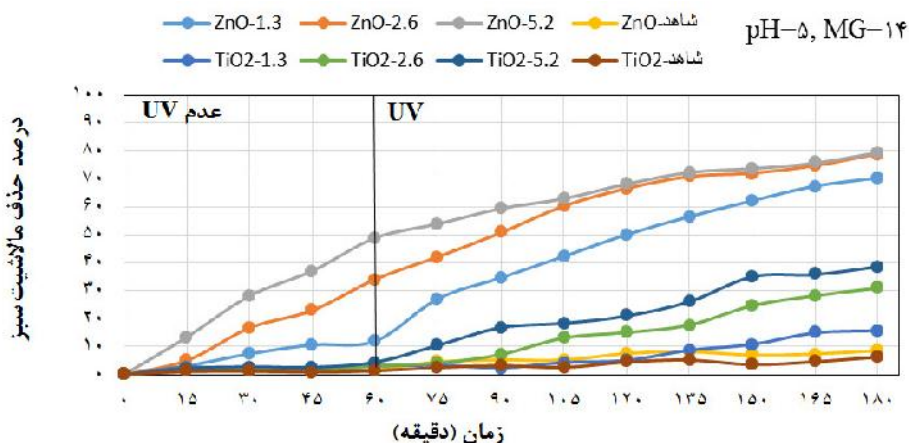




شکل ۱۰. درصد حذف مالا شیت سبز در غلظت ۷ میلی گرم بر لیتر و pH=۹

اکسید روی (ZnO) در غلظت ۵/۲ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۷۹/۳۵ درصد بود. همچنین درصد حذف توسط نانوذره اکسید روی (ZnO) در زمان بیشتر تماس، بیشتر از دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) می باشد.

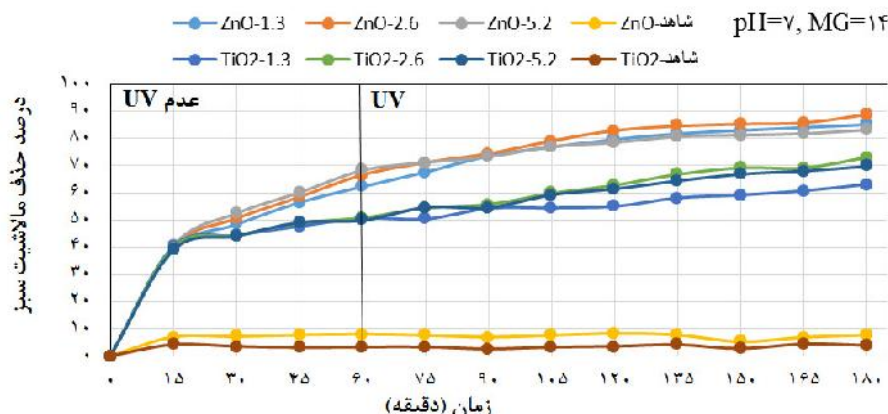
در شکل ۱۱ درصد حذف مالا شیت سبز در غلظت ۱۴ میلی گرم بر لیتر و pH=۵ نشان داده شده است. بیشترین درصد حذف توسط نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) در غلظت ۵/۲ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۳۸/۶۳ درصد و



شکل ۱۱. درصد حذف مالا شیت سبز در غلظت ۱۴ میلی گرم بر لیتر و pH=۵

(ZnO) در غلظت ۲/۶ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۸۸/۸۴ درصد بود. همچنین درصد حذف توسط نانوذره اکسید روی (ZnO) در زمان بیشتر تماس، بیشتر از دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) می باشد.

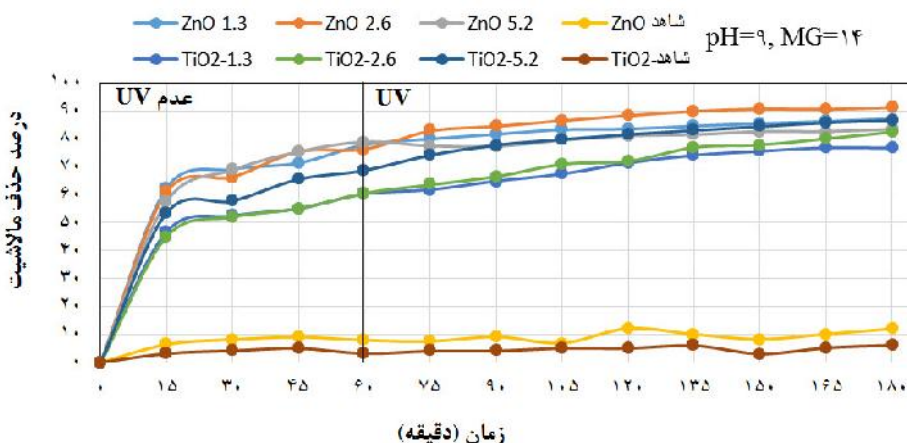
در شکل ۱۲ درصد حذف مالا شیت سبز در غلظت ۱۴ میلی گرم بر لیتر و pH=۷ نشان داده شده است. بیشترین درصد حذف توسط دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) در غلظت ۲/۶ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۷۳/۰۱ درصد و اکسید روی



شکل ۱۲. درصد حذف مالاشیت سبز در غلظت ۱۴ میلی گرم بر لیتر و pH=۷

اکسید روی (ZnO) در غلظت ۲/۶ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۹۱/۲۲ درصد بود. همچنین نرخ حذف توسط نانوذره اکسید روی (ZnO) در زمان بیشتر تماس، بیشتر از دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) می باشد.

در شکل ۱۳ درصد حذف مالاشیت سبز در غلظت ۱۴ میلی گرم بر لیتر و pH=۹ نشان داده شده است. بیشترین درصد حذف توسط نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) در غلظت ۵/۲ میلی گرم بر لیتر و مدت زمان ۱۸۰ دقیقه به مقدار ۸۶/۴۸ درصد و



شکل ۱۳. درصد حذف مالاشیت سبز در غلظت ۱۴ میلی گرم بر لیتر و pH=۹

(UV) در هر سه غلظت بیشتر از مدت زمان عدم تابش نور فرابنفش (UV) بود. به نظر می رسد با افزایش زمان تابش نور فرابنفش (UV)، درصد حذف ترکیبات آلی از جمله مالاشیت سبز افزایش می یابد که با مطالعه قاسمی و همکاران (۱۳۹۵) در مورد کارایی فتوکاتالیست نانواکسید تیتانیوم تثبیت شده با زئولیت در حذف آلاینده های آلی پساب پالایشگاه نفت مطابقت دارد (۱۹). دلیل این موضوع را می توان

**بحث**

**اثر زمان تماس بر فرآیند حذف**

زمان تماس، یکی از متغیرهای مؤثر در افزایش عملکرد سیستم های فتوکاتالیستی است. نمونه ها به مدت ۱۸۰ دقیقه (۶۰ دقیقه در عدم تابش نور فرابنفش (UV) و ۱۲۰ دقیقه تحت تابش فرابنفش (UV)) بودند که نتایج نشان دادند نرخ حذف مالاشیت سبز در مدت زمان تحت تابش نور فرابنفش

میلی گرم بر لیتر مشاهده شد. در غلظت بالای مالاشیت سبز به دلیل سطح تماس ویژه بیشتر نانوذرات اکسید روی (ZnO) نسبت به دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ )، مولکول های رنگی بیشتری را روی خودش جذب می کند و حذف بیشتری به دنبال داشت.

#### اثر pH بر فرآیند حذف

pH با تأثیر گذاشتن بر مولکول های آلاینده، بار سطحی کاتالیست، نرخ و مکانیسم تولید رادیکال های هیدروکسیل عامل مهمی در تجزیه و حذف آلاینده های آلی توسط اکسیدهای نیمه هادی (مانند دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) و اکسید روی (ZnO)) می باشد (۱۹). به طوری که اثر pH برای حذف مالاشیت سبز در سه pH ۵، ۷ و ۹ بررسی شد. بیشترین درصد حذف در غلظت ۳/۵ میلی گرم بر لیتر مالاشیت سبز برای نانوذره دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) در pH قلیایی = ۹ و غلظت ۵/۲ میلی گرم بر لیتر به مقدار ۹۰/۵۱ درصد و برای اکسید روی (ZnO) در pH اسیدی = ۵ و غلظت ۵/۲ میلی گرم بر لیتر به مقدار ۸۵/۶۱ درصد بود. همچنین بیشترین درصد حذف در غلظت ۷ میلی گرم بر لیتر مالاشیت سبز برای نانوذره دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) در pH قلیایی = ۹ و غلظت ۲/۶ میلی گرم بر لیتر به مقدار ۸۱/۴۱ درصد و برای اکسید روی (ZnO) در pH خنثی = ۷ و غلظت ۵/۲ میلی گرم بر لیتر به مقدار ۸۵/۵۱ درصد بود. همین طور بیشترین درصد حذف در غلظت ۱۴ میلی گرم بر لیتر مالاشیت سبز برای نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) در pH قلیایی = ۹ و غلظت ۵/۲ میلی گرم بر لیتر به مقدار ۸۶/۴۸ درصد و برای اکسید روی (ZnO) در pH قلیایی = ۹ و غلظت ۲/۶ میلی گرم بر لیتر به مقدار ۹۱/۲۳ درصد بود. بنابراین بیشترین درصد حذف برای هر سه غلظت مالاشیت سبز توسط نانوذره دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) در pH قلیایی = ۹ و برای اکسید روی (ZnO) در هر سه pH (اسیدی، خنثی و قلیایی) بود و بین کاهش و افزایش غلظت مالاشیت سبز و pH برای این

تجزیه و حذف مالاشیت سبز توسط رادیکال های آزاد تولید شده ناشی از برانگیختگی الکترونی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) و اکسید روی (ZnO) در مدت زمان فرآیند دانست (۲۰). همچنین با افزایش زمان تماس، به دلیل افزایش احتمال برخورد مولکول های رنگزا با سطح جاذب، جذب سطحی بیشتر و در نتیجه درصد حذف مالاشیت سبز افزایش می یابد (۲۱).

#### اثر غلظت مالاشیت سبز بر فرآیند حذف

غلظت مالاشیت سبز (غلظت های ۳/۵، ۷ و ۱۴ میلی گرم بر لیتر) تأثیر بسزایی در فرآیند فتوکاتالیستی حذف این آلاینده داشت. در نانوذره دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) با افزایش غلظت مالاشیت سبز، درصد حذف آن به نسبت کمتر بود و بیشترین مقادیر درصد حذف در غلظت ۳/۵ میلی گرم بر لیتر مالاشیت سبز مشاهده شد. که با مطالعه تور<sup>۱</sup> و همکاران در مورد تخریب فتوکاتالیستی رنگ کریسوفین جی با استفاده از فرابنفش/دی اکسید تیتانیوم ( $UV/TiO_2$ ) در یک راکتور دوغاب کم عمق مطابقت دارد (۲۲). در غلظت های بالاتر مقادیر زیادی از مالاشیت سبز بر روی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) جذب شده که مانع از واکنش مولکول رنگ با رادیکال های آزاد و حفره های الکترونی می گردد (۲۳). با افزایش غلظت مالاشیت سبز نیز انتقال فوتون نوری کاهش می یابد و فوتون های نوری قبل از اینکه به ذرات کاتالیست دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) برسند، توسط مالاشیت سبز جذب می شوند (۲۴). همچنین در نانوذره اکسید روی (ZnO) درصد حذف مالاشیت سبز متفاوت و در هر سه غلظت به نسبت حذف مالاشیت سبز مشاهده و ابتدا در غلظت کم ۳/۵ میلی گرم بر لیتر راندمان حذف با غلظت ۷ تقریباً برابر بود و سپس با افزایش غلظت رنگ تا ۱۴ میلی گرم بر لیتر، راندمان حذف افزایش یافت. به طوری که بیشترین مقدار درصد حذف در غلظت ۱۴

<sup>1</sup> Toor

پژوهش ۳ غلظت ۱/۳، ۲/۶ و ۵/۲ میلی گرم بر لیتر نانوذرات دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) و اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) برای کارایی روش فتوکاتالیستی برای حذف مالاشیت سبز از محلول های آبی استفاده شد. با افزایش غلظت نانوذره از ۱/۳ تا ۲/۶ و ۵/۲ میلی گرم بر لیتر، درصد حذف افزایش یافت و بیشترین مقادیر درصد حذف را در دو غلظت ۲/۶ و ۵/۲ میلی گرم بر لیتر مشاهده شد. همچنین بیشترین مقدار حذف برای نانوذره دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) در غلظت ۵/۲ میلی گرم بر لیتر به مقدار ۹۰/۵۱ درصد و برای نانوذره اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) در غلظت ۲/۶ میلی گرم بر لیتر به مقدار ۹۱/۲۳ درصد مشاهده شد که با نتایج مطالعه چاکرابارتی<sup>۱</sup> و همکاران در مورد تخریب فتوکاتالیستی رنگ های نساجی در فاضلاب با استفاده از اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) به عنوان کاتالیست نیمه هادی مطابقت داشت (۲۴). دلیل این موضوع می توان به این علت باشد که با افزایش سطح کاتالیست یا نانوذره در نمونه، میزان بیشتری حفره الکترونی ایجاد و الکترون های آزاد شده، رادیکال های هیدروکسیل بیشتری تولید می کنند و افزایش رادیکال های فعال باعث افزایش تجزیه و حذف ساختار مولکول رنگ مالاشیت سبز در نمونه می شود (۲۸).

### نتیجه گیری

با توجه به نتایج این مطالعه می توان نتیجه گرفت که بیشترین درصد حذف مالاشیت سبز برای نانوذره دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) (در غلظت مالاشیت سبز ۳/۵ میلی گرم بر لیتر، pH ۹، غلظت ۵/۲ میلی گرم بر لیتر نانوذره و ۱۸۰ دقیقه) ۹۰/۵۱ درصد می باشد. همچنین برای نانوذره اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) (در غلظت مالاشیت سبز ۱۴ میلی گرم بر لیتر، pH ۹، غلظت ۲/۶ میلی گرم بر لیتر نانوذره و ۱۸۰ دقیقه) ۹۱/۲۳ درصد بود. ولی به صورت کلی و در هر چهار شرایط زمان تماس، غلظت مالاشیت سبز، نانوذره و pH کارایی

نانوذره ارتباط معنی داری وجود داشت. نتیجه این پژوهش برای اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) در خصوص درصد افزایش حذف بیشتر مالاشیت سبز توسط نانوذره اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) در pH قلیایی با مطالعه سایکا و همکاران در مورد عملکرد فتوکاتالیستی نانوذره اکسید روی ( $\text{ZnO}$ ) برای تجزیه مالاشیت سبز تحت تأثیر نور خورشید به دلیل تولید گروه های هیدروکسیل مطابقت داشت (۱۶). همچنین نتیجه این پژوهش برای نانوذره دی اکسید تیتانیوم ( $\text{TiO}_2$ ) با مطالعه قربانی و همکاران در مورد کاربرد روش سطح پاسخ جهت بهینه سازی حذف رنگ مالاشیت سبز با نانوجاذب Cl-nZVI مطابقت داشت (۲۵). به گونه ای که در pH اسیدی نسبت به قلیایی موجب کاهش تماس آلاینده (مالاشیت سبز) با سطح کاتالیست شده و منجر به کم شدن میزان درصد حذف می شود. در pH اسیدی به علت انحلال فتوکاتالیست، راندمان حذف مالاشیت سبز مقداری کمتر بود و با افزایش pH به علت غلظت یون هیدروکسیل و نقش مؤثر آن در تولید رادیکال های هیدروکسیل، درصد حذف مالاشیت سبز افزایش یافت (۱۵). رادیکال های هیدروکسیل در اثر تماس بین یون های هیدروکسیل و حفره های مثبت تشکیل و گونه های غالب در pH خنثی و قلیایی هستند. با حضور رادیکال های هیدروکسیل، فرصت کافی برای تماس آلاینده (مالاشیت سبز) با سطح کاتالیست وجود داشته و می تواند منجر به افزایش میزان درصد حذف آن شود (۲۶). نتایج پژوهش های دیگر نشان می دهد که تأثیر گذاری pH بسته به نوع و ساختار آلاینده متفاوت می باشد (۲۷).

### اثر غلظت نانوذرات بر فرآیند حذف

یک عامل تأثیر گذار دیگر بر فرآیند فتوکاتالیستی حذف، غلظت کاتالیست یا نانوذره در این فرآیند می باشد. به طوری که به طور مستقیم با تأثیر گذاشتن بر روی تعداد سایت های فعال در دسترس، فرآیند حذف را تحت تأثیر قرار می دهد. در این

<sup>۱</sup> Chakrabarti

سیستم‌های پیوسته، ملاحظات اقتصادی استفاده از روش‌های تصفیه اکسیداسیونی برای حذف مالاخیت سبز در مقیاس صنعتی و نیمه‌صنعتی در مقایسه با سیستم‌های فعلی مورد استفاده در صنایع، استفاده از نانوذرات آلایش شده با عناصری از جمله مس و پالادیم و به کار بردن تعداد لامپ‌های فرابنفش بیشتر برای حذف مالاخیت سبز از محلول‌های آبی اشاره کرد.

#### تشکر و قدردانی

این مقاله مورد حمایت دانشگاه‌های بیرجند و صنعتی خاتم‌الانبیاء بوده و نویسندگان مقاله از این دانشگاه‌ها تشکر و قدردانی می‌کنند.

حذف اکسید روی (ZnO) بیشتر از دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) بود. می‌توان نتیجه گرفت که روش فتوکاتالیستی تحت تأثیر تابش نور فرابنفش (UV) و دو نانوذره دی‌اکسید تیتانیوم (TiO<sub>2</sub>) و اکسید روی (ZnO)، روش مناسبی برای حذف مالاخیت سبز از محلول‌های آبی می‌باشد. همچنین این فرآیند می‌تواند به عنوان یک راهکار اقتصادی، عملی و کاربردی برای حذف آلاینده رنگی مالاخیت سبز از خروجی پساب صنایعی از جمله صنایع نساجی، چاپ، رنگرزی، مواد غذایی، لوازم آرایشی و کاغذ حاوی این آلاینده اشاره کرد.

از جمله محدودیت‌ها و پیشنهاد‌های این مطالعه می‌توان به کارایی حذف روش‌های اکسیداسیونی در

#### References

- 1- Huang CH, Chang KP, Ou HD, Chiang YC, Wang CF. Adsorption of cationic dyes onto mesoporous silica. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011; 141(1-3): 102-9.
- 2- Moradi M, Sharafi K, Rahimi S, Sharafi H, Ghayebzadeh M. The effect study of Acetic acid on the scoria performance in removing of Malachite from aquatic environments: Determination of model, isotherms and reaction kinetics. *J Shahrekord Univ Med Sci*. 2017; 19(2): 109-23.
- 3- Mohamadi AS, Sarkhosh M, Atafar Z, Avazpour M, Nazari S, Rezaei S, Mohseni SM, Baziar B. Removal of malachite green, a hazardous dye using graphene oxide as an adsorbent from aqueous phase. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2016; 8(3): 624-33.
- 4- Kosha M, Farhadeian O, Dorafshan S, Mahbobi Sofeiani N. Optimization of malthus green green's adsorption from aquatic solutions using green microalgae. *Journal of Environmental Studies*. 2014; 40(1): 176-63.
- 5- Srivastava S, Gupta A, Srivastava P, Abhinav A. Acute toxicity of malachite green to fingerlings of common carp, *Cyprinus carpio*. *J. Biol. Mem*. 2004; 30(2): 120-1.
- 6- Samadi Z, Khosravi R, Nabizadeh R, Alimohmmadi M, Yaghmaeian K. Investigation of Photocatalytic Reduction of Cr (VI) from Aqueous Solutions by Using Green Iron Nanoparticles: A Laboratory Study. *JRUMS*. 2017; 15(12): 1133-46.
- 7- Yang J, Li D, Zhang Z, Li Q, Wang H. A study of the photocatalytic oxidation of formaldehyde on Pt/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2000 Dec 4; 137(2-3): 197-202.
- 8- Yang T, Doudrick K, Westerhoff P. Photocatalytic reduction of nitrate using titanium dioxide for regeneration of ion exchange brine. *Water research*. 2013 Mar 1; 47(3): 1299-307.
- 9- Wang Y, Yan Z, Wang X. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye over Novel Porous Ti-Sn Nanocomposites Prepared by Hydrothermal Method. *International Journal of Photoenergy*. 2014; 2014.
- 10- Fakhri A, Behrouz S, Tyagi I, Agarwal S, Gupta VK. Synthesis and characterization of ZrO<sub>2</sub> and carbon-doped ZrO<sub>2</sub> nanoparticles for photocatalytic application. *Journal of Molecular Liquids*. 2016 Apr 1; 216: 342-6.
- 11- Zhang AY, Wang WK, Pei DN, Yu HQ. Degradation of refractory pollutants under solar light irradiation by a robust and self-protected ZnO/CdS/TiO<sub>2</sub> hybrid photocatalyst. *Water research*. 2016 Apr 1; 92: 78-86.

- 12- Suriyaraj SP, Benasir Begam M, Deepika SG, Biji P, Selvakumar R. Photocatalytic removal of nitrate using TiO<sub>2</sub>/polyacrylonitrile nanofiber membrane synthesized by co-electrospinning process. *Water Science and Technology: Water Supply*. 2014 Aug 1; 14(4): 554-60.
- 13- Kerkez O, Boz I. Efficient removal of methylene blue by photocatalytic degradation with TiO<sub>2</sub> nanorod array thin films. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2013 Dec 1; 110(2): 543-57.
- 14- Asilturk M, Sayilkan F, Arpaç E. Effect of Fe<sup>3+</sup> ion doping to TiO<sub>2</sub> on the photocatalytic degradation of Malachite Green dye under UV and vis-irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2009 Mar 5; 203(1): 64-71.
- 15- Akhlaghian F, Azadi H. Removal of Rhodamine B from aqueous solution using photocatalyst of nanowire of zinc oxide doped with lanthanum. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2017 Sep 15; 10(2): 249-58.
- 16- Saikia L, Bhuyan D, Saikia M, Malakar B, Dutta DK, Sengupta P. Photocatalytic performance of ZnO nanomaterials for self-sensitized degradation of malachite green dye under solar light. *Applied Catalysis A: General*. 2015 Jan 25; 490: 42-9.
- 17- Peng T, Zhao D, Dai K, Shi W, Hirao K. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with mesoporous anatase wall and high photocatalytic activity. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005; 109(11): 4947-52.
- 18- Zhang R, Gao L. Preparation of nanosized titania by hydrolysis of alkoxide titanium in micelles. *Materials Research Bulletin*. 2002; 37(9): 1659-66.
- 19- Ghasemi Z, Younesi H, Zinatizadeh A. Efficiency of immobilized nano tio<sub>2</sub> on fe-zsm-5 zeolite in organic pollutants removal from petroleum refinery wastewater. *Journal of Water and Wastewater*. 2016; 27(2): 22-33.
- 20- Dehghani fard E, Jonidi Jafari A, Rezae Kalantari R, Gholami M, Esrafil A. Photocatalytic Removal of Aniline from Synthetic Wastewater using ZnO Nanoparticle under Ultraviolet Irradiation. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2012; 5(2): 167-78.
- 21- Chingombe P, Saha B, Wakeman RJ. Sorption of atrazine on conventional and surface modified activated carbons. *Journal of colloid and interface science*. 2006 Oct 15; 302(2): 408-16.
- 22- Toor AP, Verma A, Jotshi CK, Bajpai PK, Singh V. Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO<sub>2</sub> in a shallow pond slurry reactor. *Dyes and pigments*. 2006 Jan 1; 68(1): 53-60.
- 23- Ehrampoush MH, Moussavi GH, Ghaneian MT, Rahimi S, Ahmadian M. Removal of methylene blue (MB) dye from textile synthetic wastewater using TiO<sub>2</sub>/UV-C photocatalytic process. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*. 2010; 4(9): 4279-85.
- 24- Chakrabarti S, Dutta BK. Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst. *Journal of hazardous materials*. 2004 Aug 30; 112(3): 269-78.
- 25- Ghorbani f, Molavi h, Fathi s, Piri f. Application of response surface methodology to optimize malachite green removal by cl-nzvi nanocomposites. *Journal of Water and Wastewater*. 2017; 28(4): 79-92.
- 26- Yousefi Z, Fazeli M, Taghavi M. Photocatalyst decomposition of dye by TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *HOZAN Journal Environment Science*. 2017; 2: 1-13.
- 27- Shifu C, Gengyu C. Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using floating photocatalyst TiO<sub>2</sub>· SiO<sub>2</sub>/beads by sunlight. *Solar Energy*. 2005 Jul 1; 79(1): 1-9.
- 28- Kuo WS, Ho PH. Solar photocatalytic decolorization of methylene blue in water. *Chemosphere*. 2001 Oct 1; 45(1): 77-83.