

# معرفی نانوفوتوکاتالیست $Sb/TiO_2-Fe_3O_4$ سازگار با محیط زیست برای حذف ترکیب‌های فنولی

مریم چمنی

گروه محیط زیست، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران غرب، تهران، ایران

عبدالله فلاح شجاعی\*<sup>+</sup>

گروه شیمی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

**چکیده:** ترکیب‌های فنولی در زمره آلاینده‌های متداول منابع آبی هستند. تجزیه کاتالیزگری نوری با استفاده از نانوفوتوکاتالیست‌های نیمه رسانا یک روش مؤثر و پرکاربرد برای حذف این ترکیب‌ها است. در این کار پژوهشی، نانوفوتوکاتالیست‌های  $Sb/TiO_2-Fe_3O_4$  با صفر تا ۱۰ درصد وزنی آنتیموان با موفقیت سنتز شد و ساختار آن‌ها با استفاده از روش‌های  $FT-IR$ ،  $XRD$  و  $SEM$  شناسایی شد. با استفاده از الگوی  $XRD$  و معادله شرر اندازه ذره‌های سنتز شده محاسبه شد که با میانگین اندازه نانوذره‌ها دیده شده در تصویرهای  $SEM$  که حدود ۵۰ نانومتر است همخوانی دارد. همچنین تأثیر پارامترهای گوناگونی مانند غلظت اولیه آلاینده و غلظت آنتیموان، دما،  $pH$  و مقدار کاتالیست بررسی شد. فنول و ۴- نیتروفنول توسط  $Sb/TiO_2-Fe_3O_4$  (۵ درصد وزنی آنتیموان) به ترتیب ۷۰٪ و ۹۵ درصد تجزیه شدند.

**واژه‌های کلیدی:** فنول؛ ۴- نیتروفنول؛ فوتوکاتالیست  $Sb/TiO_2-Fe_3O_4$ ؛ تجزیه نوری؛ سل - ژل.

**KEYWORDS:** Phenol; 4-Nitrophenol;  $Sb/TiO_2-Fe_3O_4$ ; photocatalyst; Photodegradation; Sol-gel.

## مقدمه

صنایعی مانند تبدیل ذغال سنگ به گاز<sup>(۱)</sup>، تولید رزین پلیمری، خالص سازی نفت، کارخانه‌های ذغال کک، و آسیاب کردن کاغذ است [۴]. فنول توسط سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا در زمره آلاینده‌ها و ترکیب‌های سرطان زا معرفی شده است [۵]. فرایندهای بسیاری مانند استخراج توسط حلال‌های شیمیایی، اکسایش شیمیایی و اکسایش تر، سوپرکلریناسیون، ازناسیون و جذب کربن سطحی برای حذف فنول و مشتق‌های آن در آب و پساب به کار رفته‌اند که هر کدام برتری‌ها و عیب‌های خود را دارند [۶].

در دهه‌های اخیر آلودگی‌های محیط زیستی به علت اثرهای زیان بار بر سلامت انسان و موجودهای زنده به شکل چشمگیری مورد توجه بوده است [۱]. فنول و ترکیب‌های فنولی در زمره آلاینده‌های متداول منابع آبی هستند که به همراه منابع طبیعی و مصنوعی وارد محیط‌های آبی می‌شوند [۲،۳] اما اصلی‌ترین راه ورود فنول به محیط‌های آبی، منابع مصنوعی همچون ساخت رزین، پلاستیک، چسب لاستیک، آهن، فولاد، آلومینیوم، سم‌های حشره کش، قارچ کش و باکتری کش [۳]، تخلیه مواد شیمیایی

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: shoja47@yahoo.com

(۱) Gasification

۲ به ۱ در آب مقطر یون‌زدایی شده حل شد و تحت امواج فراصوت در دمای  $65^{\circ}\text{C}$  قرار داده شد، با افزودن سود تحت گاز آرگون رنگ محلول کم کم از نارنجی به سیاه تغییر کرد تا سرانجام با رسیدن pH به ۱۰ رنگ محلول به طور کامل سیاه شد که نشان دهنده تشکیل فاز  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  می‌باشد. در پایان نانو ذره‌های مغناطیسی سنتز شده به وسیله یک میدان مغناطیسی خارجی جدا شد و پس از دو بار شستشو توسط آب مقطر یون‌زدایی شده و استون، درون آن در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  به مدت ۲۴ ساعت خشک شد. سپس رسوب‌های خشک شده با هاون به خوبی خرد شد.

#### سنتز نانو ذره‌های $\text{TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$

نخست نانو ذره‌های آهن اکسید سنتز شده در استیک اسید گلاسیال پخش شد. سپس تترا ایزوپروپیل اورتو تیتانات و آب یون‌زدایی شده هم‌زمان قطره قطره تحت امواج فراصوت به این محلول افزوده شد و پس از ۱۵ دقیقه ترکیب سل ماندی تشکیل شد. ظرف واکنش به مدت ۱ ساعت در حمام روغن در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت و ترکیب بالا از سل به ژل تغییر کرد. رسوب به دست آمده پس از صاف شدن و دو بار شستشو با آب یون‌زدایی شده و یک بار شستشو با استون در داخل آن در دمای  $50^{\circ}\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. سپس رسوب‌های خشک شده با هاون به خوبی خرد شد.

#### سنتز نانو ذره‌های $\text{Sb-TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$

نانو ذره‌های  $\text{Sb-TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  به روش سل - ژل سنتز شدند. در این پژوهش، نانو ذره‌های  $\text{Sb-TiO}_2\text{-Fe}_3\text{O}_4$  با غلظت های صفر و ۵ و ۱۰ درصد وزنی آنتیموان دوپه<sup>(۲)</sup> (وارد کردن ذره‌های ناخالصی در یک ماده) شدند. نخست نانو ذره‌های آهن اکسید تحت امواج فراصوت در استیک اسید گلاسیال پخش شد، سپس تترا ایزوپروپیل اورتو تیتانات و ۰/۲ و ۰/۴ میلی لیتر پنتا آنتیموان کلرید (به ترتیب برای تهیه درصد‌های وزنی ۵ و ۱۰ آنتیموان) تحت گاز آرگون در نیتریک اسید حل شد و آب دیونیزه به طور هم‌زمان تحت امواج فراصوت قطره قطره به محلول بالا افزوده شد و پس از ۱۵ دقیقه ترکیب سل ماندی تشکیل شد. ظرف واکنش به مدت ۱ ساعت در حمام روغن در دمای  $100^{\circ}\text{C}$  قرار گرفت و ترکیب بالا از سل به ژل تغییر کرد. رسوب به دست آمده پس از صاف شدن و دو بار شستشو با آب یون‌زدایی شده و یک بار شستشو

نانوفناوری که علم تولید ذره‌ها در اندازه‌های به تقریب بین ۱ و ۱۰۰ نانومتر است در سال‌های اخیر به سرعت توسعه یافته است [۷]. سنتز نانو ذره‌ها با توجه به اندازه، شکل، ترکیب ساختاری، ویژگی‌های و کاربردهای نهفته بسیار مورد توجه است [۸،۹]. استفاده از فرایندهای فوتوکاتالیستی ناهمگن<sup>(۱)</sup> برای حذف آلاینده‌ها از آب، پساب و هوا به یک روش مؤثر و پرکاربرد تبدیل شده است. تعریف عمومی واکنش‌های کاتالیزگری نوری عبارت است از واکنش‌های شیمیایی که با کمک نوری که ترکیب‌ها جذب می‌کنند انجام شده و کاتالیست در طول مدت زمان واکنش بدون تغییر باقی می‌ماند [۱۰]. تجزیه فوتوکاتالیستی آلاینده‌های آلی با استفاده از نانو فوتوکاتالیست های نیمه‌رسانای پراکنده و معلق در پساب برتری‌های یگانه‌ای مانند فعالیت زیاد، هزینه کم (استفاده از انرژی ارزان قیمت خورشیدی) و معدنی سازی کامل را دارد. برای ساخت فوتوکاتالیست‌های مغناطیسی سه ماده مغناطیسی پرکاربرد عبارتند از مگنتیت ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )، مگمیت ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) و  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  که پایه‌ای برای کاتیون‌های فلزی دو ظرفیتی  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  است [۱۱]. فوتوکاتالیست‌های اصلاح شده با ناخالصی‌های فلزهای واسطه فعالیت بهتری نسبت به فوتوکاتالیست‌های خالص دارند. فلزهای واسطه می‌توانند با تحت تأثیر قرار دادن ویژگی‌هایی از جمله میزان انرژی گپ و بازترکیب الکترون - حفره، بازده فرایند را تغییر دهند [۱۲]. در نتیجه در این مطالعه، در ادامه کارهای گروه پژوهشی حاضر [۱۳]، حذف کاتالیزگری نوری آلاینده‌های فنولی در محیط آبی با استفاده از آنتیموان نشانده شده بر روی بستر نانو اکسید مغناطیسی آهن و تأثیر عامل‌های گوناگون بر حذف این آلاینده‌ها بررسی شد.

### بخش تجربی

#### مواد و روش‌ها

##### مواد شیمیایی مورد استفاده

آهن (III) کلرید ۶ آبه ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )، آهن (II) کلرید ۴ آبه ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )، فنول ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ )، ۴- نیتروفنول ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$ )، ۴- آمینوآنتی پیرین ( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ )، آنتیموان پنتا کلرید ( $\text{SbCl}_5$ ) از شرکت مرک خریداری شدند و بدون خالص سازی بیش‌تر استفاده شدند.

#### سنتز نانو ذره‌های $\text{Fe}_3\text{O}_4$

نخست آهن (III) کلرید ۶ آبه و آهن (II) کلرید ۴ آبه را با نسبت مولی

(۱) Heterogeneous

(۲) Doping

**اندازه گیری فنول به روش فوتومتریگ**

این روش برای مقدار بیش از ۲۰ میکرو گرم فنول مناسب بوده و کم‌تر از این مقدار را نشان نمی‌دهد. تمام مواد و معرفها با آب مقطر بدون فنول و کلر تهیه شده است. ۱۰۰ میلی گرم فنول را در آب مقطر حل شد و به حجم ۱۰۰ سی سی رسانده شد و در ظرف شیشه‌ای قهوه‌ای رنگ و در یخچال نگهداری شد و در مرحله‌های بعدی آزمایش از محلول یاد شده برای تهیه نمونه‌های آب آلوده به فنول، با غلظت‌های مورد نیاز برای آزمایش‌ها با رقیق سازی به کمک آب مقطر استفاده شد. نخست مقدار ۱۰۰ میلی لیتر از نمونه برداشته شد و در ارلن ۲۵۰ میلی‌لیتری ریخته شد. در ارلن دیگر نیز ۱۰۰ میلی لیتر آب مقطر به عنوان شاهد ریخته و هر عملی که روی نمونه انجام شد روی شاهد هم انجام داده شد. ۲٫۵ میلی لیتر آمونیوم هیدروکسید<sup>(۱)</sup> ۰٫۵ نرمال به محلول افزوده شد و بی‌درنگ pH با بافر فسفات به  $7.9 \pm 0.1$  رسانده شد. سپس یک میلی لیتر ۴ - آمینو آنتی پیرین<sup>(۲)</sup> که روزانه ساخته می‌شد، اضافه کرده و به طور کامل مخلوط شد. مقدار یک میلی لیتر پتاسیم فری سیانید<sup>(۳)</sup> (این محلول بر طبق استاندارد روش، هفتگی ساخته شد) به آن افزون و هم زده شد. به مدت ۱۵ دقیقه صبر کرده و سپس جذب آن در طول موج ۵۰۰ نانومتر در برابر شاهدی که آماده شده بود خوانده شد [۱۴].

**نتیجه‌ها و بحث****بررسی ساختار فوتوکاتالیست  $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$  توسط طیف سنج****فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)**

شکل‌های ۱ و ۲ طیف‌های FT-IR فوتوکاتالیست‌های ۵٪ و ۱۰٪  $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$  و  $Fe_3O_4$  را نشان می‌دهند. در شکل ۱ حضور پیوند جذب در عدد موج  $676\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های کششی پیوند Ti-O نانوذره‌های  $TiO_2$  و ارتعاش‌های پیوند Fe-O و Ti-O نانوذره‌های هسته/پوسته  $TiO_2-Fe_3O_4$  نسبت داده می‌شود [۱۵]. پیک‌های جذب دیگر در  $3410\text{ cm}^{-1}$  و  $3431\text{ cm}^{-1}$  همچنین به ارتعاش‌های O-H مولکول‌های آزاد آب و آب جذب شده روی سطح نمونه اختصاص دارد [۱۶]. پیک‌های جذب  $1628\text{ cm}^{-1}$  و  $1630\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های پیوند H-O-H مولکول‌های آب مربوط می‌شود که روی سطح  $TiO_2$  و  $TiO_2-Fe_3O_4$  جذب می‌شود. با مقایسه دو طیف شکل ۱ می‌توان

با استون در درون آون در دمای  $50^\circ\text{C}$  به مدت ۱۲ ساعت خشک شد. سپس رسوب‌های خشک شده با هاون به خوبی خرد شد و در درون کوره الکتریکی در دمای  $550^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت کلسینه شد تا تثبیت شود.

**بررسی ساختار فوتوکاتالیست**

برای تعیین ساختار کاتالیست‌ها و تأیید فرآورده‌ها از دستگاه طیف سنجی فروسرخ مدل Bruker ALPHA استفاده شد. دستگاه پراش پرتو ایکس ساخت کارخانه PHILIPS و مدل PW1800 که دارای لامپ مس می‌باشد برای بررسی ویژگی‌های نمونه استفاده شد. همچنین برای بررسی ساختار سطح کاتالیست‌های سنتز شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل EM-3200 استفاده شد. آزمایش‌های تجزیه فوتوکاتالیستی در یک محفظه چوبی که در آن یک لامپ ۴۰۰ وات پرفشار جیوه تعبیه شده بود انجام گرفت.

**آزمایش‌های مربوط به تخریب کاتالیزگری نوری ترکیب‌های فنولی****و بررسی شرایط گوناگون واکنش**

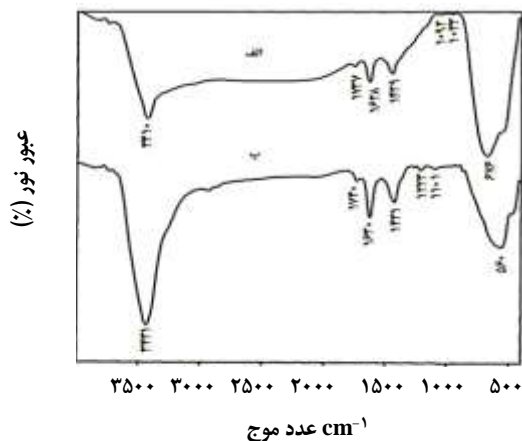
در این مطالعه، محلول‌هایی با غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر از فنول و ۲۰ میلی گرم بر لیتر از ۴- نیتروفنول برای انجام آزمایش‌ها (به جز آزمایش‌های بررسی اثر غلظت) استفاده شد. در همه موارد نخست مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی با همزن مغناطیسی هم زده شد و سپس در فاصله‌های زمانی معین تحت تابش پرتو فرابنفش - مرئی قرار گرفت و شرایط گوناگون تأثیرگذار بر عملکرد کاتالیست مانند pH، غلظت اولیه ترکیب‌های فنولی در تجزیه فوتوکاتالیستی، غلظت نانوفوتوکاتالیست، غلظت آنتیموان در نانوفوتوکاتالیست، شدت نور و زمان تماس نیز مورد بررسی قرار گرفت. برای جلوگیری از خطاهای احتمالی، همه آزمایش‌ها به صورت سه بار تکرار انجام شد.

برای مطالعه و تخریب فنول و ۴- نیتروفنول از روش طیف سنجی استفاده شد. نخست طیف جذبی ترکیب‌های فنول و ۴- نیتروفنول توسط دستگاه طیف سنج فرابنفش - مرئی به دست آمد. در این حالت طول موج بیشینه ۴ - نیتروفنول ۳۱۷ نانومتر بود و فنول مطابق با روش گفته شده در بخش ۵۵۳۰D کتاب روش‌های استاندارد آزمایش آب و پساب توسط طیف سنج در طول موج بیشینه ۵۰۰ نانومتر اندازه گیری شد [۱۴].

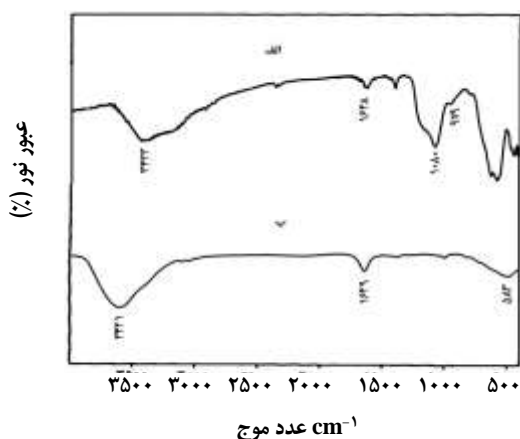
(۱)  $NH_4OH$ 

(۲) 4-Aminoantipyrine

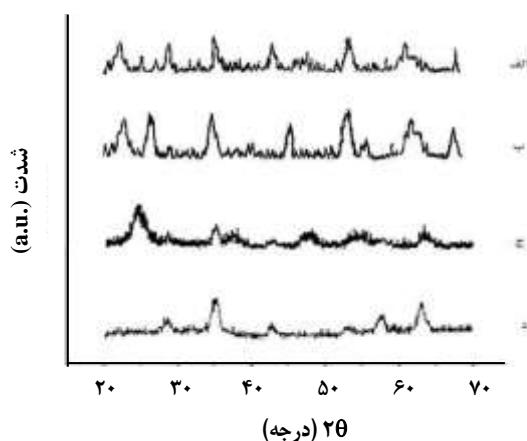
(۳) Potassium ferricyanide



شکل ۱- طیف FT-IR از (الف) (۵٪)  $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$  ،  
(ب) (۱۰٪)  $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$  .



شکل ۲- طیف FT-IR از (الف) (۱۰٪)  $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$  ،  
(ب)  $Fe_3O_4$  .

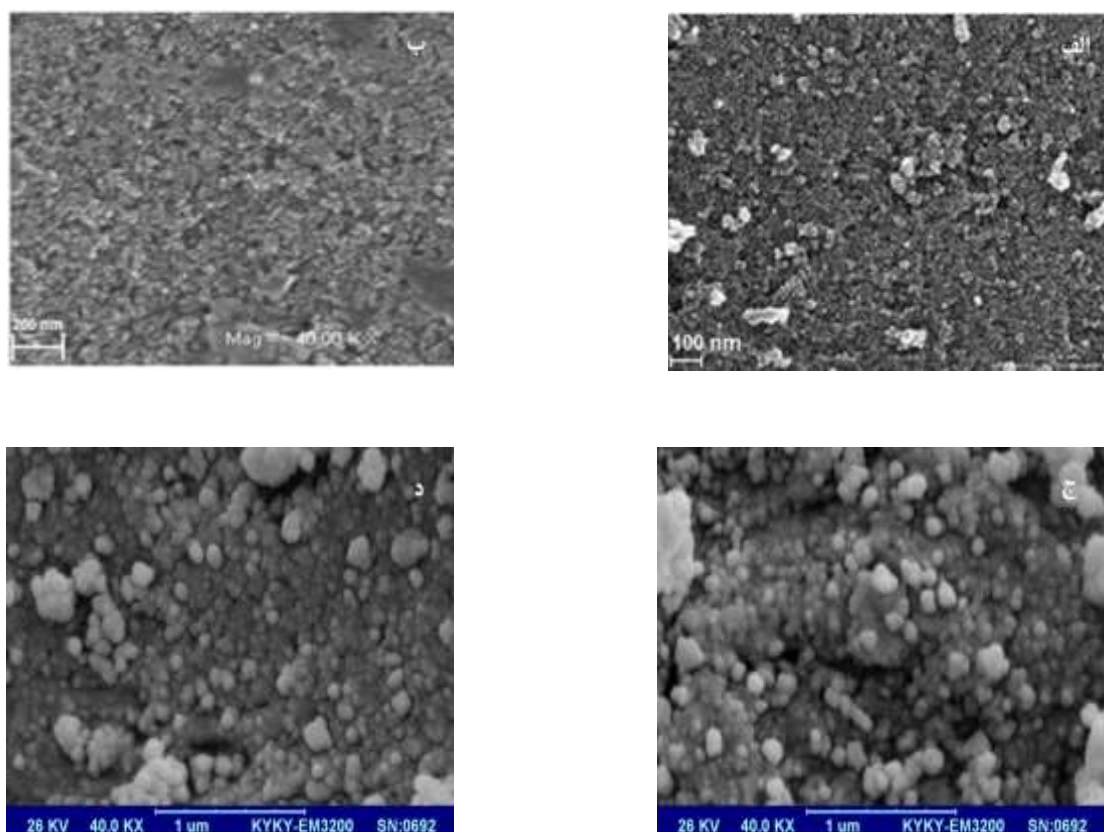


شکل ۳- الگوی XRD از (الف) (۱۰٪)  $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$  ، (ب) (۵٪)  $Sb-TiO_2/Fe_3O_4$  ، (ج) (۱۰٪)  $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$  ، (د)  $Fe_3O_4$  .

نتیجه گرفت اگرچه دو طیف به طور عموم شبیه هستند، برخی تفاوت‌های قابل دیدن وجود دارد. بنابراین نتیجه گرفته می‌شود که باید بر هم کنش‌هایی بین پیوند  $Fe-OH$  و  $Ti-O-Ti$  وجود داشته باشد، برهم کنش‌ها آن‌ها را برای جداسازی سخت می‌سازد [۱۵]. همچنین ارتعاش‌های  $Sb-O$  در  $560\text{ cm}^{-1}$  دیده شده است [۱۷]. پیک جذب  $1740\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های پیوند گروه کربونیل  $C=O$  مربوط می‌شود [۱۸]. شدت ارتعاش پیوند  $O-H$  مولکول‌های آب که روی سطح  $TiO_2-Fe_3O_4$  جذب می‌شود بیش‌تر از نانوذره‌های  $TiO_2$  است که موجب می‌شود نانوذره‌های مغناطیسی هسته/پوسته  $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$  رادیکال‌های آزاد اکسید کننده بیشتری نسبت به نانوذره‌های  $TiO_2$  تولید کند. در کاربردهای عملی، این مسئله فعالیت کاتالیزگری نوری نانوذره‌های هسته/پوسته  $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$  را بیشتر از نانوذره‌های  $TiO_2$  خواهد ساخت [۱۵].

#### بررسی ساختار فوتوکاتالیست $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$ توسط پراش پرتو ایکس (XRD)

پراش پرتو ایکس فوتوکاتالیست ۰٪، ۵٪، ۱۰٪  $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$  و  $Fe_3O_4$  در شکل ۳ نشان داده شده است. بررسی این طیف نشان می‌دهد که پیک‌های مربوط به آهن اکسید در  $29.975$ ،  $35.715$ ،  $43.145$ ،  $53.350$ ،  $57.045$ ،  $63.125$  -  $2\theta$  ظاهر شده است که با شماره کارت ۱۹-۰۶۲۹ متناظر است [۱۹]. همان‌گونه که از الگوی XRD مشخص است پیک‌های مربوط به فاز آناتاز  $TiO_2$  در  $24.98$ ،  $37.87$ ،  $47.48$ ،  $53.64$ ،  $62.75$ ،  $69.08$  ظاهر شده‌اند که با شماره کارت ۲۱-۱۲۷۲ متناظر است [۲۰]. پیک مربوط به فاز روتایل در  $54.8$  ظاهر شده است که با شماره کارت ۱۲-۱۲۷۶ متناظر است [۲۱-۲۲] که با توجه به این که برخی از پیک‌های مربوط به  $TiO_2$  به تقریب در نزدیکی پیک‌های  $Fe_3O_4$  قرار دارد و در برخی ناحیه‌ها با پیک  $Fe_3O_4$  به طور کامل هم‌پوشانی کرده است [۲۰]. پیکی متناظر با  $Sb$  یا اکسید آن وجود ندارد که ممکن است به دلیل نشانده شدن  $Sb$  به درون  $TiO_2-Fe_3O_4$  باشد. اندازه بلور به کمک رابطه شرر  $D = 0.9 \lambda / B \cos \theta$  محاسبه شد [۲۳]. برای استفاده از این فرمول داده های  $\lambda$ ،  $B$ ،  $\theta$  پس از انجام آزمایش از آزمایشگاه پرتو ایکس (XRD) گرفته شد. اندازه میانگین ذره‌ها با استفاده از این رابطه به ترتیب ۳۳، ۲۶ و ۲۰ نانومتر به دست آمد.



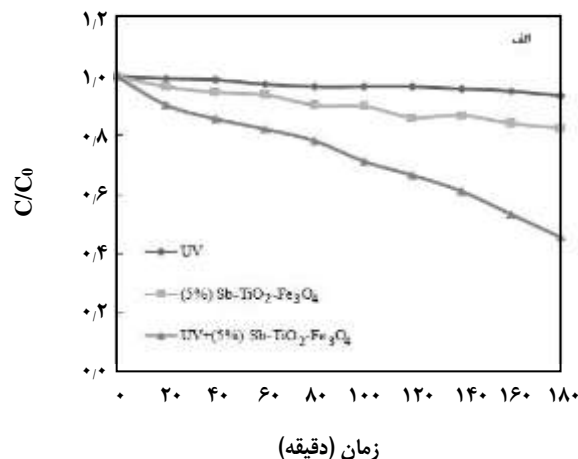
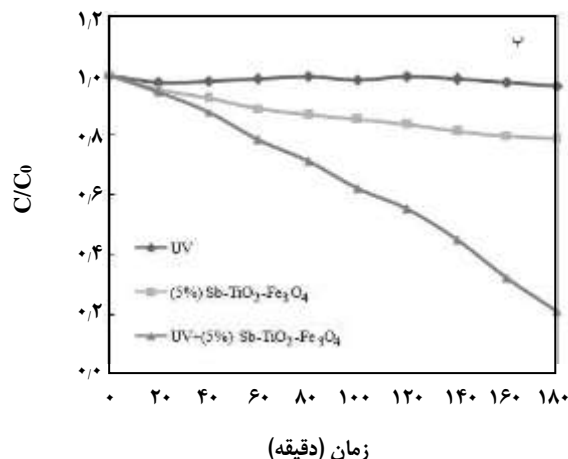
شکل ۴- تصویر میکروسکوپ الکترونی SEM از (الف)  $Fe_3O_4$ ، (ب)  $Sb-TiO_2/Fe_3O_4$  (۱۰٪)، (ج)  $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$  (۵٪)، (د)  $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$  (۱۰٪).

تصویرهای SEM بزرگتر از اندازه ذره‌هایی است که با استفاده از معادله شرر به دست آمده است، دلیل این مسئله آن است که به طور معمول ذره‌ها از چند دانه<sup>(۱)</sup> تشکیل می‌شوند، تنها در حالتی که ذره از یک دانه به دست آمده باشد نتیجه‌های این دو آزمون یکی خواهد بود. اگر نانو ذره‌ها ساختار مولتی بلور داشته باشند به‌طور نظری اندازه به دست آمده توسط الگوی پراش XRD (بر اساس معادله شرر) از تصویرهای SEM کوچکتر است. ذره آزمایش شده توسط الگوی پراش XRD ذره اولیه نامیده می‌شود که ذره بلوری تنها است و ذره آزمایش شده توسط SEM به طور معمول ذره‌ای است که از یک یا دو و حتی چند ذره اولیه تشکیل شده است. XRD اطلاعاتی از حجم و SEM اطلاعاتی از سطح را می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود نانو ذره‌ها تمایل دارند که به ذره‌هایی با اندازه بزرگتر متراکم شوند [۲۵].

#### بررسی ساختار فوتوکاتالیست $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$ به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

شکل ۴ تصویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی روبشی کاتالیست‌های ۰٪، ۵٪، ۱۰٪  $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$  و  $Fe_3O_4$  را نشان می‌دهد. میکروسکوپ الکترونی روبشی، افزون بر اطلاعات توپوگرافی، شکل، اندازه و چگونگی قرارگیری ذره‌ها در سطح جسم را که به ریخت شناسی جسم معروف است را نیز می‌دهد، البته استفاده از این تکنیک، خیلی دقیق نمی‌باشد. به عنوان نمونه وقتی که اندازه ذره‌ها از روی تصویرها محاسبه می‌شود به طور معمول بزرگتر از اندازه واقعی ذره به دست می‌آید. زیرا در فناوری SEM تنها ذره‌های موجود در سطح و مورفولوژی سطح دیده می‌شود. ذره‌های نانو در سطح، به دلیل کوچکی بیش از حد، به‌صورت توده در می‌آیند [۲۴]. اندازه ذره‌های سنتز شده توسط

(۱) Grain



شکل ۵ - تأثیر فوتوکاتالیزور Sb-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (۵٪) روی تجزیه فوتوکاتالیستی الف - فنول، غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر ب - ۴ - نیتروفنول، غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر در pH خنثی .

نشان داده که هر دو ترکیب مطابق روابط ۱ تا ۴ خاصیت فوتوکاتالیستی دارند. مکانیسم تولید رادیکال هیدروکسیل در فرایند فوتوکاتالیستی آهن (III) هیدروکسید در واکنش‌های (۱) تا (۴) نشان داده شده است [۲۸].

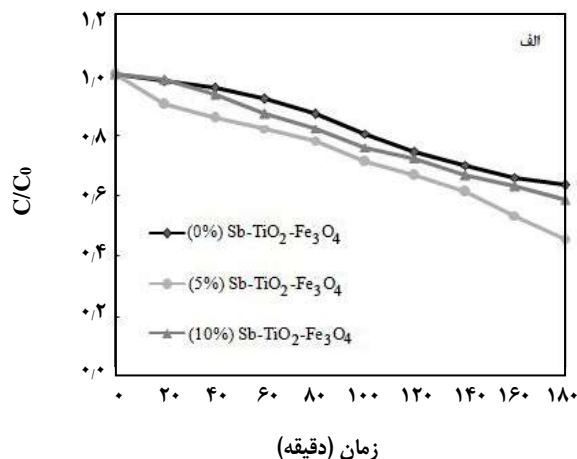
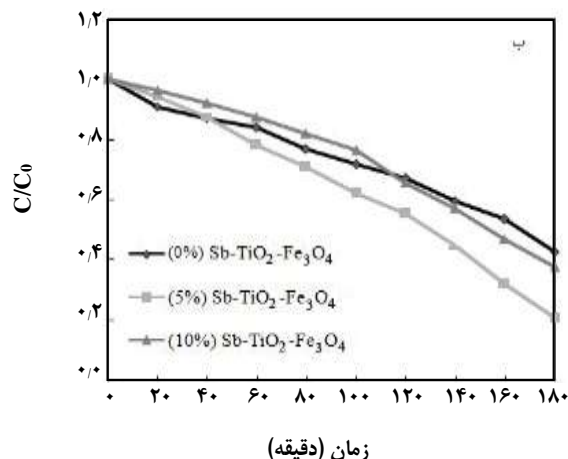


### بررسی اثر مقدار آنتیموان نشانده شده

به منظور مطالعه فعالیت کاتالیزگری نوری نمونه‌های غنی شده با آنتیموان و یافتن درصد بهینه آنتیموان نشانده شده، آزمایش‌های تخریب کاتالیزگری نوری ترکیب‌های فنولی در بازه ۰ تا ۱۰ درصد آنتیموان انجام شد. شکل ۶ مربوط به مقایسه فعالیت کاتالیست‌های سنتز شده با نسبت‌های گوناگون آنتیموان است. همان‌گونه که دیده می‌شود فوتوکاتالیست (۵٪) Sb-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> بهترین کارایی را داشته است که برای فنول و ۴- نیتروفنول به ترتیب ۵۴/۲ درصد و ۷۹/۱ درصد بوده است. با بررسی ارتباط بین تجزیه کاتالیزگری نوری ترکیب‌های فنولی و درصد آنتیموان نشانده شده دیده شد که میزان کارایی کاتالیزگر نوری دوپه شده به میزان فلز اضافه شده بستگی دارد به طوری که با افزایش غلظت آنتیموان نشانده شده فعالیت

### بررسی اثر تابش نور فرابنفش - مرئی

همان‌گونه که در شکل ۵ دیده می‌شود استفاده از نور فرابنفش - مرئی به تنهایی کارایی حذف کمی داشته است، و استفاده از نانو فوتوکاتالیست (۵٪) Sb-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> میزان حذف را به طور چشمگیری افزایش داده است و بازده حذف پس از سه ساعت به ترتیب برای فنول و ۴- نیتروفنول ۵۴/۲ و ۷۹/۱ درصد می‌باشد. همچنین دیده می‌شود که میزان جذب فنول و ۴- نیتروفنول در تاریکی بر روی (۵٪) Sb-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> بسیار ناچیز و به ترتیب برای فنول و ۴- نیتروفنول ۱۷/۴ و ۲۱/۲ درصد است که این امر نشان دهنده نقش بسیار مهم پرتو فرابنفش - مرئی در فعال سازی نانو فوتوکاتالیست (۵٪) Sb-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> برای تجزیه فوتوکاتالیستی فنول می باشد. از لامپ فرابنفش - مرئی برای تأمین انرژی مورد نیاز برای انتقال الکترون از لایه ظرفیت به لایه رسانش و شرایط انجام فرایند فوتوکاتالیستی استفاده می‌شود. با افزایش شدت تابش، ذره های ماده کاتالیست بیش تر تهییج شده و در نتیجه رادیکال آزاد هیدروکسیل بیشتری تولید می‌کنند و بازده حذف افزایش می‌یابد [۲۶]. انرژی باند گپ برای تیتانیا ۳/۲ الکترون ولت است. جداسازی انرژی در داخل ذره‌های نیمه رسانا و انتقال الکترون بعدی به O<sub>2</sub> برای تولید رادیکال‌های اکسیژن آزاد ( به عنوان مثال O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, OOH<sup>•</sup>, OH<sup>•</sup>) برای کارایی حذف مهم هستند. بنابراین، جداسازی انرژی و انتقال الکترون بعدی در TiO<sub>2</sub> به آسانی با تابش نور تحریک می‌شود [۲۷]. همین‌طور تشکیل آهن اکسید و آهن هیدروکسید (FeO و FeOOH) در شرایط بهینه



شکل ۶ - تأثیر مقدار آنتیموان نشانده شده روی تجزیه فوتوکاتالیستی الف - فنول، غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر ب - ۴ - نیتروفنول، غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر (در pH خنثی).

$Sb-TiO_2-Fe_3O_4$  / نور فرابنفش - مرئی در سه pH گوناگون را نشان می دهد. همان گونه که در شکل ها دیده می شود کارایی تجزیه فنول در  $pH=3$  (۷۰٪ درصد) و  $pH=4$  - نیتروفنول در  $pH=4$  (۹۵ درصد) بیشترین مقدار را در غلظت های مورد مطالعه داشت که این نشان دهنده نقش مهم pH در تجزیه ترکیب های فنولی در فرایندهای اکسایش نوری پیشرفته می باشد. بررسی تأثیر pH نشان داد که میزان تجزیه فنول و  $pH=4$  - نیتروفنول در pH اسیدی بیش تر است. علت این امر می تواند حضور بیشتر یون های  $H^+$  در محیط اسیدی باشد که منجر به تشکیل رادیکال های  $H^\bullet$  می شود و نیز از طریق اکسیژن های موجود در محلول، رادیکال های  $HO_2^\bullet$  را تشکیل می دهد که سرانجام تبدیل به رادیکال های  $OH^\bullet$  می شوند [۳۳ - ۳۱]. اما تجزیه بیش تر فنول در محیط قلیایی نسبت به محیط خنثی را می توان به این علت دانست که در این حالت فنول محلول بیش تر به صورت یون های فنوکسید است که واکنش پذیرتر از خود فنول هستند و در نتیجه با رادیکال های موجود به سادگی وارد واکنش می شوند. عامل دیگر را می توان بالا بودن غلظت هیدروکسیل در محیط قلیایی دانست. هر چند افزایش بیش از حد غلظت هیدروکسیل خود می تواند به عنوان مانعی در برابر نفوذ نور بر سطح  $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$  باشد. همچنین، pH بالا زمینه مساعدی برای تشکیل یون های کربنات به وجود می آورد که رابنده یون های  $OH^\bullet$  است و می تواند سرعت تجزیه را کاهش دهد [۳۴]. کارایی تجزیه  $pH=4$  - نیتروفنول نیز به سرعت با افزایش pH کاهش می یابد که می تواند این گونه شرح داده شود که:

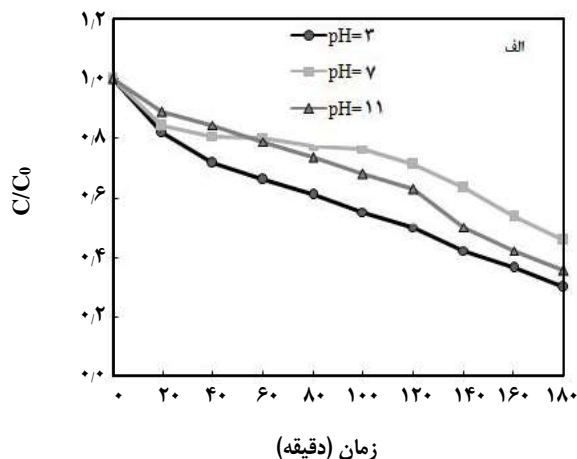
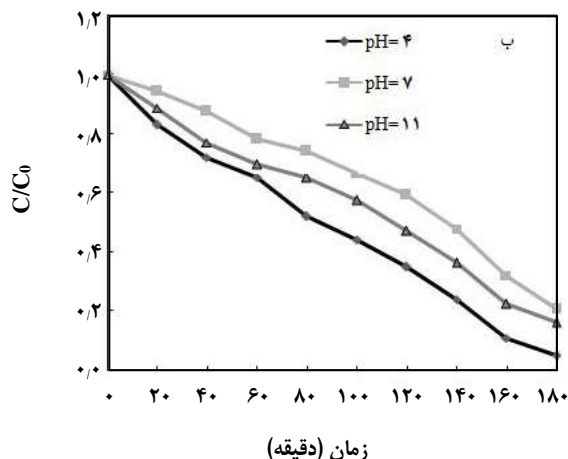
کاتالیزگری نوری افزایش می یابد. دوپه کردن بالای ۵ درصد فعالیت کاتالیزگری را کاهش می دهد و به ۴۱٫۵ درصد و ۶۲٫۴ درصد به ترتیب برای فنول و  $pH=4$  - نیتروفنول می رساند. گرچه روشن شدن کامل فرایند نشان دادن آنتیموان<sup>(۱)</sup> نیاز به بررسی بیشتری دارد اما می توان گفت که نشان دادن آنتیموان نقش یک دام کم عمق<sup>(۲)</sup> مؤثر را برای حامل های بار بازی می کند و ویژگی های میکروساختاری فوتوکاتالیست به دست آمده را اصلاح می کند. نشان دادن کاتیون های گوناگون روی نانوذره ها، مکان های تله گذاری حامل های بار (الکترون ها) را افزایش می دهد. وقتی که مقدار آنتیموان بالا است، یون های دوپه شده می توانند به عنوان مرکزهای باز ترکیب الکترون ها و حفره ها واکنش دهند و بنابراین فعالیت کاتالیزگری نوری کاهش خواهد یافت [۲۹]. افزون بر این، با افزایش غلظت آنتیموان سرعت باز ترکیب به دلیل کاهش فاصله بین سایت های تله گذاری در یک ذره با تعداد دوپانت ها، افزایش پیدا خواهد کرد [۳۰]. بنابراین حامل های بار در مسیرشان به سطح، بیش تر از یک بار به تله می افتند و پیش از این که به سطح نانوذره ها برسند باز ترکیب می شوند. فعالیت بالای نانوذره های دوپ شده با مقدار بهینه آنتیموان تحت تابش اشعه فرابنفش - مرئی به کاهش سرعت باز ترکیب الکترون - حفره نسبت داده شده است [۲۵].

### پرسی اثر pH

شکل ۷، نتیجه های به دست آمده از به کارگیری فرآیند (۵٪)

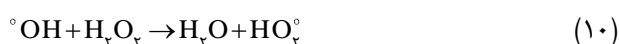
(۱) Sb-doping

(۲) Shallow trap



شکل ۷ - تأثیر pH روی تجزیه فوتوکاتالیستی الف - فنول، غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر  
ب - ۴- نیترو فنول، غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر (مقدار کاتالیزور ۵٪) Sb-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ۲۰ میلی گرم).

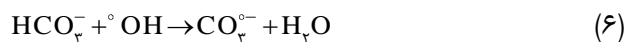
HO<sub>2</sub><sup>-</sup>، در حقیقت، واکنش پذیری بیش تری از پراکسید هیدروژن با رادیکال‌های هیدروکسیل دارد که منجر به کاهش تعداد آن‌ها می‌شود [۳۶].



### بررسی اثر مقدار کاتالیست

بررسی اثر مقدار کاتالیست در شرایط بهینه روی کارایی تجزیه در طی زمان نشان داد که با افزایش مقدار کاتالیست تا مقدار بهینه ۲۰ میلی گرم میزان تخریب نیز افزایش می‌یابد که به علت افزایش در سایت‌های فعال قابل دسترس روی سطح فوتوکاتالیست برای واکنش کاتالیزگری نوری است. در مقدار بالاتر پدیده مهم تفرق<sup>(۱)</sup> و غربال<sup>(۲)</sup> نوری، منجر به کاهش عمق نفوذ نور به سوسپانسیون می‌شود [۳۷]. در نتیجه، تعداد کلی فوتون‌هایی که به سطح فوتوکاتالیست می‌رسند و تعداد سایت‌های فعال ایجاد شده توسط نور که تولید کننده رادیکال‌های <sup>∘</sup>OH از تجزیه مولکول‌های H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> هستند کاهش می‌یابند [۳۸]. همان‌گونه که شکل ۸ نشان می‌دهد، افزایش غلظت ۵٪ Sb-TiO<sub>2</sub>-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> در یک حد بهینه و از ۱۰ تا ۲۰ میلی گرم موجب افزایش تجزیه فوتوکاتالیستی شده است و کارایی حذف فوتوکاتالیستی فنول از ۶۱٫۷ به ۷۰٫۱ درصد و ۴- نیترو فنول از ۷۶ به ۹۵ درصد

الف - در شرایط قلیائیت زیاد، CO<sub>2</sub> تولید شده در طول تجزیه ۴- نیترو فنول به CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> و HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> تبدیل می‌شود که هر دو می‌توانند مطابق با واکنش‌های ۲ و ۱ با رادیکال‌های هیدروکسیل واکنش دهند [۳۵]:

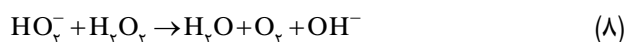


آنیون‌های رادیکال معدنی واکنش پذیری بسیار کمتری نسبت به <sup>∘</sup>OH نشان می‌دهند و در معدنی سازی ۴- نیترو فنول شرکت نمی‌کنند. افزون بر این یک رقابت شدید بین ۴- نیترو فنول و آنیون‌ها برای واکنش با <sup>∘</sup>OH وجود دارد.

ب - شرایط قلیایی برای تفکیک پراکسید هیدروژن به صورت HO<sub>2</sub><sup>-</sup>، همان‌گونه که در واکنش (۳) نشان داده شده است، دلخواه است.



HO<sub>2</sub><sup>-</sup> مطابق واکنش ۴ با یک مولکول تفکیک نشده H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> واکنش می‌دهد که به جای رادیکال‌های هیدروکسیل تحت تابش پرتو فرابنفش - مرئی منجر به تولید اکسیژن و آب می‌شود. بنابراین غلظت آنی <sup>∘</sup>OH کمتر از آنچه که انتظار می‌رود است.

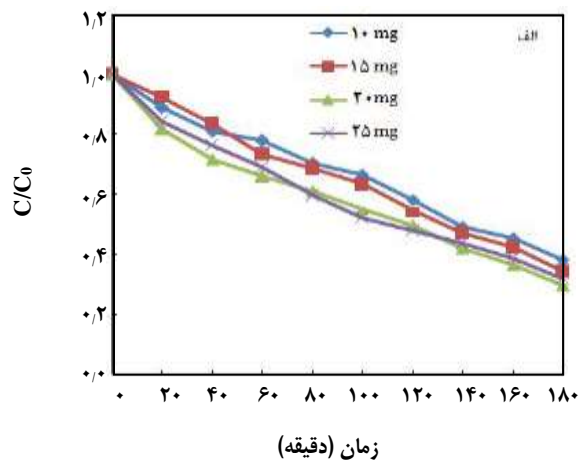
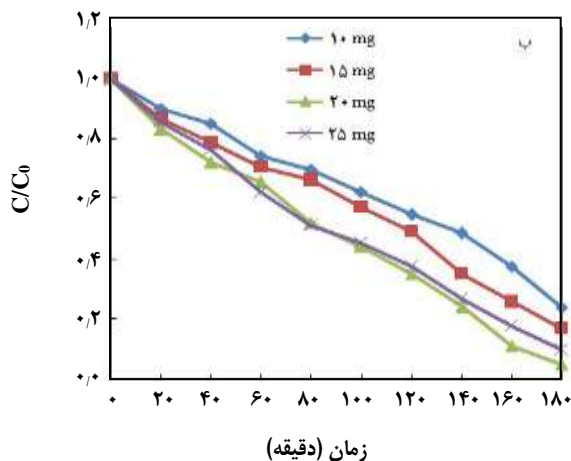


این تأثیر وقتی که pH محلول بالا است مهم تر است. یون‌های

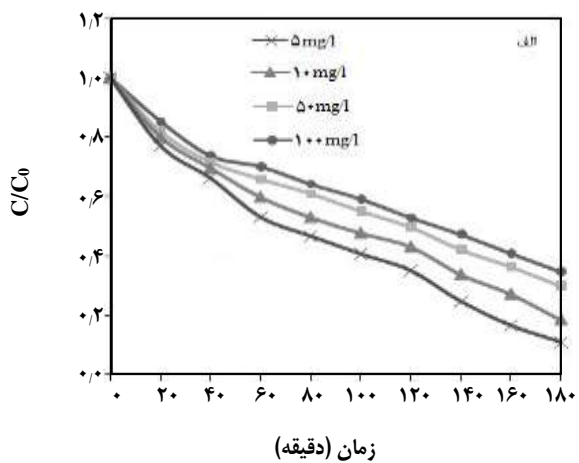
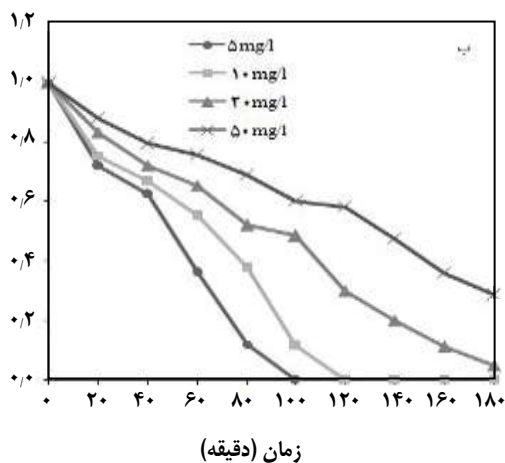
(۱) Scattering

(۲) Screening





شکل ۸ - تاثیر مقدار کاتالیزور ۵٪  $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$  روی تجزیه فوتوکاتالیستی الف - فنول، غلظت ۵۰ میلی گرم بر لیتر در  $pH=3$  ب - ۴ - نیتروفنول، غلظت ۲۰ میلی گرم بر لیتر در  $pH=4$ .



شکل ۹ - تاثیر غلظت اولیه ترکیبات فنولی روی تجزیه فوتوکاتالیستی الف - فنول،  $pH=3$  ب - ۴ - نیتروفنول،  $pH=4$  (مقدار کاتالیزور ۵٪  $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$  ۲۰ میلی گرم).

به ۵۰ میلی گرم بر لیتر کارایی حذف از ۱۰۰ درصد (پس از ۱۰۰ دقیقه) به ۷۱٫۳ درصد (پس از ۱۸۰ دقیقه) کاهش می یابد. علت این است که، مکانیسم روش تجزیه فوتوکاتالیستی بر اساس تولید رادیکال های فعال و واکنشی مانند  $OH^\bullet$  و تجزیه آلاینده از طریق این رادیکال ها است [۳۹]. در فرایند فوتوکاتالیستی غلظت رادیکال های تولید شده در همه محلول ها برابر است و بنابراین محلول با غلظت کم فنول و ۴- نیتروفنول با همان میزان رادیکال هیدروکسیل میزان تجزیه بیشتری نسبت به محلول با غلظت زیادتر پیدا خواهد کرد. علت دیگر، می تواند تولید فراورده های میانی واکنش پذیرتر از فنول و ۴- نیتروفنول باشد که با رادیکال های موجود وارد واکنش می شوند.

افزایش یافته است، در حالی که با افزایش میزان نانوفوتوکاتالیست از ۲۰ به ۲۵ میلی گرم به ترتیب به ۶۸ و ۹۰ درصد کاهش می یابد.

### بررسی اثر غلظت ترکیب های فنولی

بررسی اثر غلظت ترکیب های فنول و ۴- نیتروفنول بیانگر کاهش سرعت تجزیه فوتوکاتالیستی با افزایش غلظت ترکیب های فنولی بود. نتیجه های به دست آمده از این بررسی ها در شکل ۹ نشان داده شده است. همان گونه که دیده می شود با افزایش غلظت فنول از ۵ به ۱۰۰ میلی گرم بر لیتر کارایی حذف از ۸۹ به ۶۵٫۲ درصد و با افزایش غلظت ۴- نیتروفنول از ۵

فنول و ۴- نیتروفنول را به شکل موثری تحت تابش نور فرابنفش - مرئی در حضور  $H_2O_2$  تجزیه نماید. مقدار کاتالیست ۰/۸ گرم بر لیتر، مقدار آنتیموان ۵ درصد وزنی فوتوکاتالیست کارایی تجزیه کاتالیزگری نوری ترکیب‌های فنولی افزایش می‌دهند. تجزیه ترکیب‌های فنولی توسط فرایند  $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$ / نور فرابنفش - مرئی در شرایط اسیدی از شرایط قلیایی دلخواه‌تر است. در مجموع می‌توان نتیجه گرفت که در شرایط بهینه، این فرایند می‌تواند برای تصفیه پساب‌های دارای فنول و ۴- نیتروفنول به طور موثری به کار برده شود.

### قدردانی

بدینوسیله از مسئولان محترم گروه شیمی دانشکده علوم پایه دانشگاه گیلان و آزمایشگاه‌های مربوطه تشکر و قدردانی می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۶/۲۱ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۹/۲۳

در نتیجه با توجه به رقابت بین ترکیب‌های فنولی و فراورده‌های میانی، با افزایش غلظت ترکیب‌های فنولی و تجمع و افزایش غلظت فراورده‌های میانی از یک سو و کم شدن مقدار ترکیب‌های فنولی در محیط، مقدار چشمگیری از رادیکال‌های تشکیل شده برای تخریب فراورده‌های میانی به فراورده‌های ساده‌تر به کار می‌رود [۴۰].

### نتیجه گیری

امروزه استفاده از فرایندهای فوتوکاتالیستی به منظور تجزیه آلاینده‌هایی نظیر ترکیب‌های فنولی، یک فناوری رو به رشد است. در این مطالعه حذف کاتالیزگری نوری آلاینده‌های فنولی در محیط آبی با استفاده از آنتیموان نشانده شده بر روی بستر نانو اکسید مغناطیسی آهن با تاکید بر اثر تابش نور، pH، غلظت نانوفوتوکاتالیست، مقدار آنتیموان نشانده شده، زمان تماس، غلظت اولیه ترکیب‌های فنولی در تجزیه فوتوکاتالیستی و نقش آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نانوفوتوکاتالیست  $Sb-TiO_2-Fe_3O_4$  می‌تواند

### مراجع

- [1] Faisal M., Khan S.B., Rahman M.M., Jamal A., Akhtar K., Abdullah M.M., [Role of ZnO-CeO<sub>2</sub> Nanostructures as a Photo-Catalyst and Chemi-Sensor](#), *J. Mater. Sci. Technol.*, **27**(7): 594–600 (2011).
- [2] Sullivan J. B., Krieger G. R., "[Clinical Environmental Health and Toxic Exposures](#)", Lippincott Williams & Wilkins, (2001).
- [3] Verschuere K., "[Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals](#)", no. 4th ed., (2001).
- [4] Patterson J.W., "[Industrial Wastewater Treatment Technology](#)", *Ann Arbor Sci. Pub*, Ann Arbor: 199–215 (1985).
- [5] Maleki A., Mahvi A. H., Alimohamadi M., Ghasri A., [Advanced Oxidation of Phenol by Ultraviolet Irradiation in Aqueous System](#), *Pakistan J. Biol. Sci.*, **9**(12): 2338–2341 (2006).
- [6] Edwards J. D., "[Industrial Wastewater Treatment, A Guidebook](#)", Florida: CRC Lewis Publishers (1995).
- [7] Kreyling W. G., Semmler-Behnke M., Chaudhry Q., [A Complementary Definition of Nanomaterial](#), *Nano Today*, **5**(3): 165–168, (2010).
- [8] Rahman M. M., Jamal A., Khan S. B., Faisal M., [Fabrication of Chloroform Sensor Based on Hydrothermally Prepared Low-Dimensional  \$\beta-Fe\_2O\_3\$  Nanoparticles](#), *Superlattices Microstruct.*, **50**(4): 369–376 (2011).

- [9] Khan S.B., Faisal M., Rahman M.M., Jamal A., [Exploration of  \$CeO\_2\$  Nanoparticles as a Chemi-Sensor and Photo-Catalyst for Environmental Applications](#), *Sci. Total Environ.*, **409**(15): 2987–2992 (2011).
- [10] Ohtani B., [Photocatalyst](#), in: "Encyclopedia of Applied Electrochemistry", Springer, 1529–1532, (2014).
- [11] Liu S.Q., [Magnetic Semiconductor Nano-Photocatalysts for the Degradation of Organic Pollutants](#), *Environ. Chem. Lett.*, **10** (3): 209–216 (2012).
- [۱۲] بشارتی سیدانی، عباس؛ غلامی، محمدرضا؛ تخریب فوتوکاتالیستی یک نمونه رنگ آزو به کمک نانوکامپوزیت‌های بر پایه  $TiO_2$  اصلاح شده با فلزهای  $Pt$ ،  $Pd$  و  $Ni$ ، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران، **۳۴**(۱): ۳۹–۴۹ (۱۳۹۴)
- [13] Fallah-Shojaie A., Ghomashpasand M., [Photodegradation of PCBs in Waste Transformer Oil by  \$Fe\_3O\_4/TiO\_2\$  Nanocomposite under Visible Light](#), *Nanotechnol. Ind. Power Energy Conf.*, 1–4 (1393).
- [14] A. W. W. American Public Health Association Water Environment Federation, "[Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater](#)", 21st ed. Washington DC: APHA, (2005).
- [15] Wei J.H., Leng C.J., Zhang X.Z., Li W. H., Liu Z.Y., Shi J., [Synthesis and Magnetorheological Effect of  \$Fe\_3O\_4-TiO\_2\$  Nanocomposite](#), *Journal of Physics: Conference Series*, **149**(1): 12083 (2009).
- [16] Behrad F., Farimani M.H.R., Shahtahmasebi N., Roknabadi M.R., Karimipour M., [Synthesis and Characterization of  \$Fe\_3O\_4/TiO\_2\$  Magnetic and Photocatalyst Bifunctional Core-shell with Superparamagnetic Performance](#), *Eur. Phys. J. Plus*, **130** (7): 1–9,(2015).
- [17] Sadeghi B., Baradaran M.,  [\$SbCl\_5-SiO\_2\$ : an Efficient Reagent System for Regio-Chemo-and Stereoselective Claisen-Schmidt Condensation](#), *Iran. J. Org. Chem. V*, **2**(3): 431–435 (2010).
- [18] Ferraro J.R., Basile L.J., Eds., "[Fourier Transform Infrared Spectra: Applications to Chemical Systems](#)". Academic Press, (2012).
- [19] Langxing C., Yukui Z., Yulu L., Xiwen H., [Preparation and Characterization of  \$TiO\_2\$ -Graphene@ \$Fe\_3O\_4\$  Magnetic Composite and Its Application on the Removal of Trace Microcystin-LR](#), *RSC Adv.*, **4**: 56883–56891,(2014).
- [20] Xu J.W., Gao Z. D., Han K., Liu Y., Song Y.Y., [Synthesis of Magnetically Separable  \$Ag\_3PO\_4/TiO\_2/Fe\_3O\_4\$  Heterostructure with Enhanced Photocatalytic Performance under Visible Light for Photoinactivation of Bacteria.](#), *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**(17): 15122–31 (2014).
- [21] Lianjun L., Huilei Z., Jean M. A., Ying L., [Photocatalytic  \$CO\_2\$  Reduction with  \$H\_2O\$  on  \$TiO\_2\$  Nanocrystals: Comparison of Anatase, Rutile, and Brookite Polymorphs and Exploration of Surface Chemistry](#), *ACS Catal*, **2** (8): 1817–1828 (2012).

- [22] Mohaghegha N., Eshaghia B., Rahimib E., Gholamia M.R., [Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Sensitized TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Prepared in Ionic Liquid Medium: A New Ag<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/RTIL Heterostructure with Highly Efficient Photocatalytic Activity](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **406**: 152–158 (2015).
- [23] Benelmadjat H., Boudine B., Halimi O., Sebais M., [Fabrication and Characterization of Pure and Sn/Sb-Doped ZnO Thin Films Deposited by Sol–Gel Method](#), *Opt. Laser Technol.*, **41**(5): 630–633 (2009).
- [۲۴] کاوش، مریم؛ معلمیان، حجت اله؛ کوتی، محمد، سنتز و شناسایی نانو ذرات اکسید روی به روش تجزیه آبی - حرارتی، *مجله علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی*، (۸۰): ۲۵ تا ۳۴ (۱۳۹۰).
- [25] Omid A., Habibi-Yangjeh A., [Microwave-Assisted Method for Preparation of Sb-Doped ZnO Nanostructures and Their Photocatalytic Activity](#), *J. Iran. Chem. Soc.*, **11**(2): 457–465, (2014).
- [۲۶] زمان خان، حسام؛ آیتی، بیتا؛ گنجی دوست، حسین؛ [تجزیه فتوکاتالیستی فنل به وسیله نانوذرات روی اکسید تثبیت شده بر بستر بتنی، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران](#)، (۳): ۳۱: ۱۹–۹ (۱۳۹۱)
- [27] Fallah Moafi H., Fallah Shojaie A., Zanjanchi M. A., [The Comparison of Photocatalytic Activity of Synthesized TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> Nanosize onto Wool Fibers](#), *Applied Surface Science*, **256** (13): 4310–4316 (2010).
- [۲۸] حسن زاده، پریسا؛ گنج دوست، حسین؛ آیتی، بیتا؛ [بهینه سازی پارامترهای مؤثر بر فرایند تلفیقی اکسایش و اکسایش نوری برای حذف اکسی تتراسایکلین توسط نانوذره های آهن، نشریه شیمی و مهندسی شیمی ایران](#)، (۱): ۳۲: ۲۵–۳۴ (۱۳۹۲)
- [29] Sakthivel S., Neppolian B., Shankar M.V., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V., [Solar Photocatalytic Degradation of Azo Dye: Comparison of Photocatalytic Efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub>](#), *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **77**(1): 65–82 (2003).
- [30] Moon J., Takagi H., Fujishiro Y., Awano M., [Preparation and Characterization of the Sb-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts](#), *J. Mater. Sci.*, **36**(4): 949–955 (2001).
- [31] Mogyorósi K., Farkas A., Dékány I., Ilisz I., Dombi A., [TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalytic Degradation of 2-Chlorophenol Adsorbed on Hydrophobic Clay](#), *Environ. Sci. Technol.*, **36**(16): 3618–3624, (2002).
- [32] Terzian R., Serpone N., [Heterogeneous Photocatalyzed Oxidation of Creosote Components: Mineralization of Xylenols by Illuminated TiO<sub>2</sub> in Oxygenated Aqueous Media](#), *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **89**(2): 163–175 (1995).
- [33] Wang K., Hsieh Y., Chen L., [The Heterogeneous Photocatalytic Degradation, Intermediates and Mineralization for the Aqueous Solution of Cresols and Nitrophenols](#), *J. Hazard. Mater.*, **59**(2): 251–260 (1998).
- [34] Kashif N., Ouyang F., [Parameters Effect on Heterogeneous Photocatalysed Degradation of Phenol in Aqueous Dispersion of TiO<sub>2</sub>](#), *J. Environ. Sci.*, **21**(4): 527–533 (2009).

- [35] Behnajady M. A., Modirshahla N., Hamzavi R., [Kinetic Study on Photocatalytic Degradation of CI Acid Yellow 23 by ZnO Photocatalyst](#), *J. Hazard. Mater.*, **133** (1-3): 226–232 (2006).
- [36] Zhao B., Mele G., Pio I., Li J., Palmisano L., Vasapollo G., [Degradation of 4-nitrophenol \(4-NP\) Using Fe–TiO<sub>2</sub> as a Heterogeneous Photo-Fenton Catalyst](#), *J. Hazard. Mater.*, **176** (1): 569–574 (2010).
- [37] Daneshvar N., Salari D., Khataee A. R., [Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Water on ZnO as an Alternative Catalyst to TiO<sub>2</sub>](#), *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **162**(2): 317–322 (2004).
- [38] Li Y., Lu Y., Zhu X., [Photo-Fenton Discoloration of the Azo Dye X-3B over Pillared Bentonites Containing Iron](#), *J. Hazard. Mater.*, **132**(2): 196–201 (2006).
- [39] Rahmani A., Enayati Movafagh A., [Investigation of Photocatalytic Degradation of Phenol Through UV/TiO<sub>2</sub> Process](#), *Water & Wastewater*, **58**: 32–37 (2006).
- [40] Javadi A.H., Hemmati Borji S., Nasseri S., Nabizadeh Nodehi R., Mahvi A.H., [Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Solutions by Fe\(III\)-Doped TiO<sub>2</sub>/UV Process](#), *Iran. J. Heal. Environ.*, **3**(4): 369–380 (2011).