

# حذف رنگزای مستقیم آبی ۷۱ (DB71) از محیط آبی در یک راکتور فوتوکاتالیستی بستر ثابت دارای دانه های لیکای پوشش داده شده با نانوذره های $TiO_2-Ce$

سید رضا نبوی\*<sup>+</sup>، محمود عباسی، مریم روحی  
گروه شیمی کاربردی، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران، بابلسر، ایران

**چکیده:** جداسازی نانوکاتالیزگرها از فاز مایع به دلیل اندازه نانومتری آنها اغلب سبب محدودیت در استفاده از آنها در فرایندهای با مقیاس صنعتی می شود. برای حل این مشکل، بیش تر، نانوکاتالیزگرها را روی بسترها تثبیت می کنند. در این پژوهش نخست نانوذره های  $TiO_2$  دوپه شده با سریم ( $TiO_2-Ce$ ) به روش سل - ژل تهیه شدند. از فناوری های طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR)، پراش پرتو ایکس (XRD)، میکروسکوپی الکترون روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، همدماهای جذب - واجذب نیتروژن (BET) برای مشخصه یابی نانوذره ها استفاده شد. در ادامه از دانه های لیکا (LECA) به عنوان بستر برای تثبیت نانوذره ها استفاده شد. مطالعه های FE-SEM نشان داد که پوشش یکنواختی از نانوذره های  $TiO_2-Ce$  در سطح دانه های لیکا ایجاد شده است. با چینش منظم دانه های لیکا، یک بستر کاتالیزگری ساخته شده و در یک فوتوراکتور با جریان چرخه ای نصب شده و حذف رنگ دایرکت بلو ۷۱ (DB71) در فوتوراکتور مطالعه شد. نتیجه ها نشان داد که بستر با وزن ۵/۳ گرم زیر تابش منبع نور فرابنفش توانایی حذف حدود ۹۶ درصد از رنگزا با غلظت ۲۰ ppm را در بازه زمانی یک ساعت دارد. همچنین عملکرد دانه های لیکای پوشش داده شده در حالت شناور در شرایط نورخورشید نیز بررسی شد؛ نتیجه ها نشان داد که با پرتودهی روزانه به مدت ۴ ساعت کاتالیزگر توانایی حذف ۹۴ درصد از رنگ در طی سه روز را دارد.

**واژه های کلیدی:** تیتانیوم دی اکسید؛ سریم؛ حذف رنگزا؛ لیکا؛ واکنشگاه نوری با بستر ثابت.

**KEYWORDS:** Titanium dioxide; Cerium; Dye degradation; LECA; Fixed bed photoreactor.

## مقدمه

عملکرد کاتالیزگرهای نوری به طور خلاصه بدین صورت است که ابتدا با جذب تابش نور (فرابنفش یا مرئی) توسط ذره ها یا نانو ذره های کاتالیزگر الکترون از نوار ظرفیت<sup>(۲)</sup> نیمه هادی به نوار هدایت<sup>(۳)</sup> منتقل می شود. با این انتقال یک حفره<sup>(۴)</sup> در نوار ظرفیت و

کاتالیزگرهای نوری یکی از مهم ترین عنصرهای فرایندهای اکسایش پیشرفته (AOPs)<sup>(۱)</sup> می باشند. تیتانیوم دی اکسید ( $TiO_2$ ) به دلیل ارزان بودن، غیر سمی بودن، پایداری شیمیایی و فعالیت کاتالیزگری نوری بالا اغلب به عنوان اولین انتخاب مطرح است [۱].

\*عهد دار مکاتبات

+E-mail: srnabavi@umz.ac.ir

(۱) Advanced Oxidation Processes

(۲) Valence band

(۳) Conducting band

(۴) Hole

آناناز را کاهش داد و باعث افزایش مساحت سطح کاتالیزگر شد [۶]. با وجود برتری‌های نانوکاتالیزگرها، استفاده از آن‌ها در فرایندهای تصفیه آب با توجه به اندازه‌های کوچک ذره‌های دارای محدودیت‌هایی ویژه‌ای مانند مشکل جداسازی ذره‌های تعلیق شده پس از عملیات تصفیه است. این محدودیت یکی از مشکل‌های فرایندی عمومی استفاده از نانوذره‌ها در فاز سیال است.

یکی از روش‌های پیشنهادی برای حل این مشکل تثبیت نانوکاتالیزگرها روی بسترهای مناسب است [۷]. تاکنون انواع گوناگونی از بسترها مانند سیلیکاژل [۸]، کربن فعال [۹]، سیلیس [۱۰]، فولاد ضدزنگ [۱۱]، الیاف شیشه [۱۲]، دانه‌های پلی‌استایرن [۱۳، ۱۴]، فوم آلومینیوم [۱۵]، صفحه‌های شیشه‌ای [۱۶] و حلقه‌های راشیگ<sup>(۴)</sup> از جنس کوارتز [۷] استفاده شده است. به تازگی تثبیت نانوذره‌های  $TiO_2$  روی کاغذ سلولزی [۱۷] انجام شده و از آن برای تصفیه پساب نساجی در یک فوتوراکتور استفاده شد. در مطالعه دیگر [۱۸] نانوذره‌های  $TiO_2$  روی بتن تثبیت شدند و قابلیت حذف قارچ کش کاربندازیم<sup>(۵)</sup> در مقیاس نیمه صنعتی توسط آن‌ها بررسی شد.

استفاده از ساختارهای معدنی نظیر پرلیت<sup>(۶)</sup> و لیکا<sup>(۷)</sup> به عنوان بستر کاتالیزگر نوری به دلایل ذیل مورد توجه واقع شده است. این مواد در شکل منبسط شده به دلیل سبکی و تخلخل بالا، بی‌اثر بودن از نظر شیمیایی، داشتن pH طبیعی، غیر قابل تجزیه بودن و مقاومت در برابر تنش‌های گرمایی نسبت به سایر بسترهای یاد شده دارای برتری می‌باشند. به طوری که امکان ساخت بسترهای کاتالیزگری نوری شناور را فراهم می‌سازند [۲۰، ۱۹]. در این بسترها دانه‌های پوشش داده شده پرلیت یا لیکا در سطح آب شناور بوده و در معرض تابش نور قرار می‌گیرند. منبع تابش برای تخریب آلاینده‌ها می‌تواند لامپ UV و یا خورشید باشد [۲۱].

حسینی و همکاران [۲۲] تخریب فنول را به وسیله نانو ذره‌های  $TiO_2$  پوشش داده شده بر روی پرلیت را در حالت بستر شناور مورد مطالعه قرار دادند. در مطالعه‌های دیگر حذف فورورال<sup>(۸)</sup> و آمونیاک از پساب‌های پتروشیمی شبیه سازی شده توسط پرلیت پوشش داده شده با  $TiO_2$  مطالعه شد [۲۳، ۲۴]. حذف آلاینده دارویی سولفامتوکسازول<sup>(۹)</sup> توسط پرلیت پوشش داده با  $TiO_2$  نیز انجام شده است [۲۰].

یک الکترون در نوار هدایت بوجود می‌آید (شکل ۱). روزنه ایجاد شده در واکنش با آب، رادیکال‌های هیدروکسیل فعال را تولید می‌کنند. الکترون نوار هدایت نیز به اکسیژن محلول منتقل شده و تشکیل رادیکال سوپراکسید را می‌دهد. این رادیکال‌های ایجاد شده توانایی حذف آلاینده‌های محلول را دارند. الکترون و روزنه ایجاد شده ناپایدار بوده و توانایی بازترکیب شدن و برگشت به حالت اولیه را دارند. برای جلوگیری از این پدیده از دوپ کردن<sup>(۱)</sup> برخی عنصرها با  $TiO_2$  استفاده می‌شود [۲]. نقش دیگر عنصرهای دوپه کننده کاهش سطح انرژی شکاف نوار ظرفیت و هدایت است که سبب کاهش انرژی تهیج کاتالیزگر می‌شود.

سریم از عناصر خانواده لاتانیدها است که زوج ردوکس  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$  آن سبب تولید اکسیدهای  $CeO_2$  و  $Ce_2O_3$  می‌شود. آرایش‌های الکترونی متفاوت  $Ce^{3+}$  ( $4f^7 5d^0$ ) و  $Ce^{4+}$  ( $4f^0 5d^0$ ) با تغییر سرعت بازترکیب الکترون - حفره ویژگی‌های نوری و کاتالیزگری متفاوتی را ایجاد می‌کنند.  $Ce^{4+}$  الکترون ایجاد شده در نوار هدایت را به دام انداخته و  $Ce^{3+}$  تولید می‌کند. که آرایش الکترونی پایدار را از دست داده تمایل دارد الکترون خود را تحویل دهد و پایدار شود که این امر با مهاجرت الکترون به اکسیژن جذب شده روی سطح و تشکیل رادیکال سوپراکسید میسر می‌شود [۳]؛ بنابراین الکترون نوار هدایت وارد یک چرخه جدید می‌شود که امکان دسترسی آن به حفره را کاهش می‌دهد.

همچنین بازهای لوپس و یا گروه‌های عاملی این بازها می‌توانند با اوربیتال‌های f برهم‌کنش کرده و تشکیل کمپلکس دهند. به عبارت دیگر سریم می‌تواند نقش سایت‌های جذبی برای آلاینده در سطح  $TiO_2$  را داشته باشد [۴].

تواتی<sup>(۲)</sup> و همکاران، کاتالیزگر  $TiO_2-Ce$  را برای تصفیه پساب‌های نساجی در حضور هیدروژن پر اکسید استفاده کردند. افزودن مقدار مناسب Ce (۱٪) مانع بازترکیب جفت الکترون - روزنه و کاهش شکاف انرژی  $TiO_2$  شد. بررسی ویژگی‌های ساختاری نشان داد که در کاتالیزور  $TiO_2-Ce$  تنها فاز آناناز وجود دارد [۵]. رلی<sup>(۳)</sup> و همکاران،  $TiO_2$  و  $TiO_2-Ce$  را با روش سل - ژل تهیه کردند. افزایش مقدار یون‌های Ce به  $TiO_2$ ، اندازه بلورهای

(۱) Doping

(۲) Touati

(۳) Reli

(۴) Raschig rings

(۵) Carbendazim

(۶) Perlite

(۷) LECA (Light weight Expanded Clay Aggregate)

(۸) Furfural

(۹) Sulfamethoxazole

### بخش تجربی مواد و دستگاهها

مواد شیمیایی استفاده شده در این پژوهش به شرح زیر بودند: تیتانیوم تترا - این - بوتوکساید، سریم نیترات، هیدروکلریک اسید، سدیم هیدروکسید، اتانول مطلق و رنگ DB71. همه مواد دارای خلوص سنتزی بودند و از شرکت مرک تهیه شدند. لیکا از شرکت سبک سازان دماوند واقع در استان مازندران تهیه شد. دانه‌های لیکا پیش از استفاده بدقت با آب و اتانول شسته شده و از نظر ترک و شکستگی مورد بررسی چشمی قرار گرفتند. اندازه گیری pH محلول‌ها با استفاده از pH متر مدل کینیک کالیماتیک ۷۶۶<sup>(۳)</sup> انجام شد. کنترل دما توسط دستگاه چرخش سیال خنک کننده جولابو مدل اف ۳۴<sup>(۴)</sup> انجام شد. غلظت رنگ با استفاده از اسپکتروفوتومتر دو پرتوی یونیکو ۴۸۰۲<sup>(۵)</sup> در طول موج بیشینه آن (۵۸۴ نانومتر) اندازه گیری شد. طیف FT-IR<sup>(۶)</sup> توسط دستگاه بروکر تنسور ۲۷<sup>(۷)</sup> ثبت شد. اندازه گیری‌های تخلخل سنجی و سطح ویژه توسط دستگاه BET<sup>(۸)</sup> بلسورپ - مینی<sup>(۹)</sup> با گاز نیتروژن انجام شد. ثبت تصویرهای FESEM<sup>(۱۰)</sup> توسط دستگاه میرا ۳ تسکن<sup>(۱۱)</sup>، اندازه گیری‌های طیف سنجی پراش انرژی پرتو X (EDS)<sup>(۱۲)</sup> توسط دستگاه وگا - تسکن<sup>(۱۳)</sup> و ثبت طیف‌های XRD<sup>(۱۴)</sup> توسط دستگاه طیف سنجی پراش پرتو X مدل ایکس پرت پی دیبلو ۳۰۴۰/۶۰<sup>(۱۵)</sup>، مجهز به فیلتر مس با طول موج  $\lambda=0.15406\text{nm}$  ساخت شرکت فیلیپس<sup>(۱۶)</sup>، انجام شد.

### سنتز نانوذره‌های TiO<sub>2</sub>-Ce

برای تهیه نانوذره‌ها TiO<sub>2</sub>-Ce از روش سل-ژل استفاده شد. نخست ۸/۵ تیتانیوم تترا-این-بوتوکساید به ۴۰ mL اتانول مطلق افزوده شد. برای همگن شدن، محلول به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت (محلول A)، سپس ۰/۱۲ g سریم نیترات ۶ آبه (معادل نسبت مولی ۰/۰۱۱٪ سریم به تیتانیوم) در ۲۰ mL اتانول

زمان خان و همکاران [۲۵] تثبیت نانوذره‌های ZnO روی بتن و لیکا برای حذف فنل استفاده کردند.

سپهر و همکاران [۱۹]، از بستر لیکا بعنوان جاذب برای کاهش غلظت فلوراید استفاده کرده‌اند. مطالعه‌ها نشان داد که تخلخل موجود در لیکا به همراه استفاده از H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> و MgCl<sub>2</sub> می‌توان غلظت یون فلوراید در آب آشامیدنی را به 0.39 ppm کاهش داد. در پژوهشی دیگر [۲۶، ۲۴]، نخست پوشش دهی TiO<sub>2</sub> روی لیکا انجام شده و در ادامه عملکرد کاتالیزگر نوری تهیه شده در تخریب رنگ قرمز مستقیم<sup>(۱)</sup> ۱۶ (DR16) [۲۶] و آمونیاک در آب [۲۴] مورد مطالعه قرار گرفتند.

رنگزاهای آزو، فراگیرترین دسته از رنگزاهای مورد استفاده، با سهم تولید بیش از ۵۰ درصد از کل رنگزاهای جهان می‌باشند. تخمین زده شده که تنها در صنایع نساجی ۱۰ درصد از رنگزاهای آزو مورد استفاده با پساب دفع می‌شوند [۲۷]. این ترکیب‌ها با ساختارهای پایدار پیچیده دارای حلقه‌های آروماتیک، ماهیتی سمی و سرطان‌زا دارند که روش‌های رایج تصفیه، تاثیرگذاری دلخواهی را در حذف این گونه از رنگزاهای به نمایش نمی‌گذارند [۲۸]. رنگزای دایرکت بلو ۷۱ (DB71)<sup>(۲)</sup> با داشتن سه پیوند آزو (-N=N-) و ۸ حلقه آروماتیک از جمله رنگزاهای چالش برانگیز برای حذف از نمونه‌های آبی به شمار می‌آید.

اهداف این کار پژوهشی ابتدا تهیه نانو ذره‌های تیتانیوم اکسید دوپ شده با سریم به روش سل-ژل و در ادامه پوشش دهی نانوذره‌ها روی بستر (دانه‌ها) لیکا و استفاده از آن به عنوان کاتالیزگر نوری است. برای این منظور عملکرد دانه‌های لیکا به عنوان کاتالیزگر در حذف رنگ DB71 در یک فوتوراکتور بستر ثابت با جریان چرخه‌ای مورد بررسی قرار می‌گیرد. با توجه به قابلیت شناوری لیکا خاصیت کاتالیزگری دانه‌های پوشش داده شده در حالت بستر شناور، در حذف DB71 در شرایط نور خورشید نیز ارزیابی می‌شود.

(۱) Direct Red 16 (DR16)

(۲) Direct Blue 71

(۳) Knick Calimatic 766

(۴) Julabo F34

(۵) Double beam-Unico 4802

(۶) Fourier-transform infrared spectroscopy

(۷) Bruker Tensor 27

(۸) Brunauer-Emmett-Teller

(۹) Belsorp-mini

(۱۰) Field emission scanning electron microscopy

(۱۱) Tescan Mira3

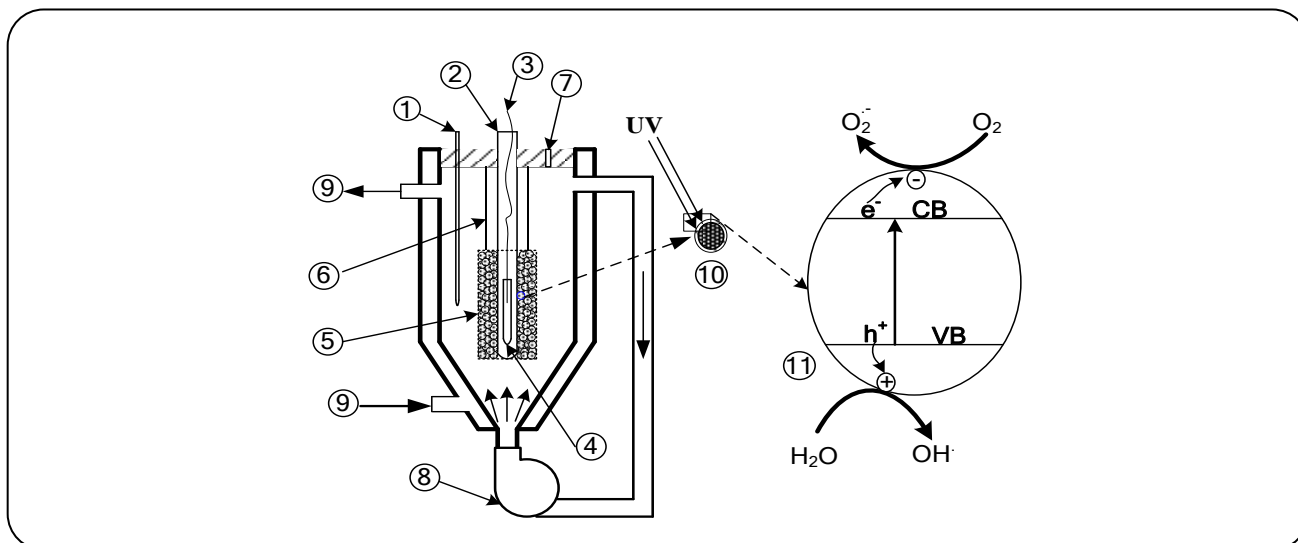
(۱۲) Energy dispersive scattering (EDS)

(۱۳) Vega-Tescan

(۱۴) X-ray powder diffraction

(۱۵) X Pert PW 3040/60

(۱۶) Philips



شکل ۱- شمایی از فوتوراکتور استفاده شده و مکانیسم کاتالیزگر نوری: ۱-دماسنج، ۲-لوله کوارتز ۳-سیم اتصال لامپ UV ۴-لامپ UV ۵-بستر کاتالیزگر ۶-سیم نگه دارنده بستر ۷-روزنه نمونه گیری ۸-پمپ گردش سیال ۹-ورودی و خروجی سیال خنک کننده ۱۰-بزرگنمایی از برخورد نور و دانه کاتالیزگر ۱۱-تهیج کاتالیزگر توسط نور و انتقال الکترون به نوار رسانایی (CB) و ایجاد الکترون حفره در نوار ظرفیت (VB) و در نهایت تشکیل رادیکال‌های فعال [۷].

### ساختمان فوتوراکتور بستر ثابت و سامانه آزمایش

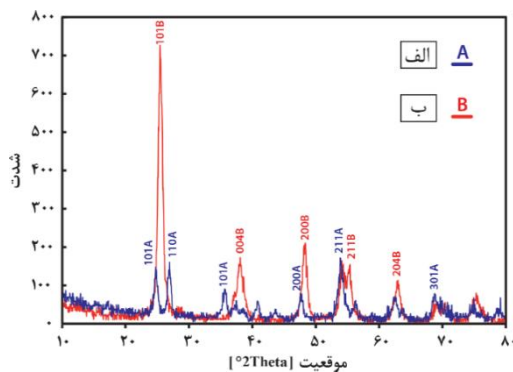
شکل ۱ جزئیات فوتوراکتور ساخته شده به همراه مکانیسم تخریب آلاینده توسط کاتالیزگر را نشان می‌دهد. بستر کاتالیزگر با چیدن منظم دانه‌های لیکای پوشش داده شده با نانوذره‌های  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  در یک ردیف در فضای بین دو استوانه هم محور از توری فولادی ضد زنگ ساخته شد. قطر داخلی و خارجی بستر به ترتیب ۴۷ cm و ۳۵ cm بود. لامپ UV (UV-C, ۱۵۰W) در داخل کوارتز قرار داده شد و سپس در بستر جاسازی شد. مجموعه ساخته شده در یک راکتور شیشه‌ای دوجداره به حجم تقریبی یک لیتر قرار گرفت. برای جلوگیری از خروج پرتوی‌های UV بدنه راکتور به طور کامل با ورقه ضخیم آلومینیوم پوشیده شد. به منظور ایجاد اختلاط کامل از یک جریان برگشتی مداوم توسط پمپ که در زیر راکتور نصب شده بود استفاده شد. کنترل دما با چرخش منظم سیال خنک کننده انجام شده و دمای سیال خنک کننده با استفاده از دماسنج تعبیه شده تنظیم شود. محلول رنگزا با غلظت مشخص در بیرون از راکتور تهیه شد. pH محلول ۲۰ ppm از رنگزا برابر ۷٫۳ اندازه‌گیری شد. نمونه‌گیری در فاصله‌های منظم انجام شده و میزان حذف رنگزا با استفاده از معادله (۱) محاسبه شد.

$$\% R = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

مطلق و ۳ mL آب یون زدایی حل شده و ۲ mL هیدروکلریک اسید به آن اضافه شد. برای همگن شدن بهتر محلول به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار گرفت (محلول B). محلول B به صورت قطره قطره به محلول A در حال هم خوردن اضافه شد تا ژل تشکیل شود. برای تبخیر اتانول، ژل به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای  $80^\circ\text{C}$  قرار داده شد و در ادامه برای تکلیس به مدت ۳ ساعت در کوره با دمای  $550^\circ\text{C}$  انجام شد [۲۹، ۳۰]. نانوذره‌های  $\text{TiO}_2$  به طور مشابه تهیه شدند با این تفاوت که محلول B بدون سریم نیترات به محلول A اضافه شد.

### پوشش دهی دانه‌های لیکا با نانوذره‌های $\text{TiO}_2\text{-Ce}$

پوشش دهی دانه‌های لیکا با نانوذره‌های  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  به روش غوطه وری انجام شد. برای این منظور ۰/۱ g از نانو ذره‌های  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  به یک لیتر اتانول و آب با نسبت ۳ به ۱ اضافه شد. برای همگن سازی، محلول دوغابی به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت (۳۵ کیلوهرتز، ۴۰ وات) قرار گرفت. در ادامه دانه‌های لیکا به مدت یک دقیقه در محلول غوطه‌ور شدند. سپس دانه‌ها در ابتدا در دمای محیط و در ادامه به مدت ۲ ساعت در آون با دمای  $80^\circ\text{C}$  خشک شدند. به منظور چسبندگی بیش‌تر نانوذره‌ها به سطح لیکا، دانه‌ها در کوره با دمای  $550^\circ\text{C}$  به مدت ۲ ساعت گرما داده شدند [۲۶].



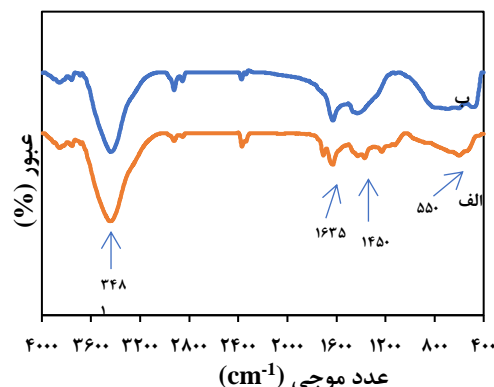
شکل ۳- الگوی XRD ثبت شده برای الف-نانوذره‌های  $TiO_2$  ،  
 ب- نانوذره‌های  $TiO_2-Ce$  .

XRD در شکل ۳ الف و ب به ترتیب مربوط به  $TiO_2$  و  $TiO_2-Ce$  سنتزی در دمای  $550^\circ C$  می‌باشند که در بازه  $2\theta = 10-80$  ثبت شده‌اند. در شکل ۳ الف پیک‌ها در  $48.5^\circ$  و  $25.28^\circ = 2\theta$  به ترتیب مربوط به صفحه‌های ۱۰۱ و ۲۰۰ آناتاز<sup>(۱)</sup> می‌باشد، درحالی که پیک‌های موجود در  $54.31^\circ$ ،  $36.08^\circ$ ،  $37.43^\circ = 2\theta$  مربوط به صفحه‌های ۱۱۰، ۱۰۱، و ۲۱۱ روتایل<sup>(۲)</sup> می‌باشد. تشکیل فاز آناتاز تقریباً از دمای  $500^\circ C$  آغاز شد و تا دمای  $600^\circ C$  ادامه دارد [۳۵، ۳۶].

در شکل ۳ ب پیک‌ها در ناحیه  $62.36^\circ$ ،  $53.61^\circ$ ،  $47.8^\circ$ ،  $37.46^\circ = 2\theta$  به ترتیب مربوط به صفحه‌های ۱۰۱، ۰۰۴، ۲۰۰، ۲۱۱، ۲۰۴ می‌باشد [۳۳، ۳۵]. با توجه به شکل می‌توان دریافت که با دوپه کردن سریم به عنوان ناخالصی در دمای  $550^\circ C$  پیک‌های مربوط به فاز روتایل حذف و فقط فاز آناتاز دیده می‌شود. به عبارت دیگر سریم باعث بازداری از رشد بلورهای فاز آناتاز و جلوگیری از انتقال فاز آناتاز به روتایل می‌شود [۳۷]. با استفاده از الگوی XRD نانوذره‌ها می‌توان اندازه بلورها را به کمک معادله شرر<sup>(۳)</sup> محاسبه کرد.

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

در این معادله D اندازه بلور بر حسب نانومتر،  $\beta$  پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه برحسب رادیان و  $\lambda$  طول موج اشعه X بر حسب نانومتر، k ثابت شرر (برای ذره‌های کروی  $k=0.89$ )،  $\theta$  زاویه پراکندگی بر حسب رادیان می‌باشد [۳۸]. با توجه به الگوهای XRD ثبت شده اندازه بلورها برای نانوذره‌های  $TiO_2$  و نانوذره‌های



شکل ۲- طیف FT-IR نمونه‌های الف) نانوذره‌های  $TiO_2$  ب) نانوذره‌های  $TiO_2-Ce$  سنتز شده در دمای  $550^\circ C$ .

در این رابطه  $C_0$  و C به ترتیب غلظت اولیه و غلظت لحظه ای رنگزا است [۳۱].

## نتیجه‌ها و بحث

### مطالعه‌های FT-IR نانوذرات $TiO_2-Ce$ و $TiO_2$

شکل ۲ الف و ب به ترتیب طیف FT-IR نمونه‌های  $TiO_2$  و  $TiO_2-Ce$  سنتز شده در دمای  $550^\circ C$  در بازه  $400-4000 \text{ cm}^{-1}$  را نشان می‌دهد.

باند‌های جذبی اصلی در دو طیف ثبت شده بسیار همانند یکدیگر بوده و تنها در برخی موردها اندکی جابه‌جایی در محل باندها دیده می‌شود. باند پهن در ناحیه  $3600-3000 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی گروه OH آب می‌باشد و باند ناحیه  $1640-1630 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های خمشی گروه OH آب است [۳۲، ۳۳]. در طیف  $TiO_2$  باند جذبی در  $550 \text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش‌های کششی Ti-O می‌باشد [۳۳]. باند در  $1450 \text{ cm}^{-1}$  ارتعاش‌های کششی Ti-O-Ti را نشان می‌دهد [۳۳]. وجود این باندهای جذبی شاخص نشان دهنده سنتز موفقیت آمیز  $TiO_2$  است. از آن‌جا که سریم به مقدار بسیار کمی به ترکیب افزوده شده، هیچ باند جدید چشمگیری مبنی بر حضور سریم در طیف (ب) دیده نمی‌شود [۳۳] و اثبات حضور سریم در مطالعه‌های بعدی انجام خواهد شد.

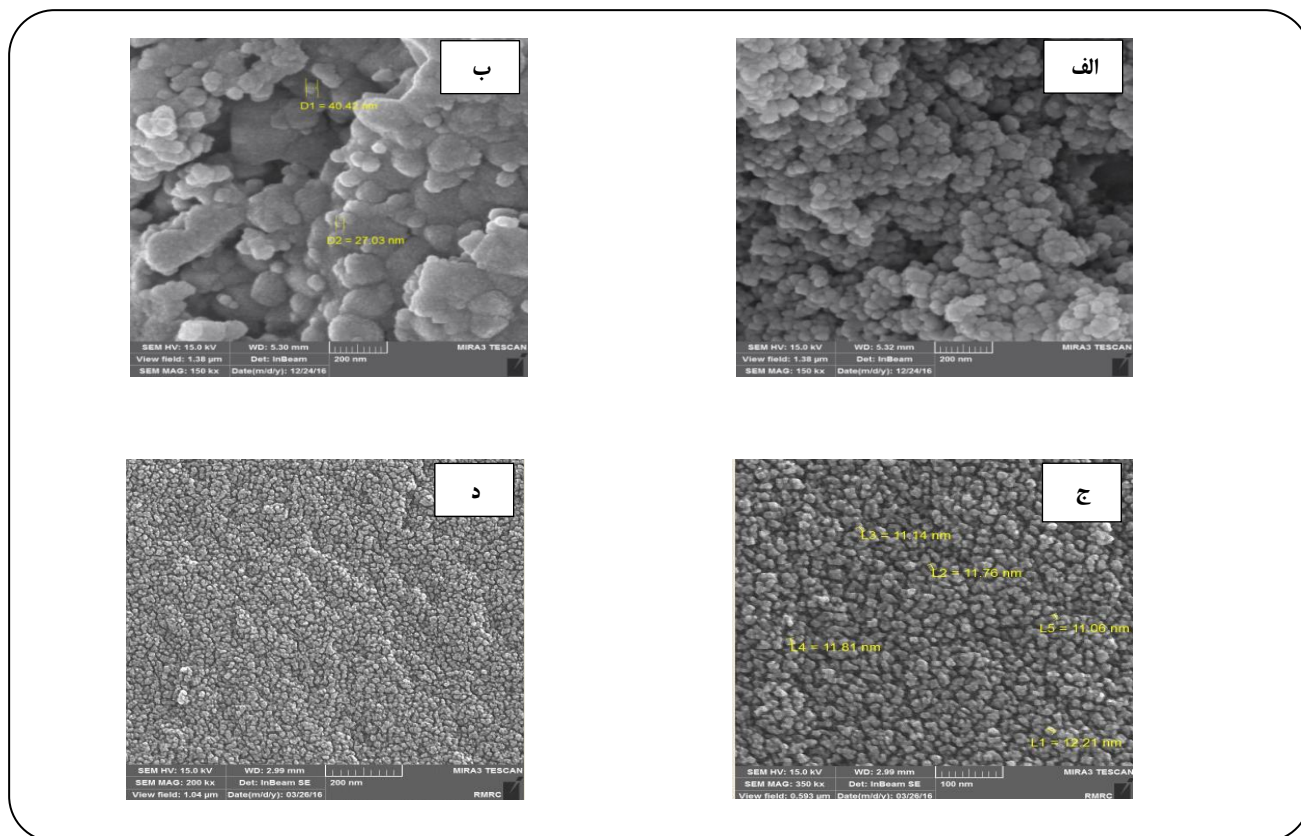
### تحلیل الگوی XRD نانوذره‌های $TiO_2-Ce$ و $TiO_2$

مطالعه‌های ساختار بلورین نانوذره‌های  $TiO_2$  و  $TiO_2-Ce$  و همچنین اندازه بلور با استفاده از الگوی XRD انجام شد. الگوهای

(۱) Anatase

(۲) Rutile

(۳) Scherrer



شکل ۴- تصویرهای FESEM در بزرگنمایی‌های گوناگون الف و ب- نانوذره‌های  $\text{TiO}_2$  ج و د- نانوذره‌های  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$ .

اندازه نانوذره‌ها، متأثر از اندازه بلورهای ایجاد شده می‌باشد که پیش از این در تحلیل داده‌های XRD، کاهش اندازه بلورها در نمونه دارای سریم تأیید شده بود. با توجه به وابستگی شدید ویژگی‌های نانوذره‌ها به اندازه آن‌ها می‌توان تغییرهای چشمگیر در ویژگی‌های نانوذره‌های  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  انتظار داشت [۲، ۴۰].

#### مطالعه‌های EDS نانوذره‌های $\text{TiO}_2$ و $\text{TiO}_2\text{-Ce}$

شکل‌های ۵ الف و ب به ترتیب طیف EDS مربوط به نانوذره‌های  $\text{TiO}_2$  و  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  را نشان می‌دهد. همچنین ترکیب درصد عنصرهای شناسایی شده در هر نمونه در جدول ۱ داده شده است. با توجه به شکل پیک‌های عنصرهای Ti و O با شدت بیش‌تر ظاهر شده‌اند؛ در حالی که شدت پیک Ce نسبت به این دو کم‌تر است. جدول ۱ به صورت تقریبی مقادیرهای Ti، O و Ce را در نمونه نشان می‌دهد. با توجه به مقادیر موجود در جدول ۱ بیش‌ترین مقدار مربوط به اکسیژن و Ti است در حالی که کم‌ترین مقدار مربوط به Ce می‌باشد. با توجه به دوپه شدن سریم این نتیجه معقول به نظر می‌رسد.

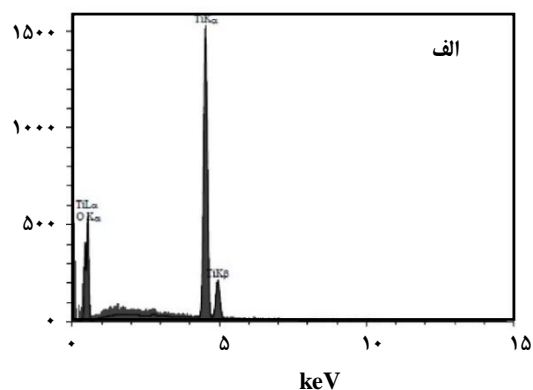
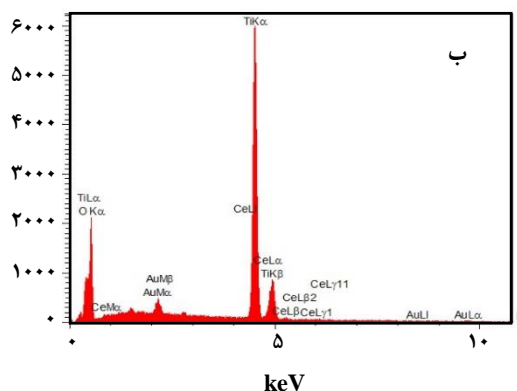
$\text{TiO}_2\text{-Ce}$  به ترتیب ۱۷/۹۲nm و ۱۵/۶nm محاسبه شدند. کاهش اندازه بلور نمونه‌های دوپه شده را می‌توان به تفکیک کاتیون‌های سریم در مرز دانه‌ها نسبت داد که از رشد نانوبلورها در نانوذره‌ها جلوگیری می‌کنند. همچنین یون سریم می‌تواند انرژی بیش‌تری را جذب کرده و باعث کاهش انرژی آزاد سطح ذره‌ها  $\text{TiO}_2$  شود [۳۹].

#### مطالعه‌های FE-SEM نانوذره‌های $\text{TiO}_2$ و $\text{TiO}_2\text{-Ce}$

شکل ۴ الف و ب تصویرهای FE-SEM از نانوذره‌های  $\text{TiO}_2$  در بزرگنمایی ۱۵۰kx را نشان می‌دهد. با توجه به شکل و مقیاس تصویر اندازه ذره‌های زیر ۱۰۰nm است، در حالی که تا حدی حالت کلوخه‌ای در برخی نقاط مشاهده می‌شود. شکل ۴ ج و د، تصویرهای FE-SEM نانوذره‌های سنتزی  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  را در دو بزرگنمایی ۲۰۰kx و ۳۵۰kx نشان می‌دهد. با توجه به تصویرهای ریخت شناسی، نانوذره‌ها تغییر زیادی داشته‌اند. نکته چشمگیر اینکه نانوذره‌های  $\text{TiO}_2\text{-Ce}$  دارای اندازه کوچک‌تر (۱۱-۱۲) و همچنین یکنواخت‌تر از نانوذره‌های  $\text{TiO}_2$  سنتز شده‌اند؛ در نتیجه می‌توان چنین برداشت کرد که حضور سریم در ساختار  $\text{TiO}_2$  سبب کاهش اندازه نانوذره‌ها می‌شود.

جدول ۱ - درصد وزنی عنصرهای موجود در نمونه های  $TiO_2$  و  $TiO_2-Ce$ .

نمونه	عنصر	خط	شدت خط	A%	W%
$TiO_2$	O	$k_{\alpha}$	۲۱۸٫۹	۸۴٫۱۵	۶۳٫۹۴
	Ti	$k_{\alpha}$	۱۱۷۷٫۳	۱۵٫۸۵	۳۶٫۰۶
$TiO_2-Ce$	O	$k_{\alpha}$	۷۱٫۸	۵۹٫۸۴	۲۸٫۸۱
	Ti	$k_{\alpha}$	۷۲۹٫۲	۳۵٫۸۷	۵۱٫۷۱
	Ce	$L_{\alpha}$	۶۰٫۶	۳٫۴۸	۱۴٫۶۷



شکل ۵ - طیف EDS مربوط به نمونه ها الف- نانوذره های  $TiO_2$  ب- نانوذره های  $TiO_2-Ce$ .

می توان چنین برداشت کرد که همدمای ثبت شده شباهت زیادی به نوع IV دارند. مشخصه اصلی همدمای نوع IV، حضور حلقه پسماند<sup>(۱)</sup> در این همدمای است که حضور ساختارهای میان حفره<sup>(۲)</sup> را تأیید می نماید [۵]. در این نوع همدمای تنها هنگامی که نسبت  $p/p_0$  بزرگ باشد منافذ باریک و موئینه پر می شوند، در نتیجه میزان جذب افزایش یافته و ماده روی سطح متراکم می شود [۴۳]. توزیع اندازه روزنه بر اساس روش BJH<sup>(۳)</sup> از شاخه جذب برآورد می شود. با توجه به نمودارهای BJH به دست آمده برای هر دو نمونه توزیع اندازه شعاع حفره های ۲ تا ۳۰ nm بوده و بیش تر روزنه های دارای شعاع ۲ تا ۳ nm می باشند.

سایر اطلاعات به دست آمده از همدمای مانند حجم کل حفره ها و میانگین قطر آن ها در جدول ۲ برای  $TiO_2$  و  $TiO_2-Ce$  داده شده است. با توجه به اینکه میانگین قطر حفره ها بیش از ۵ nm و کم تر از ۵۰ nm است میان حفره بودن نانوساختارها تأیید می شود.

#### مطالعه های تخلخل سنجی (BET)

مساحت سطح و حجم کل منافذ در شکل گیری جفت الکترون - حفره تولید شده به وسیله نور می تواند تأثیر گذار باشد. با افزایش مساحت سطح به دلیل این که سطح بیش تری در معرض تماس با مواد قرار می گیرد باعث بالا رفتن بازده فرایند کاتالیزگری نوری می شود [۴۱]. یکی از برتری های تهیه تیتانیوم دی اکسید دوپه شده به روش سل-ژل، دستیابی به مساحت سطح ویژه بالا می باشد که بسته به ماهیت عامل دوپه شونده می تواند تغییر کند. نتیجه ها نشان می دهد که فرایندهای تراکم و هیدرولیز آلکوکسید با حضور سریم دچار دگرگونی شده، در نتیجه موجب افزایش مساحت سطح می شود [۴۲]. شکل های ۶ و ۷ به ترتیب ایزوترم های جذب و اجذب نیتروژن برای نانوذره های  $TiO_2$  و  $TiO_2-Ce$  را نشان می دهند.

با توجه به همدمای به دست آمده و مقایسه آن ها با منابع،

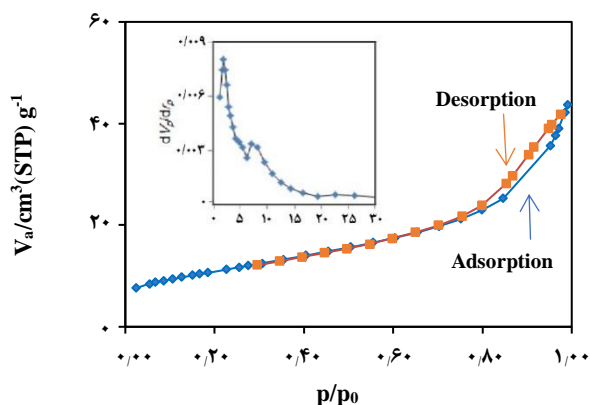
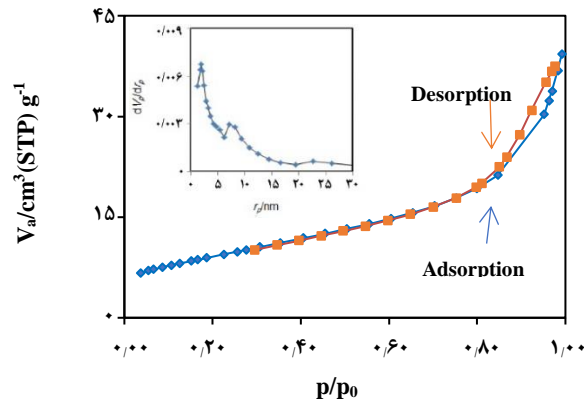
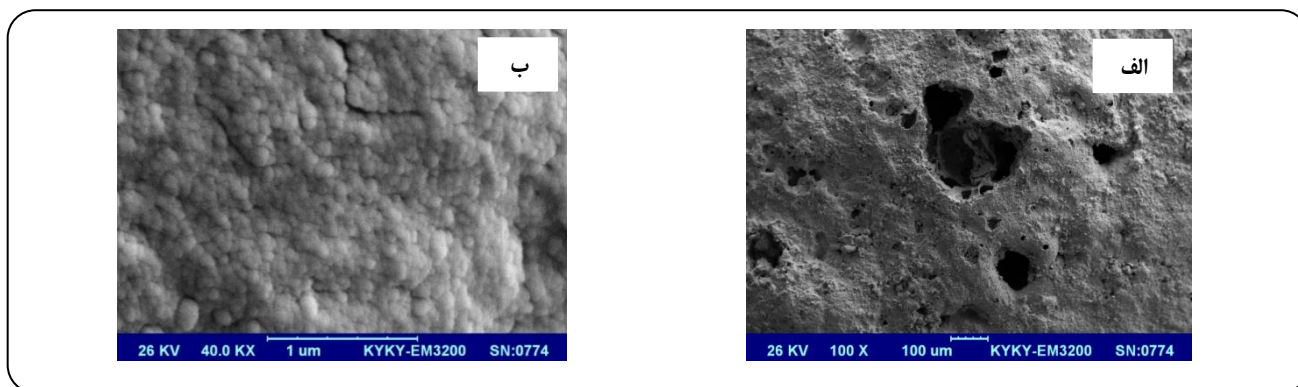
(۱) Hysteresis loop

(۲) Mesopore

(۳) Barrett-Joyner-Halenda

جدول ۲- اطلاعات به دست آمده از BET برای  $\text{TiO}_2$ -Ce و  $\text{TiO}_2$ .

نمونه	مساحت سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	حجم کل حفره ها ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	میانگین قطر حفره های (nm)
$\text{TiO}_2$	۳۲	۰٫۰۶	۷٫۳۹
$\text{TiO}_2$ -Ce	۳۸	۰٫۰۶۷	۶٫۹۴

شکل ۷- نمودار همدم جذب و واجذب نیتروژن نمونه  $\text{TiO}_2$ -Ce- ضمیمه نمودار BJH است.شکل ۶- نمودار همدم جذب و واجذب نیتروژن نانوذره های  $\text{TiO}_2$  - ضمیمه نمودار BJH است.شکل ۸ - تصویر SEM از سطح الف) لیکا، ب) لیکا- $\text{TiO}_2$ -Ce.

### تحلیل الگوی XRD نمونه لیکا و لیکا- $\text{TiO}_2$ -Ce

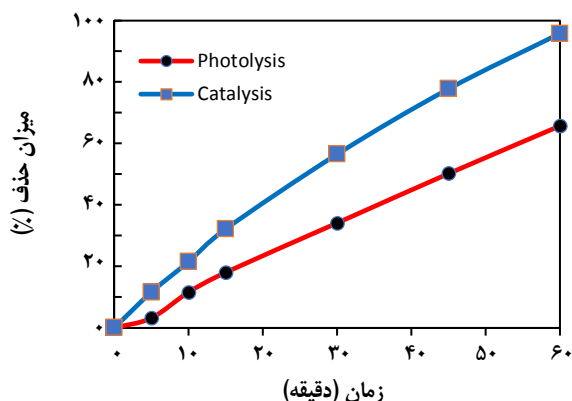
شکل ۹ الگوی XRD نمونه لیکا (الف) و نمونه لیکای پوشش داده شده با  $\text{TiO}_2$ -Ce (ب) را نشان می‌دهد. با توجه به شکل وجود پیک‌های خیلی پهن در شکل نشان دهنده ساختار بی‌شکل<sup>(۱)</sup> در نمونه می‌باشد [۴۴]. به جز فاز بی‌شکل در لیکا، در میان ساختارهای بلوری گونه‌های  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$  و  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  دیده می‌شود [۴۵].

(۱) Amorphous

### تثبیت نانوذره‌های $\text{TiO}_2$ -Ce روی بستر لیکا

شکل ۸- الف و ب تصویرهای SEM دانه‌های لیکا را پیش و پس از پوشش دهی با نانوذره‌های  $\text{TiO}_2$ -Ce را نشان می‌دهد. با توجه به شکل الف دیده می‌شود که سطح لیکا دارای خلل و فرج بالایی است؛ بنابراین می‌تواند به عنوان یک بستر مناسب برای کاتالیزگر نوری  $\text{TiO}_2$ -Ce عمل کنند. شکل ب پوشش یکنواخت از نانوذره‌های  $\text{TiO}_2$ -Ce روی دانه لیکا را نشان می‌دهد.





شکل ۱۰- تغییرهای درصد حذف رنگ DB 71 با زمان: بدون بستر (فوتولیز) و با بستر (فوتوکاتالیز). شرایط آزمایش: دما ۲۵ °C، غلظت اولیه رنگ ۲۰ ppm، جرم بستر ۵/۳gr.

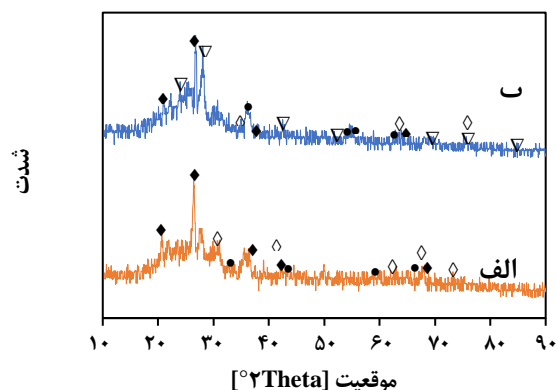
با افزایش دفعات پوشش دهی میزان تخریب فوتوکاتالیستی رنگزا افزایش می یابد. به طوری که مقدار نهایی حذف رنگزا از ۷۷٪ برای ۵ بار پوشش دهی به بیشترین مقدار خود (۹۶٪) برای ۱۳ بار پوشش دهی می رسد.

با تکرار پوشش دهی، نانو ذره های TiO<sub>2</sub>-Ce بیش تری بر روی دانه های لیکا بارگذاری می شوند. این نانو ذره ها می توانند در فضاهای خالی بین ذره ها جایگزین شوند و سطح فوتوکاتالیستی جدیدی ایجاد نمایند و یا اینکه با ترسیب روی ذره های پیشین تأثیری در روند کاتالیزگری نداشته باشند [۲۶].

نکته چشمگیر اینکه پوشش ایجاد شده از نانو ذره ها روی بستر لیکا باید در حد یک لایه نازک از نانو ذره ها باشد؛ زیرا تنها این نانو ذره های سطحی هستند که در دسترس نور فرابنفش بوده و فعال می شوند و ذره های موجود در لایه های زیرین به دلیل نفوذ نکردن نور دارای فعالیت فوتوکاتالیستی نیستند، در نتیجه تکرار بیش تر پوشش دهی بستر تأثیر محسوسی در افزایش میزان تخریب نخواهد داشت.

#### مطالعه های بررسی حذف رنگزای DB71 در حالت بستر شناور در حضور نور خورشید

به منظور بررسی کارایی کاتالیزگر تهیه شده در حذف رنگزای DB71 در شرایط نور خورشید آزمایش ها در شرایط عملیاتی همانند (دمای محیط، غلظت اولیه ۲۰ ppm) انجام شد. شکل ۱۲ روند تغییرهای درصد حذف رنگزا با زمان در حضور کاتالیزگر را نشان می دهد. برای مقایسه بررسی حذف رنگزا توسط فرایند جذب سطحی آزمایش ها در شرایط یکسان در تاریکی نیز انجام شد.



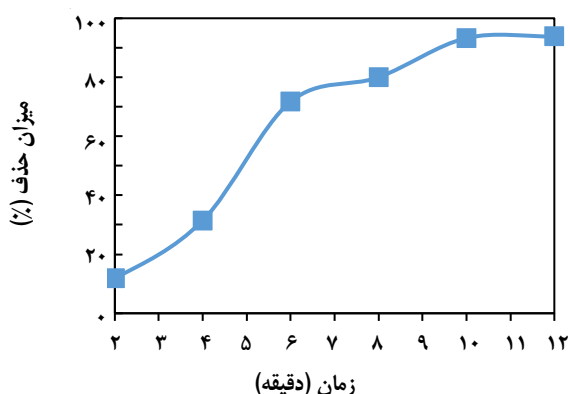
شکل ۹- تصویر طیف XRD (الف) نمونه لیکا، (ب) نمونه لیکا-TiO<sub>2</sub>. SiO<sub>2</sub> (◊), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◊), TiO<sub>2</sub> (▽)Ce

#### بررسی عملکرد بستر لیکای پوشش داده شده با نانوذره های TiO<sub>2</sub>-Ce به عنوان کاتالیزگری نوری

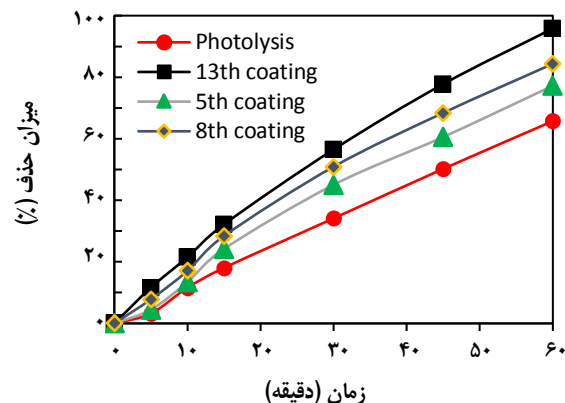
شکل ۱۰ روند تغییرهای درصد حذف رنگزای DB71 نسبت به زمان با بستر و بدون بستر فوتوکاتالیستی را نشان می دهد. با توجه به شکل، با افزایش مدت زمان واکنش (یا زمان پرتودهی) درصد حذف رنگ برای هر دو حالت افزایش می یابد. در حالی که سرعت تخریب رنگ در حضور بستر کاتالیستی بیش تر می باشد. با گذشت یک ساعت از زمان پرتودهی بستر فوتوکاتالیستی توانایی حذف حدود ۹۶ درصد از رنگ DB71 از محلول را دارد. این مقدار در حالت فوتولیز حدود ۶۵ درصد می باشد. به عبارت دیگر استفاده از بستر سبب افزایش ۳۰ درصدی در میزان حذف رنگ و بهبود عملکرد فوتوراکتور می شود.

#### بررسی تعداد دفعات پوشش دهی روی عملکرد کاتالیزگر

مقدار کاتالیزور نوری بارگذاری شده بر روی بستر لیکا یک متغیر مهم در مطالعه های تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده ها می باشد. تکرار فرایند پوشش دهی بر روی تجمع نانو ذرات TiO<sub>2</sub>-Ce موجود بر روی بستر لیکا و همچنین بازده فرایند فوتوکاتالیستی تأثیر مستقیم دارد. فرایند پوشش دهی به دفعات ۵، ۸ و ۱۳ بار روی دانه های لیکا انجام شد. برای ارزیابی اثر پوشش دهی بر روی فعالیت فوتوکاتالیستی، هر سری از بسترهای لیکا-TiO<sub>2</sub>-Ce در حذف رنگزای دایرکت بلو ۷۱ به صورت مجزا بررسی شدند. شکل ۱۱ عملکرد بسترهای ساخته شده با تعداد دفعه های گوناگون پوشش دهی در حذف DB71 از محلول را نشان می دهد. با توجه به شکل



شکل ۱۲- تغییرهای درصد حذف رنگزای DB 71 با زمان در حضور کاتالیزگر لیکا-TiO<sub>2</sub>-Ce در شرایط نور خورشید. شرایط آزمایش: دما ۲۵ °C ، غلظت اولیه رنگزا ۲۰ ppm ، جرم بستر ۵/۳gr.



شکل ۱۱- اثر تعداد دفعه‌های پوشش دهی بر روی راندمان حذف رنگزا. شرایط آزمایش: دما ۲۵ °C ، غلظت اولیه رنگزا ۲۰ ppm.

در دمای ۵۵۰ °C آنتاز فاز غالب است. تصاویرهای FE-SEM نشان داد که فرایند دوپینگ با سریم سبب کاهش اندازه ذره‌ها می‌شود، به طوری که اندازه نانوذره‌های TiO<sub>2</sub>-Ce در بازه ۱۱-۱۲nm تعیین شد. مطالعه‌های BET مشخص کرد که با افزودن دوپه کننده سریم به TiO<sub>2</sub> مساحت سطح افزایش می‌یابد. پوشش دهی دانه‌های لیکا با TiO<sub>2</sub>-Ce به روش غوطه وری به طور دلخواهی انجام شد. تصاویرهای FE-SEM نشان داد که پوشش یکنواختی از TiO<sub>2</sub>-Ce در سطح دانه‌های لیکا ایجاد شده است. کاتالیزگرهای ساخته شده از دانه‌های لیکا-TiO<sub>2</sub>-Ce توانایی حذف حدود ۹۶ درصد از رنگزای DB71 در مدت زمان یکساعت از پرتودهی نور UV در یک راکتور بستر ثابت را دارند؛ افزون بر این توانایی دانه‌های پوشش داده شده در حذف رنگزای DB71 در شرایط نور خورشید نیز بررسی شد و مشخص شد که کاتالیزگر ساخته شده قابلیت به کارگیری به صورت بستر شناور را دارد.

همه آزمایش‌ها در مرداد ماه و در بازه زمانی ۱۱ صبح تا ۱۵ عصر انجام شد. روند کار بدین صورت بود که در هر روز در بازه زمانی یاد شده درصد حذف دو نمونه از محلول رنگزا که در تماس با کاتالیزگر بود، اندازه گیری شد. پس از بازه زمانی یاد شده محلول در تاریکی نگهداری شده و در روز بعد دوباره در معرض پرتودهی نور خورشید قرار گرفت. با توجه به شکل ۱۲ میزان حذف رنگزا توسط کاتالیزگر در حضور نور خورشید پس از ۱۲ ساعت حدود ۹۴ درصد بود. قابل ذکر است که در هر روز تنها ۴ ساعت پرتودهی انجام شده و سپس محلول تا روز بعد به تاریکی منتقل شد.

## نتیجه گیری

کاتالیزگرهای TiO<sub>2</sub>-Ce و TiO<sub>2</sub> به روش سل-ژل تهیه شدند. مطالعه‌های FT-IR ، XRD و EDS نشان داد که دوپه شدن سریم به طور دلخواهی انجام شده است. مطالعه‌های XRD نشان داد که با دوپه کردن سریم دمای تشکیل فاز آنتاز کاهش می‌یابد، به طوری که

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۷/۱۳ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۰/۳

## مراجع

- [1] Mills A., Le Hunte S., *An Overview of Semiconductor Photocatalysis*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **108(1)**: 1-35 (1997).
- [2] Khaki M.R.D., Shafeeyan M.S., Raman A.A.A., Daud W.M.A.W., *Application of Doped Photocatalysts for Organic Pollutant Degradation-A Review*, *Journal of Environmental Management*, **198**: 78-94 (2017).

- [3] Xu Y.H., Chen H.R., Zeng Z.X., Lei B., [Investigation on Mechanism of Photocatalytic Activity Enhancement of Nanometer Cerium-Doped Titania](#), *Applied Surface Science*, **252(24)**: 8565-8570 (2006).
- [4] Wang C., Ao Y., Wang P., Hou J., Qian J., Zhang S., [Preparation, Characterization, Photocatalytic Properties of Titania Hollow Sphere Doped with Cerium](#), *Journal of Hazardous Materials*, **178(1-3)**: 517-521 (2010).
- [5] Touati A., Hammadi T., Najjar W., Ksibi Z., Sayadi S., [Photocatalytic Degradation of Textile Wastewater in Presence of Hydrogen Peroxide: Effect of Cerium Doping Titania](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **35**: 36-44 (2016).
- [6] Reli M., Ambrožová N., Šihor M., [Novel Cerium Doped Titania Catalysts for Photocatalytic Decomposition of Ammonia](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **178**: 108-116 (2015).
- [7] Saien J., Asgari M., Soleymani A.R., Taghavinia N., [Photocatalytic Decomposition of Direct Red 16 And Kinetics Analysis in a Conic Body Packed Bed Reactor with Nanostructure Titania Coated Raschig Rings](#), *Chemical Engineering Journal*, **151(1-3)**: 295-301 (2009).
- [8] Kobayakawa K., Sato C., Sato Y., Fujishima A., [Continuous-Flow Photoreactor Packed with Titanium Dioxide Immobilized on Large Silica Gel Beads to Decompose Oxalic Acid in Excess Water](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **118(1)**: 65-69 (1998).
- [9] Puma G.L., Bono A., Krishnaiah D., Collin J.G., [Preparation of Titanium Dioxide Photocatalyst Loaded onto Activated Carbon Support Using Chemical Vapor Deposition: A Review Paper](#), *Journal of Hazardous Materials*, **157(2-3)**: 209-219 (2008).
- [10] Vohra M.S., Tanaka K., [Photocatalytic Degradation of Aqueous Pollutants Using Silica-Modified TiO<sub>2</sub>](#), *Water Research*, **37(16)**: 3992-3996 (2003).
- [11] Shang J., Li W., Zhu Y., [Structure and Photocatalytic Characteristics of TiO<sub>2</sub> Film Photocatalyst Coated on Stainless Steel Webnet](#), *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **202(1)**: 187-195 (2003).
- [12] Ao C.H., Lee S.C., Jimmy C.Y., [Photocatalyst TiO<sub>2</sub> Supported on Glass Fiber for Indoor Air Purification: Effect of NO on the Photodegradation of CO and NO<sub>2</sub>](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **156(1)**: 171-177 (2003).
- [13] Fabiyi M.E., Skelton R.L., [Photocatalytic Mineralisation of Methylene Blue Using Buoyant TiO<sub>2</sub>-Coated Polystyrene Beads](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **132(1-2)**: 121-128 (2000).
- [14] Długosz M., Waś J., Szczubiałka K., Nowakowska M., [TiO<sub>2</sub>-Coated EP as a Floating Photocatalyst for Water Purification](#), *Journal of Materials Chemistry A*, **2(19)**: 6931-6938 (2014).
- [15] Chen H., Lee S.W., Kim T.H., Hur B.Y., [Photocatalytic Decomposition of Benzene with Plasma Sprayed TiO<sub>2</sub>-Based Coatings on Foamed Aluminum](#), *Journal of the European Ceramic Society*, **26(12)**: 2231-2239 (2006).

- [16] Behnajady M.A., Modirshahla N., Daneshvar N., Rabbani M., [Photocatalytic Degradation of an Azo Dye in a Tubular Continuous-Flow Photoreactor with Immobilized TiO<sub>2</sub> on Glass Plates](#), *Chemical Engineering Journal*, **127(1-3)**: 167-176 (2007).
- [17] Azzaz A.A., Assadi A.A., Jellali S., Bouzaza A., Wolbert D., Rtimi S., Bousselmi L., [Discoloration of Simulated Textile Effluent in Continuous Photoreactor Using Immobilized Titanium Dioxide: Effect of Zinc and Sodium Chloride](#), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **358**: 111-120 (2018).
- [18] Singh A., Verma A., Bansal P., Aggarwal K., Kaur T., Toor A.P., Sangal V.K., [Catalyst-Coated Cement Beads for the Degradation and Mineralization of Fungicide Carbendazim Using Laboratory and Pilot-Scale Reactor: Catalyst Stability Analysis](#), *Environmental Technology*, **39(4)**: 424-432 (2018).
- [19] Sepehr M.N., Kazemian H., Ghahramani E., Amrane A., Sivasankar V., Zarrabi M., [Defluoridation of Water via Light Weight Expanded Clay Aggregate \(LECA\): Adsorbent Characterization, Competing Ions, Chemical Regeneration, Equilibrium and Kinetic Modeling](#), *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45(4)**: 1821-1834 (2014).
- [20] Długosz M., Żmudzki P., Kwiecień A., Szczubiałka K., Krzek J., Nowakowska M., [Photocatalytic Degradation of Sulfamethoxazole in Aqueous Solution Using a Floating TiO<sub>2</sub>-Expanded Perlite Photocatalyst](#), *Journal of Hazardous Materials*, **298**: 146-153 (2015).
- [21] Murgolo S., Petronella F., Ciannarella R., Comparelli R., Agostiano A., Curri M.L., Mascolo G., [UV and Solar-Based Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants by Nano-Sized TiO<sub>2</sub> Grown on Carbon Nanotubes](#), *Catalysis Today*, **240**: 114-124 (2015).
- [22] Hosseini S.N., Borghei S.M., Vossoughi M., Taghavinia N., [Immobilization of TiO<sub>2</sub> on Perlite Granules for Photocatalytic Degradation of Phenol](#), *Applied Catalysis B: Environmental*, **74(1-2)**: 53-62 (2007).
- [23] Faramarzpour M., Vossoughi M., Borghei M., [Photocatalytic Degradation of Furfural by Titania Nanoparticles in a Floating-Bed Photoreactor](#), *Chemical Engineering Journal*, **146(1)**: 79-85 (2009).
- [24] Shavisi Y., Sharifnia S., Zendehzaban M., [Application of Solar Light for Degradation of Ammonia in Petrochemical Wastewater by a Floating TiO<sub>2</sub>/LECA Photocatalyst](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **20(5)**: 2806-2813 (2014).
- [۲۵] 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، (۴۰۳) ۳۱: ۹ تا ۱۹ (۱۳۹۱).
- [26] Soleymani A.R., Chahardoli R., Kaykhahi M., [Development of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-LECA Hybrid Process Based on Operating Cost: Application of an Effective Fixed Bed Photo-Catalytic Recycled Reactor](#), *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **44**: 90-98 (2016).
- [27] Chung K.T., [Azo Dyes and Human Health: A Review](#), *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, **34(4)**: 233-261 (2016).

- [28] Turkten N., Cinar Z., [Photocatalytic Decolorization of Azo Dyes on TiO<sub>2</sub>: Prediction of Mechanism Via Conceptual DFT](#), *Catalysis Today*, **287**: 169-175 (2017).
- [29] Yu T., Tan X., Zhao L., Yin Y., Chen P., Wei J., [Characterization, Activity and Kinetics of a Visible Light-Driven Photocatalyst: Cerium And Nitrogen Co-Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles](#), *Chemical Engineering Journal*, **157(1)**: 86-92 (2010).
- [30] Yang H., Zhang K., Shi R., Tang A., [Sol-Gel Synthesis and Photocatalytic Activity of CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Nanocomposites](#), *Journal of the American Ceramic Society*, **90(5)**: 1370-1374 (2007).
- [31] Ertugay N., Acar F.N., [Decolorization of Direct Blue 71 Using UV Irradiation and Ultrasound in the Presence of TiO<sub>2</sub> Catalyst](#), *Desalination and Water Treatment*, **57(20)**: 9318-9324 (2016).
- [32] Praveen P., Viruthagiri G., [Structural, Optical and Morphological Analyses of Pristine Titanium di-oxide Nanoparticles–Synthesized via Sol-Gel Route](#), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **117**: 622-629 (2014).
- [33] Shirsath S.R., Pinjari D.V., [Ultrasound-Assisted Synthesis of Doped TiO<sub>2</sub> Nano-Particles: Characterization and Comparison of Effectiveness for Photocatalytic Oxidation of Dyestuff Effluent](#), *Ultrasonics Sonochemistry*, **20(1)**: 277-286 (2013).
- [34] Thangavelu K., Annamalai R., Arulnandhi D., [Preparation and Characterization of Nanosized TiO<sub>2</sub> Powder by Sol-Gel Precipitation Route](#), *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, **3(1)**: 636 (2013).
- [35] You Y.F., Xu C.H., Xu S.S., [Structural Characterization and Optical Property of TiO<sub>2</sub> Powders Prepared by the Sol–Gel Method](#), *Ceramics International*, **40(6)**: 8659-8666 (2014).
- [36] Wetchakun N., Incessungvorn B., [Influence of Calcination Temperature on Anatase to Rutile Phase Transformation in TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Synthesized by the Modified Sol-Gel Method](#), *Materials Letters*, **82**: 195-198 (2012).
- [37] Sun X., Liu H., Dong J., [Preparation and Characterization of Ce/N-Codoped TiO<sub>2</sub> Particles for Production of H<sub>2</sub> by Photocatalytic Splitting Water under Visible Light](#), *Catalysis Letters*, **135(3-4)**: 219-225 (2010).
- [38] Scherrer P., [Bestimmung Der Inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen Mittels Röntgenstrahlen](#), In: "Kolloidchemie Ein Lehrbuch", Springer, Berlin, Heidelberg: 387-409 (1912).
- [39] Yan N., Zhu Z., Zhang J., Zhao Z., Liu Q., [Preparation and Properties of Ce-Doped TiO<sub>2</sub> Photocatalyst](#), *Materials Research Bulletin*, **47(8)**: 1869-1873 (2012).
- [40] Fan C., Xue P., Sun Y., [Preparation of Nano-TiO<sub>2</sub> Doped with Cerium and its Photocatalytic Activity](#), *Journal of Rare Earths*, **24(3)**: 309-313 (2006).
- [41] Behnajady M.A., Eskandarloo H., [Investigation of the Effect of Sol-Gel Synthesis Variables on Structural and Photocatalytic Properties of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles](#), *Desalination*, **278(1-3)**: 10-17 (2011).

- [42] Galindo F., Gómez R., Aguilar M., Photodegradation of the Herbicide 2, 4-dichlorophenoxyacetic Acid on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> Sol-Gel Catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **281(1)**: 119-125 (2008).
- [43] Sing K.S.W., Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Provisional), *Pure and Applied Chemistry*, **54(11)**: 2201-2218 (1982).
- [44] Nouri Sepehr M., Kazemian H., Ghahramani E., Amrane A., Sivasankar V., Zarrabi M., Defluoridation of Water via Light Weight Expanded Clay Aggregate (LECA): Adsorbent Characterization, Competing Ions, Chemical Regeneration, Equilibrium and Kinetic Modeling, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45(4)**: 1821-1834 (2014).
- [45] Zendezhaban M., Sharifnia S., Hosseini S.N., Photocatalytic Degradation of Ammonia by Light Expanded Clay Aggregate (LECA)-Coating of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **30(3)**: 574-579 (2013).