

علوم و تکنولوژی محیط زیست، دوره بیست و دوم، شماره ده، دی ماه ۹۹

## حذف آلاینده فنل از محیط آبی با استفاده از نانوکامپوزیت $TiO_2/SBA-15$

### با بکارگیری روش پاسخ سطحی

سمیرا خدابخش<sup>۱</sup>

لعبت تقوی<sup>۲\*</sup>

[taghavi\\_lobat@yahoo.com](mailto:taghavi_lobat@yahoo.com)

ابراهیم علایی<sup>۳</sup>

لیلا سمیعی<sup>۴</sup>

تاریخ دریافت: ۹۶/۲/۳

تاریخ پذیرش: ۹۶/۳/۱۷

#### چکیده

زمینه و هدف: ترکیبات فنلی یکی از مهم ترین مواد آلاینده هستند که موجب سمی شدن منابع آب می گردند. حضور فنل و مشتقات آن در آب و فاضلاب به دلیل سمیت و تهدیدی که برای زندگی انسان، حیوان و محیط ایجاد می کند یک نگرانی عمده محسوب می شود. به هر حال شناخت و ردیابی این آلاینده ها و همچنین شناخت راه های کنترل و حذف آن ها امری بسیار مهم برای حفظ محیط زیست، تصفیه انواع فاضلاب و تأمین آب آشامیدنی سالم و بهداشتی می باشد. لذا این تحقیق با هدف اصلی حذف آلاینده فنل از محیط آبی با غلظت اولیه بالا ( $100\text{ mg/l}$ ) توسط فرایند هتروژن فوتوکاتالیست در راکتور با پوشش شیشه ای پیرکس با بستر شبه مایع انجام یافت. روش بررسی: ابتدا آنالیز پاسخ سطحی برای نانوکاتالیست  $TiO_2$  به همراه هیدروژن پراکسید و اشعه UV  $250$  وات، برای یافتن شرایط بهینه حذف فنل از محیط آبی به روش هتروژن فوتوکاتالیست انجام شد. سپس جاذب SBA-15 که به دلیل ساختار متخلخل قابلیت زیادی در حذف آلاینده فنل در میان سایر جاذب ها دارد و سپس نانوکامپوزیت  $TiO_2/SBA-15$  سنتز شد. سپس ویژگی های ساختاری و فیزیکی نانوکامپوزیت توسط آنالیزهای TEM، FESEM، BET، XRD شناسایی شد. یافته ها: نتایج بیان گر کارایی حذف ۹۶٪ فنل با غلظت  $100\text{ mg/l}$  در مدت زمان ۴۲۰ دقیقه بود. استفاده از روش پاسخ سطحی برای تعیین شرایط بهینه یکی از روش های مؤثر برای دست یابی به هدف مورد نظر در این تحقیق بود.

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد آلودگی های محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران.

۲- استادیار گروه آلودگی های محیط زیست، دانشکده محیط زیست و انرژی، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد علوم و تحقیقات، تهران، ایران. \* (مسئول مکاتبات)

۳- رئیس پژوهشکده بیوتکنولوژی و محیط زیست پژوهشگاه صنعت نفت، ایران.

۴- مسئول پروژه پردیس پژوهش و توسعه انرژی و محیط زیست پژوهشگاه صنعت نفت، ایران.

**بحث و نتیجه گیری:** با توجه به نتایج، ملاحظه می شود که مواد مزو متخلخل پریودیک حاوی  $TiO_2$  در مقایسه با  $TiO_2$  پشتیبانی نشده راندمان بالایی در تخریب فوتوکاتالیزوری آلاینده های آبی دارد.

**واژه های کلیدی:** فرایند هتروژن فوتوکاتالیست، فنل، نانوکامپوزیت  $TiO_2/SBA-15$ ، روش پاسخ سطحی.

## Removal of polluting Phenol out of aqueous solutions with the aide of nanocomposites of TiO<sub>2</sub>/SBA-15 and using Response Surface Methodology

Samira Khodabakhsh<sup>1</sup>

Lobat Taghavi<sup>2\*</sup>

[taghavi\\_lobat@yahoo.com](mailto:taghavi_lobat@yahoo.com)

Ebrahim Alaie<sup>3</sup>

Leila Samiee<sup>4</sup>

Admission Date: June 7, 2017

Date Received: April 23, 2017

### Abstract

**Background and Objective:** Phenolic compounds are one of the most important pollutants that poison water resources. Presence of phenol and its derivatives in water and wastewater is a major concern due to its toxic threat to human, animals and environment. Therefore, identifying and tracking these pollutants as well as identifying ways to control and eliminate them is very important in order to protect the environment, treatment of sewage and healthy drinking water supply. In this research, the main goal is to eliminate phenol from aqueous solution, with high initial density by Heterogeneous photocatalysis in the slurry reactor with the quality of Pyrex glass.

**Method:** First, Response Surface Methodology was used for nanocatalyst TiO<sub>2</sub> with hydrogen peroxide and 250 watts UV radiation, to find optimum conditions for the removal of phenol from aqueous solution using heterogeneous photocatalysis. Then, SBA-15, which is highly capable of eliminating phenol due to its porous structure comparing to other absorbents, and then TiO<sub>2</sub>/SBA-15 were synthesized. Finally, the structure and physical properties of Nano composite were detected by analysis XRD, BET, FESEM, and TEM.

**Findings:** Results of phenol elimination out of aqueous solutions by Heterogeneous photo catalyst and Phenol removal efficiency of 96% at a concentration of 100mg / l at the time of 420 minutes, respectively. Use of Response Surface Methodology to determine optimal conditions is one of the most effective methods to achieve the desired goal in this study.

**Discussion and Conclusion:** According to the results, mesoporous materials containing TiO<sub>2</sub> compared with pure TiO<sub>2</sub>, have high efficiency in photocatalytic degradation of water pollutants.

**Keywords:** Heterogeneous Photocatalysis; Phenol; TiO<sub>2</sub>/SBA-15 Nanocomposite; Response Surface Methodology.

---

1- M.Sc. in Environmental Science, Department of Environmental Science, Faculty of Environment and Energy, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran.

2- Assistant Professor, Department of Environmental Science, Faculty of Environment and Energy, Science and Research Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran. \* (Corresponding Author)

3- Head of the Department of Biotechnology and Environment, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

4- Project Manager in Campus Energy and Environmental Research and Development, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran.

## مقدمه

حضور یک یا چند عامل آلوده کننده با غلظت و ویژگی و زمان ماند معین به نحوی که ممکن است برای سلامت و زندگی انسان، گیاهان، حیوانات و آبریان مضر باشد را آلودگی آب می-نامند. معمولاً آبی را آلوده می گویند که مقدار اکسیژن محلول در آن از مقداری که برای زندگی آبریان ضروریست کم تر باشد. هرگاه مواد آلی از طریق تخلیه فاضلاب به آب ها وارد شوند به علت خاصیت اکسید شونده شیمیایی شدید این مواد که با مصرف اکسیژن محلول در آب صورت می گیرد اکسیژن محلول در آب به صفر می رسد و می گویند آب به شدت آلوده است (۱).

ورود مواد شیمیایی آلی به محیط زیست ممکن است در اثر تصادف، اشتباه یا غفلت و یا حتی عمدا صورت گیرد. اگرچه منابع متعددی مسؤول ورود این مواد به محیط زیست هستند ولی مراکز صنعتی با تولید، انباشت و توزیع مواد آلی شیمیایی سهم عمده ای در آلودگی محیط زیست دارند. از آنجایی که رفع آلودگی محیط زیست از مواد شیمیایی آلی به آسانی امکان پذیر نیست و این ترکیبات اثرات نامطلوب مستقیم و غیرمستقیمی بر اکوسیستم وارد می کنند، می بایست نکات ایمنی را در مورد تولید، انباشت و جابجایی این مواد به طور کامل رعایت کرد.

بدین ترتیب می توان از پراکنش آلودگی ناشی از این مواد به طور قابل ملاحظه ای جلوگیری کرد (۲).

فنل یا هیدروکسی بنزن، یکی از هیدروکربن های آروماتیک سمی است که وزارت جنگل ها و محیط زیست دولت هند (MOEF) و آژانس حفاظت محیط زیست آمریکا (USEPA)، فنل را به عنوان یک ماده ی آلوده کننده در فهرست های خود قرار داده اند. فنل تجاری مایع است و حلالیت بسیار بالایی در آب دارد و در طبیعت بسیار سمی است. این ماده و مشتقات آن در صنایع متعددی از جمله در ساخت رزین، پلاستیک، چسب، لاستیک، پالایشگاه های نفت، صنایع پتروشیمی و صنایع مختلف دیگری کاربرد دارد و از طریق دفع غیر بهداشتی فاضلاب صنایع مذکور باعث آلودگی محیط زیست و به خصوص منابع آب می شود (۳، ۴). وزارت جنگل ها و محیط زیست آمریکا، غلظت حداکثر  $1 \text{ mg/l}$  برای خروجی صنایع به آب

های سطحی و سازمان بهداشت جهانی (WHO)، غلظت بیشینه  $0.01 \text{ mg/l}$  در آب آشامیدنی را در نظر گرفته اند. استاندارد سازمان حفاظت محیط زیست ایران برای تخلیه فنل به این شرح است: حداکثر غلظت مجاز تخلیه فنل به آب های سطحی، مصارف کشاورزی و آبیاری  $1 \text{ mg/l}$  و برای تخلیه به چاه جذب ناچیز می باشد (۵). از آنجا که فنل ماده ای سمی بوده و در عین حال کاهش و حذف زیستی آن بسیار مشکل است، لذا حدود سخت گیرانه ای برای تخلیه مواد فنل دار به محیط زیست در نظر گرفته شده است. بنابراین حذف فنل از فاضلاب های صنعتی قبل از تخلیه به جریان های آبی و نیز حذف آن از آب های آلوده، ضروری به نظر می رسد (۶، ۷، ۸). هتروژن فوتوکاتالیست طیف وسیعی از فرایندها از جمله اکسیداسیون، حذف فلز، سنتز آلی، تصفیه نوری، انتقال هیدروژن، تبادل ایزوتوپی، حذف آلاینده های گازی و غیره را دربر می گیرد. به همین خاطر فرایند هتروژن فوتوکاتالیست یکی از تکنیک های مؤثر اکسیداسیون پیشرفته به ویژه جهت تصفیه آب و هوا می باشد و از این لحاظ بر سایر تکنیک های حذف فنل و تکنیک های اکسیداسیون پیشرفته برتری دارد. این فرایند شامل ۵ مرحله ی اصلی است: ۱- انتقال واکنش دهنده ها در فاز مایع به سطح ۲- جذب سطحی حداقل یکی از واکنش دهنده ها ۳- واکنش در فاز جذب سطحی ۴- واکنش محصول و ۵- حذف محصولات در منطقه مشترک است (۹). فوتوکاتالیست ناهمگن، یک فناوری برپایه تابش به یک کاتالیزور است. کاتالیزور، معمولاً یک نیمه هادی است که توسط فوتون ها، تحریک شده و سایت های دهنده ی الکترون (سایت های کاهنده) و سایت های پذیرنده الکترون (سایت های اکسنده) ایجاد می کند. لذا گونه های ردوکس متعددی حاصل می شود. به دلیل وجود دو فاز فعال جامد و مایع، فرایند ناهمگن است. در میان چندین نمونه نیمه هادی،  $\text{TiO}_2$  مناسب ترین است که برای محیط های مختلف به کار می رود. این ترکیب در برابر فوتون و خوردگی شیمیایی، مقاوم و پایدار است و ارزان قیمت می باشد. یکی از محصولات مهمی که در واکنش های فوتواکسایشی تولید می شود، رادیکال

لذا هدف اصلی این تحقیق، مطالعه امکان حذف فنل با غلظت اولیه بالا (100 mg/l)، با استفاده از فرایند فوتوکاتالیستی ناهمگن، استفاده از روش پاسخ سطحی جهت جلوگیری از اتلاف زمان و هزینه و امکان دست یابی به راندمان بالای حذف فنل با به کارگیری نانوکامپوزیت مؤثر است.

#### روش بررسی

در تحقیق کاربردی حاضر، ابتدا جاذب SBA-15 که در میان چندین جاذب از کارایی بالاتری در حذف فنل برخوردار بود و سپس نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>/SBA-15 سنتز و ویژگی های ساختاری و فیزیکی نانوکامپوزیت از طریق آنالیزهای TEM، XRD، BET، FESEM شناسایی شد. با استفاده از نتایج آنالیز سطح پاسخ انجام شده برای حذف فنل، از نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>/SBA-15 به منظور حذف فنل از محیط آبی استفاده گردید.

هیدروکسیل است. رادیکال هیدروکسیل می تواند در یک واکنش فوتوکاتالیستی، باعث کاهش مولکول های ماده آلاینده شده و با تشکیل واسطه های مختلف، در نهایت مولکول های آلاینده را به مولکول های آب و دی اکسید کربن تبدیل کند (۱۰). شکوهیان و سرگلزائی در سال ۱۳۸۷، به بررسی اکسیداسیون کاتالیزور نوری با بکار گیری TiO<sub>2</sub> برای تصفیه آب های آلوده به مواد آلی پرداختند و گزارش کردند که اکسیداسیون کاتالیزور نوری پتانسیل زیادی برای از بین بردن آلودگی های آلی دارد. با طرح ریزی دقیق، این تکنولوژی می تواند به عنوان یک تکنولوژی با قدرت برای تصفیه منابع آب آشامیدنی، پساب های صنعتی و اصلاح و تصفیه آب های زیر زمینی آلوده به کار رود (۱۱). داس و همکاران در سال ۲۰۱۳، با استفاده از نانوکامپوزیت تیتانیوم-زیرکونیوم جهت کاهش فوتوکاتالیستی فنل اظهار داشتند که کاهش فنل با استفاده از نانوکامپوزیت و در شرایط اسیدی، بیش تر از تیتانیوم خالص می باشد (۱۲).

#### جدول ۱- مشخصات مواد مورد استفاده در آزمایش

Table 1. Material specifications used in test

مشخصات	مواد مورد استفاده
رنگ سفید، اندازه ذرات ۲۱ nm، مساحت سطح ۶۵ m <sup>2</sup> /gr	TiO <sub>2</sub> (Degussa P <sub>25</sub> )
—————	P123
٪۹۸	تترا ایزوپروپیل اورتو تیتانات
٪۹۹	تترا اتیل اورتوسیلیکات
٪۹۹	اتیلن گلیکول
٪۳۳	هیدروژن پراکسید
مرک	کالیوم دی هیدروژن فسفات
٪۶۵ مرک	نیتریک اسید
مرک	۱ فنیل-۲،۳ دی متیل-۴ آمینوپیرازولون-(۵)
مرک	کالیوم هگزا سیانوفرات(III)
مرک	دی کالیوم هیدروژن فسفات
مرک	فنل ٪۹۹

**سنتز جاذب SBA-15**

مقدار ۴ گرم از کاپلیمر p123 درون ۳۰ گرم آب دیونیزه به مدت ۳ ساعت هم زده شد، سپس ۱۲۰ cc اسید هیدروکلرید ۲ مولار به آن اضافه شد. مخلوط در دمای ۴۰ °C به مدت ۲ ساعت هم زده، سپس ۹ گرم تترا اتیل اورتوسیلیکات (TEOS) به آن اضافه شد، در نهایت محصول به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۴۰ °C هم زده و بعد به راکتور با دمای ۱۵۰ °C منتقل شد و به مدت ۴۸ ساعت در آن باقی ماند. در نهایت محصول صاف شده و رسوب سفید رنگ ۲ یا ۳ بار با آب دیونیزه شسته شد. سپس محصول به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۵۴۰ درجه کلسینه شد (۱۳).

**سنتز نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>/SBA-15**

ابتدا تیتانیوم ایزوپروپوکسید (TTIP) (با نسبت وزنی = ۲ SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>) به ۳۰ ml محلول ۱ مولار اسید نیتریک اضافه گردید و به مدت ۲/۵ ساعت هم زده شد. سپس محلول کلونیدی با ۵۰ ml آب دیونیزه رقیق گردیده و pH آن با سود ۱ مولار به ۳ رسانده شد. در این pH واکنش الکترواستاتیکی بین بار مثبت TiO<sub>2</sub> و بار منفی ذرات SiO<sub>2</sub> برقرار است. سپس ۰/۵ gr مزوپور سیلیس اضافه گردیده و مخلوط به مدت ۲ ساعت هم زده شد. مواد حاصل شده سپس بوسیله فیلتر کردن، شستن و خشک کردن جداسازی شده سپس در دمای ۵۵۰ °C به مدت ۳ ساعت با نرخ حرارتی دقیقه ۵۰ کلسینه شد. با توجه به تجربیات حاصل شده در سنتز نانوکامپوزیت، اثر دمای مختلف هیدروترمال و کلسیناسیون، سطح ویژه ی مناسب و درجه ی کریستالی شدن، بر ویژگی های فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت تأثیر گذار است (۱۴).

**شناسایی جاذب ها**

به منظور مشخص نمودن ساختار کریستالی جاذب و نانوکامپوزیت سنتز شده، آنالیز پراش پرتو ایکس توسط دستگاه Philips pw1729 x-ray generator تهیه گردید. شکل ظاهری و مورفولوژی جاذب ها با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Sigma شرکت

سازنده Zeiss آلمان و عبوری مدل KV ۱۰۰C-۱۰EM، سازنده Zeiss آلمان، مورد بررسی قرار گرفت. اندازه منافذ، حجم منافذ و سطح ویژه جاذب ها نیز از طریق آنالیز سطح ویژه (BET) بر مبنای گاز جذب شده در سطح حفره های جاذب ها، توسط دستگاه (V1/0.3) ۳۰۲۰ V1/0.3 TriStarII شرکت Micromeritic آمریکا، تهیه شده و بررسی گردید.

**یافته ها****شناسایی جاذب SBA-15 و نانوکامپوزیت آن**

SBA-15 مزوپور مهمی است که با استفاده از کاپلیمر سه تایی به عنوان عامل کنترل ساختاری استفاده می شود. به دلیل اندازه حفره های نسبتاً بزرگ (>۶ nm) و دیواره های منافذ ضخیم، به عنوان محافظ برای پراکنش TiO<sub>2</sub> استفاده گردید. در نمودار (۱)، تصویر زاویه کم پراش اشعه ایکس جاذب SBA-15 نشان داده شده است. شدیدترین پیک که در ۲θ=۱/۰۱ مشاهده گردید مربوط به پراش اشعه ایکس از صفحه کریستالی ۱۰۰ و بیان گر ساختار مزوپوری است. همچنین حضور دو پیک دیگر با شدت کم در ۲θ=۱/۶۵ و ۲θ=۱/۸۵ به ترتیب مربوط به پراش اشعه ایکس از صفحه های کریستالی ۱۱۰ و ۲۰۰ است. مشاهده ی سه پیک مذکور بیان گر ساختار مزوپوری دو بعدی هگزاگونالی SBA-15 است که البته پس از تهیه ی نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>/SBA-15، این ساختار کریستالی حفظ شد و تنها شدت پیک ها به دلیل پر شدن نسبی حفره ها کاهش یافت.

در نمودار (۲-a)، تصویر پراش اشعه ایکس نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>/SBA-15 نشان داده شده است. در محدوده ی ۲θ=۲۹/۷ تا ۲θ=۵۱/۹۲ = ۲،۳θ پیک مشخص مشاهده می شود. این پیک مربوط به پراش (۱۰۰)، (۱۱۰) و (۲۰۰) که نشان دهنده ساختار شش ضلعی در مواد مزوپوری SBA-15 (P6mm) است. بنابراین تهیه ی نانوکامپوزیت TiO<sub>2</sub>/SBA-15 با موفقیت انجام شد و همچنین ساختار کریستالی مزوپور نیز محفوظ باقی ماند (۹).

شکل ریسمانی با اندازه های  $1-2 \mu\text{m}$  می باشد که با یکدیگر متراکم شده و شبیه توده درآمده اند.

این تصاویر نشان می دهد که بعد از تلفیق تیتانیوم دی اکسید با SBA-15، مورفولوژی اولیه ی ریسمانی خود را حفظ کرده که نشان دهنده ی پایداری زیاد و محافظ خوب برای ذرات تیتانیوم دی اکسید می باشد. از نظر شکل ظاهری، نانوکامپوزیت ساخته شده کاملا مطابق با نتایج مطالعات معتبر پیشین است (۱۶). تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  که در شکل (۲) آمده است، آرایه های هگزاگونال کاملا منظم از کانال های مزوپوری دو بعدی را نشان می دهد که اثبات می کند نانوکامپوزیت ساخته شده دارای ساختار هگزاگونال P6mm (مشخصه SBA-15) می باشند. کانال های لوله ای مانند حفره های نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$ ، یکی از مهم ترین ویژگی های ساختاری این نانوکامپوزیت جهت فعالیت مطلوب فوتوکاتالیستی می باشد، زیرا چارچوب کانال های منشعب، موجب تسهیل دسترسی به سایت های فعال واکنشی بر چارچوب دیوارها می شود (۱۴). همچنین جاذب SBA-15 ویژگی های مطلوب سطحی و فیزیکوشیمیایی از قبیل سمیت کم، زیست سازگاری، زیست تخریب پذیری و سنتز با استفاده از منابع ارزان را دارد و از این رو استفاده ی آن در این تحقیق، علاوه بر راندمان بالا در حذف فنل، بر اهمیت آن می افزاید (۱۶).

لذا با توجه به روش پاسخ سطحی (RSM)، به منظور تعیین میزان بهینه ی پارامترهای تأثیرگذار در حذف فوتوکاتالیستی فنل از محلول آبی، میزان  $0/1 \text{ g/l}$ ،  $\text{TiO}_2$ ،  $\text{pH}=6/6$  مشخص گردید که با استفاده از این نتایج از نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  جهت حذف فنل از محیط آبی استفاده گردید و راندمان حذف ۹۶٪ فنل با غلظت  $100 \text{ mg/l}$  در مدت زمان ۴۲۰ دقیقه، حاصل شد.

در نمودار (۲-ب)، پراش اشعه ایکس  $\text{TiO}_2$  P25 تجاری را نشان می دهد. ۳ پیک مشخص در  $2\theta=29/11$  و  $2\theta=33/26$  و  $2\theta=43/93$  به ترتیب مربوط به فازهای آناتاز و روتایل می باشد (۷).

سطح ویژه ی  $\text{TiO}_2$  P25،  $50/6045 \text{ m}^2/\text{g}$  می باشد که از سایر انواع تجاری تیتانیوم دی اکسید بالاتر است (۷). طبق طبقه بندی (IUPAC)، مواد میکرو حفره و ماکرو حفره به ترتیب دارای قطر کم تر از ۲ و بیش تر از ۵۰ nm می باشند، و بنابراین مواد مزو حفره در بین آن ها قرار می گیرد. بنابراین اندازه ی منافذ تمام نمونه ها مطابق با طبقه بندی (IUPAC)، از نوع IV و مربوط به ساختارهای متخلخل با اندازه حفره هایی بین ۲ تا ۳۰ نانومتر است.

همچنین، همان طور که در جدول (۲) مشاهده می گردد، اندازه ی منافذ و حجم منافذ نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  به دلیل ساختار مزوپوری، بالا می باشد. اندازه ی بلور  $\text{TiO}_2$  نیز در نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  به دلیل عملیات سنتز، کاهش یافته است.

### مشخصات ظاهری

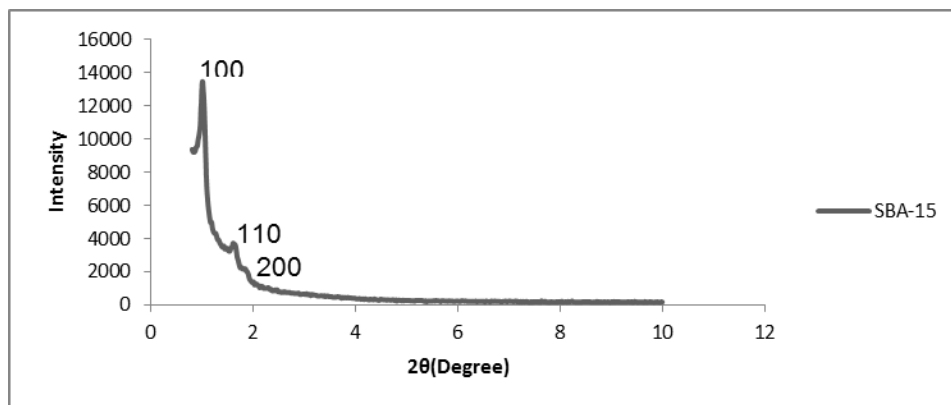
شکل ظاهری از قبیل اندازه ذره و اندازه توده، فاکتور مهمی در فرایند کاهش فوتوکاتالیستی می باشد زیرا رابطه مستقیمی بین ترکیبات آلی و پوشش سطحی کاتالیست وجود دارد. تعداد فوتون های مؤثر در کنترل نرخ واکنش فوتوکاتالیست حاکی از آن است که واکنش فقط در فاز جذب شده ی فوتوکاتالیست اتفاق می افتد (۱۵). اطلاعات مربوط به شکل ظاهری مواد را می توان از آنالیز میکروسکوپ الکترونی روبشی به دست آورد. برای مشخص کردن نظم حفره ها در مواد مخلوط اکسیدی، تفاوت میان اندازه و شکل ظاهری آن ها، بهترین آنالیز تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی، حتی نسبت به آنالیز میکروسکوپ الکترونی عبوری می باشد (۹).

تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  که در شکل (۱) آمده است، نشان دهنده ی مورفولوژی ریسمانی شکل نانوکامپوزیت است که شامل تعدادی

جدول ۲- بررسی سطح ویژه، اندازه منافذ، حجم منافذ و اندازه بلور تیتانیوم دی اکسید در نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$

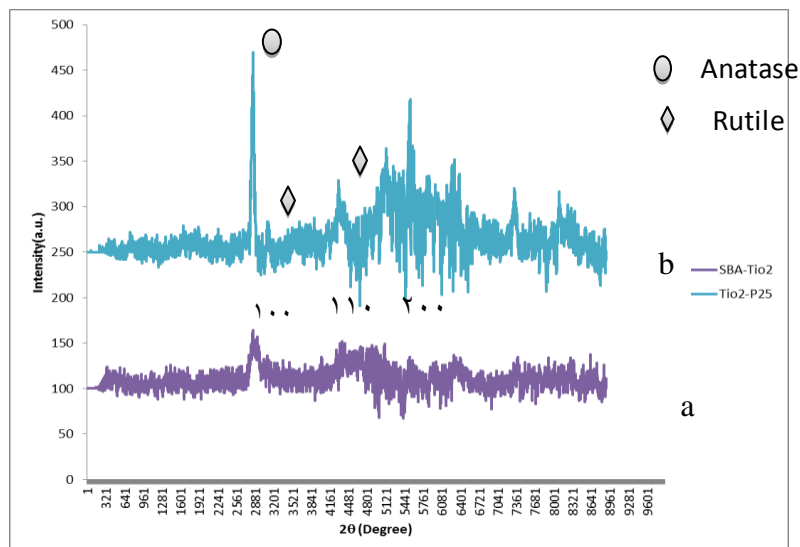
Table 2. Review of BET, pore size, pore volume and  $\text{TiO}_2$  crystal size in the nanocomposite  $\text{TiO}_2 / \text{SBA-15}$

سطح ویژه ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	اندازه بلور $\text{TiO}_2$ (nm)	اندازه منافذ (nm)	حجم منافذ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	نمونه
۵۰/۶۰۴۵	۲۸/۲	۰/۰۰۲۱	۰/۱۲۲۰۰۳	$\text{TiO}_2$ P25
۲۰۳/۰۴۸۴	۷/۳	۱۱/۹۳	۰/۶۰۶۰۷۱	$\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$



نمودار ۱- نمودار زاویه کم پراش اشعه ایکس جاذب  $\text{SBA-15}$  مورد استفاده در پژوهش حاضر

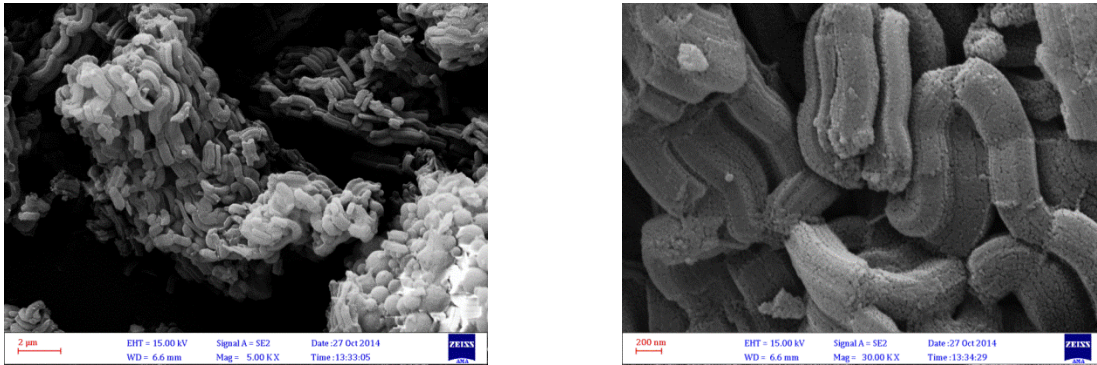
Diagram 1. Low angle X-ray diffraction diagram of absorbent  $\text{SBA-15}$  used in this study



نمودار ۲- نمودار زاویه گسترده پراش اشعه ایکس جاذب و نانوکامپوزیت مورد استفاده در پژوهش حاضر

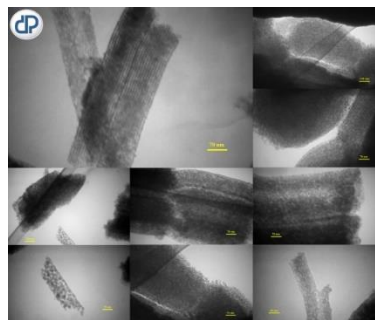
Diagram 2. Wide angle X-ray diffraction diagram of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  used in this study





شکل ۱- تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نانوکامپوزیت تیتانیوم دی اکسید/SBA-15

Figure1. Scanning Electron Microscopy of nanocomposite TiO<sub>2</sub>/SBA-15



شکل ۲- تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوکامپوزیت تیتانیوم دی اکسید/SBA-15

Figure 2. Transmission Electron Microscopy of nanocomposite TiO<sub>2</sub>/SBA-15

مدل RSM بهینه و جدول ANOVA

همچنین  $R^2 = 0.7741$  می باشد، نشان دهنده این است که میزان تطابق مدل حاصل، قابل قبول می باشد.

همانطور که در جدول (۳) مشاهده می گردد، مقادیر p-value و Lack-of-Fit پارامترها در جدول ANOVA آمده است. لذا با توجه به این که مقادیر P-value رگرسیون و پارامترها کم تر از ۰/۰۵ و Lack-of-Fit مدل از ۰/۱ بالاتر است،

جدول ۳- نتایج ANOVA برای پاسخ تجربی در سطوح عامل های مختلف

Table 3. ANOVA results for the experimental response at different operating levels

Source	DF	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	۵	۱۱۱/۲۳۵	۱۱۱/۲۳۵	۲۲/۲۴۷۱	۴/۸۰	۰/۰۳۲
Linear	۲	۴۷/۶۱۱	۴/۱۷۲	۲/۰۸۵۹	۰/۴۵	۰/۶۵۵
TiO <sub>2</sub>	۱	۴۶/۷۲۲	۲/۸۷۷	۲/۸۷۷۴	۰/۶۲	۰/۴۵۷
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۱	۰/۸۸۹	۴/۰۳۶	۴/۰۳۶۰	۰/۸۷	۰/۳۸۲
Square	۲	۱۴/۶۲۴	۱۴/۶۲۴	۷/۳۱۲۱	۱/۵۸	۰/۲۷۲
TiO <sub>2</sub> *TiO <sub>2</sub>	۱	۱۳/۷۵۴	۴/۱۲۳	۴/۱۲۲۹	۰/۸۹	۰/۳۷۷
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۱	۰/۸۷۰	۰/۸۷۰	۰/۸۷۰۱	۰/۱۹	۰/۶۷۸
Interaction	۱	۴۹/۰۰۰	۴۹/۰۰۰	۴۹/۰۰۰	۱۰/۵۷	۰/۰۱۴

TiO <sub>2</sub> *H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	۱	۴۹/۰۰۰	۴۹/۰۰۰	۴۹/۰۰۰	۱۰/۵۷	۰/۰۱۴
Residual Error	۷	۳۲/۴۵۷	۳۲/۴۵۷	۴/۶۳۶۷	-	-
Lack-of-Fit	۳	۱۹/۶۵۷	۱۹/۶۵۷	۶/۵۵۲۳	۲/۰۵	۰/۲۵۰
Pure Error	۴	۱۲/۸۰۰	۱۲/۸۰۰	۳/۲۰۰۰	-	-
Total	۱۲	۱۴۳/۶۹۲	-	-	-	-

Notes:  $R^2 = ۰/۷۷۴۱$ ,  $R^2(\text{adj}) = ۰/۶۱۲۸$ , S = significant; NS = Not significant; DF = Degrees of freedom; Seq SS = Sequential sum of squares; Adj SS = Adjusted sum of squares; Adj MS = Adjusted mean square.

میزان پارامترها در سطوح مختلف در جدول (۴) گزارش گردیده است.

در این طراحی  $\alpha = ۰/۵$  در نظر گرفته شده است تا طراحی در داخل مدل با دقت بیش تری صورت گیرد و آزمایشات با ۲ متغیر، ۱۳ مرحله آزمایش و ۵ سطح انجام گردیده است. لذا

#### جدول ۴ - سطوح متغیرهای مستقل پارامترهای آزمایش طراحی شده

Table 4- Parameters Independent variables of the experiment

سطوح					متغیرهای مستقل
+۱	+۰/۵	۰	-۰/۵	-۱	TiO <sub>2</sub> (gr/l)
۰/۳	۰/۲۵	۰/۲	۰/۱۵	۰/۱	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mmol/l)
۲	۱/۶۲۵	۱/۲۵	۰/۸۷۵	۰/۵	

$$R = a_0 + ax_1 + ax_2 + ax_1x_2 + ax_1^2 + ax_2^2 \quad (۱)$$

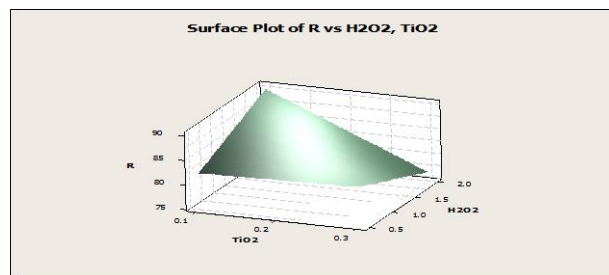
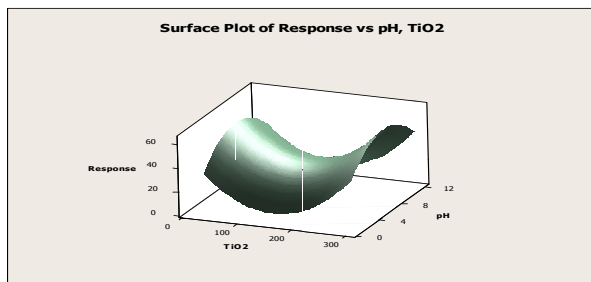
$$R = ۸۷/۳۱۳ - ۱۳۸/۳۴۲ + ۱۸/۳۲۰ - ۴۶/۶۶۷ \quad (۲)$$

در این معادله X<sub>1</sub> نماد TiO<sub>2</sub> و X<sub>2</sub> نماد H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> می باشد.

مطابق جدول ۳،  $R^2 = ۰/۷۷/۴۱$  می باشد که این انجام درست

مدل را بر مبنای پیش بینی و مشاهدات نشان می دهد.

معادله مربوط به طراحی آزمایش در ذیل آمده است:



نمودار ۳ - نمودارهای پاسخ سطحی تأثیر پارامترهای TiO<sub>2</sub> و pH و H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> بر راندمان حذف فنل و تعیین میزان بهینه پارامترها

Diagram 3. Surface Plots for the effects of TiO<sub>2</sub>, pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on The removal efficiency of phenol and determine the optimal amount of parameters.

#### بحث و نتیجه گیری

باشد با استفاده از طراحی آزمایش سطح پاسخ که روشی هدفمند برای تعیین میزان بهینه ی پارامترهای مؤثر بر فرایندهای فوتوکاتالیستی بدون اتلاف زمان و انرژی می باشد و همچنین به منظور افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی تیتانیوم دی اکسید در تخریب آلاینده - ها، از طریق تلفیق آن با جاذب

از آنجایی که در این پژوهش هدف، دست یابی به راندمان قابل قبولی جهت حذف غلظت های بالای فنل از آب می باشد تا بتوان نتایج حاصل را در محیط واقعی تعمیم داد، سعی شد تا با استفاده از روش فوتوکاتالیستی ناهمگن که نسبت به سایر فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته سازگار با محیط زیست می -

پراکسید ۹۷/۲٪ می باشد این درحالیست که در پژوهش حاضر جهت دست یابی به شرایط بهینه حذف فنل، ابتدا نانوکاتالیست  $\text{TiO}_2$  به همراه هیدروژن پراکسید با استفاده از روش پاسخ سطحی مورد ارزیابی قرار گرفت و همانطور که قبلا نیز ذکر شد مقادیر بهینه مورد نظر از لحاظ اقتصادی که استفاده کم تر از کاتالیست می باشد، برای حذف  $100 \text{ mg/l}$  فنل در مدت زمان ۴۲۰ دقیقه حاصل شد و سپس از نتایج حاضر جهت حذف همین مقدار فنل از محلول آبی و با استفاده از نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  به مقدار  $0.3 \text{ g/l}$  (معادل سازی شده بر اساس  $\text{TiO}_2=0.1 \text{ g/l}$ ) و بدون استفاده از هیدروژن پراکسید، راندمان ۹۶٪ حاصل شد. همانطور که در این بخش نیز اشاره شد، مواد مزومتخلخل پریودیک مانند  $\text{SiO}_2$ ، به دلیل ناحیه سطحی وسیع و دارا بودن حجم بالای روزه، پشتیبان خوبی برای تیتانیوم دی اکسید می باشند و به همین ترتیب برای کسب راندمان قابل توجه برای حذف آلاینده های آلی نظیر فنل نیازی به استفاده از کاتالیزورهایی نظیر هیدروژن پراکسید جهت سرعت بخشیدن به واکنش نمی باشد که این مسأله از لحاظ اقتصادی نیز قابل توجه است (۱۷). همچنین احمدی و یزدی در سال ۱۳۹۳، با بررسی اثر فوتوکاتالیستی نانوفوتوکاتالیزور  $\text{Ti/SBA-15}$  بر تخریب رنگ رد فنول با استفاده از سه محلول (محلول شماره یک حاوی کاتالیست  $\text{Ti/SBA-15}$  و نور UV؛ محلول شماره دو حاوی کاتالیست  $\text{Ti/SBA-15}$  و محلول شماره سه حاوی تابش نور UV بدون حضور کاتالیست) گزارش کردند که محلول شماره یک که شامل کاتالیست  $\text{Ti/SBA-15}$  و نور UV بود بیش ترین تأثیر در حذف رنگ رد فنول را داشت. نتایج پژوهش آن ها نشان دهنده مزیت های ترکیب نانو ساختار  $\text{Ti/SBA-15}$  نسبت به دیگر ترکیبات دارای ساختار نانویی و یا غیر نانویی مرسوم، به منظور بهره گیری در تخریب و حذف آلاینده های آلی و رنگی درون آب می باشد (۱۸). همچنین داس و همکاران در سال ۲۰۱۳، با استفاده از نانوکامپوزیت تیتانیوم-زیرکونیوم جهت کاهش فوتوکاتالیستی فنل اظهار داشتند که کاهش فنل با استفاده از نانوکامپوزیت و در شرایط اسیدی، بیشتر از تیتانیوم خالص

$\text{SBA-15}$  که جاذب بسیار مؤثری در مقایسه با سایر جاذب ها بود، نانوکامپوزیت  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  را تهیه کرده که سطح ویژه ی بالا، پایداری بالا و ویژگی های دیگر داشته، لذا به این ترتیب به هدف مربوطه و کسب راندمان ۹۶٪ در حذف فنل دست یافتیم. همچنین، فوتوکاتالیزورهای با بیس  $\text{TiO}_2$  دارای ناحیه ی سطحی ویژه ی وسیع و تخلخل هستند که باعث جذب سطحی آلاینده های آبی می شوند، می بایست در راستای ارتقای AOP در کاربردهای عملی، ساخته شوند. یکی از استراتژی های رایج، اعمال  $\text{TiO}_2$  در مواد پشتیبان مزومتخلخل پریودیک مانند  $\text{SiO}_2$  می باشد. این مواد دارای ناحیه ی سطحی وسیع، اندازه ی روزه ی قابل تنظیم و حجم بالایی از روزه هستند که انتشار  $\text{TiO}_2$  و جذب سطحی مولکول های آلاینده را سهولت می بخشد. در سال های اخیر  $\text{TiO}_2$  با مواد سیلیکایی مزومتخلخل مرتبه ی بالا مانند  $\text{SBA-15}$ ،  $\text{MCM-41}$  و  $\text{MCM-48}$  همراه شده اند. این پشتیبان های سیلیکایی مزومتخلخل که پریودیک هستند ناحیه ی سطحی وسیعی دارند، رنج مرتبه ی آرایه مزو روزه-های آن ها بالاست و این روزه ها طوری طراحی شده اند که به صورت پایداری از گونه های  $\text{TiO}_2$  ساکن شونده پشتیبانی نمایند. علاوه بر این، ناحیه ی سطحی وسیع  $\text{SiO}_2$  مزومتخلخل باعث شده گونه های  $\text{TiO}_2$  کاملا منتشر شوند. با توجه به مزایای ذکر شده، مواد مزومتخلخل پریودیک حاوی  $\text{TiO}_2$  در مقایسه با  $\text{TiO}_2$  پشتیبانی نشده راندمان بالایی در تخریب فوتوکاتالیزوری ضایعات آبی دارد. در جدول ۵، فرایندهای فوتوکاتالیستی مختلف انجام شده در تحقیقات گوناگون با پژوهش حاضر مقایسه شده است، لذا می توان به کارایی خوب این تحقیق با استفاده از فرایند هتروژن فوتوکاتالیست که نسبت به سایر روش های اکسیداسیون پیشرفته سازگار با محیط زیست می باشد، حرکت هدفمند با طراحی آزمایش سطح پاسخ، در نظر گرفتن شرایط اقتصادی با استفاده ی کمتر کاتالیست، پی برد. به عنوان نمونه در تحقیق بانگ و همکاران، راندمان حذف  $100 \text{ mg/l}$  فنل در مدت زمان ۱۲۰ دقیقه با حضور  $\text{TiO}_2/\text{SBA-15}$  ۸۲٪/۷۰ و با استفاده از هیدروژن

و خواهیم آلودگی بیش تری را دفع نماییم باید شرایط سخت- تری برای عملیات در نظر بگیریم. از این منظر، عملکرد فرآیند به واسطه ی ترکیب فرآیند های گوناگون قابل ارتقاء است. در نهایت با توجه به محدودیت های دست یابی به تخلیه که در قوانین محیط زیستی ملی و بین المللی وجود دارد و همچنین هزینه های منطقی، در مورد روش های عملیات تصمیم گیری می شود. این مسأله به نوع جریان مایع زائد بستگی دارد که شامل مواردی مانند مواد تشکیل دهنده، غلظت، زیست تخریب پذیری و سمیت می شود (۲۱، ۲۲).

می باشد (۱۹). نیک خصلت و همکاران نیز در سال ۲۰۱۳، با بررسی امکان تخریب فوتوکاتالیستی فنل بوسیله دی اکسید تیتانیوم پوشیده شده بر روی لوله های شیشه ای موفق به حذف ۵۰ درصدی فنل با غلظت اولیه ۳۰ mg/l در  $\text{pH}=3$  به مدت ۳۰۰ دقیقه شدند که این میزان با توجه به غلظت اولیه فنل، راندمان پایینی در مقایسه با نتایج حاصل شده در پژوهش حاضر می باشد (۲۰). به طور کل، بازده AOP ها در مدیریت مقدار مشخصی سیال خروجی، شدیداً تابع دو مورد است که عبارت اند از: الف) ترکیب و غلظت جریان مورد نظر ب) هدف انجام عملیات. در حقیقت هر چقدر میزان آلودگی بیش تر باشد

#### جدول ۵- مقایسه ی فرایندهای فوتوکاتالیستی انجام شده در تحقیقات مختلف

Table 5. Comparison of photocatalytic processes carried out in different researches

رفرنس	راندمان (درصد)	زمان تماس UV (دقیقه)	مقدار فوتوکاتالیست (g/l)	غلظت اولیه (ppm)	نوع فوتوکاتالیست
(۲۳)	۷۶	۷۲۰	۰/۰۰۸۱۶	۱۰۰	TiO <sub>2</sub>
(۲۳)	۴۰	۱۱۴۰	۱/۵	۹۴	P25
(۲۳)	۶۵	۱۸۰	۳/۰۳	۱۸/۸	TiO <sub>2</sub> (آناناز)
(۲۳)	(N,C-TiO <sub>2</sub> /Vis)=۶۹ (N,C-TiO <sub>2</sub> /UV)=۳۳ (N,C-TiO <sub>2</sub> /UV-Vis)=۸۲ (P25/Vis)=۲۶ (P25/UV)=۷۶	۳۰۰	۶/۰۸	۹۴	N,C-TiO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub> P25
(۲۳)	۱۰۰	۵۰ (نور خورشید)	۰/۴	۱۹/۷۴	N-TiO <sub>2</sub>
رفرنس	راندمان (درصد)	زمان تماس UV (دقیقه)	مقدار فوتوکاتالیست (g/l)	غلظت اولیه (ppm)	نوع فوتوکاتالیست
(۲۳)	(Fe-PET-TiO <sub>2</sub> )=۱۰۰ (Fe-C-TiO <sub>2</sub> )=۱۰۰ (Fe-TiO <sub>2</sub> )=۵	۱۸۰	۰/۲	۱۹/۷۴	Fe-TiO <sub>2</sub> Fe-C-TiO <sub>2</sub> Fe-PET-TiO <sub>2</sub> (با استفاده از H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )
(۲۳)	TiO <sub>2</sub> =۴۵ Fe-TiO <sub>2</sub> =۶۰ Fe-C-TiO <sub>2</sub> =۲۵	۳۰۰	۰/۲	۱۹/۷۴	Fe-TiO <sub>2</sub> Fe-C-TiO <sub>2</sub>
(۲۳)	(W-TiO <sub>2</sub> /Vis)=۶۱	۶۰	۵	۹۴	W-TiO <sub>2</sub>
پژوهش حاضر	۹۶	۴۲۰	TiO <sub>2</sub> /SBA-15=۰/۳ مقدار نانو کامپوزیت معادل ۰/۱ گرم می باشد.	۱۰۰	TiO <sub>2</sub> /SBA-15

8. Franch, M.I., Ayllón, J.A., Domènech, X. 2004. Fe(III) photocatalyzed degradation of low chain carboxylic acids implications of the iron salt, *Applied Catalysis B: Environmental* 50, 89-99.
9. Rasalingam Shivatharsiny, Peng Rui, and Koodali Ranjit T. 2014. Removal of Hazardous Pollutants from Wastewaters: Applications of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Mixed Oxide Materials, *Journal of Nanomaterials*, Volume 2014, Article ID 617405, 42 pages.
10. Pooretedal. Hmidreza, Keshavarz. Mohammad Hossein, 1391, Photocatalytic degradation of chemical pollutants, Malek Ashtar university publication. (In Persian)
11. Shokoohiyan. Mohammad, Sargolzayi. Javad, 1387, Oxidation of optical catalyst using TiO<sub>2</sub> to treat water contaminated by organic matter, *Journal of Water & Wastewater*. (In Persian)
12. Das Lipika, Dutta Monal, Kumar Basu Jayanta. 2013. Photocatalytic degradation of phenol from industrial effluent using titania-zirconia nanocomposite catalyst, *International Journal of Environmental Sciences* Volume 4, No. 3.
13. van Grieken R., Iglesias J., Morales V. and Garcia R.A. 2010. Synthesis and characterization of SBA-15 materials functionalized with olefinic groups and subsequent modification through oxidation procedures, *Microporous and Mesoporous Materials* 131, 321-330.
14. Mazinani Babak, Beitollahi Ali, Masrom Abdul Kadir, Yahya Noorhana, Choong Thomas S.Y., Mohd Ibrahim Suhaina, Javadpour

## Reference

1. Owa.F.W. 2014. Water pollution: sources, effects, control and management, *International Letters of Natural Sciences* Vol. 8, pp 1-6.
2. Erfan manesh. Majid , Afuni. Majid. 1390. Environmental Pollution “water, soil, air”, Arkan danesh publication, 7<sup>th</sup> edition. (In Persian)
3. Darayi. Hasti, Kamali. Hossein. 1392. Zero Fe Nano particles Synthesis & Evaluation of their performance in removal of Phenol & 2-chlorophenol from aqueous, *Journal of Behdasht dar Arseh, Shahid Beheshti University, School of Public Health & Safety, Series 1, Number 3*. (In Persian)
4. Public Health Statement, phenol. 2008. Division of Toxicology and Environmental Medicine, Department of Health and Human Services, Public Health Service, Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
5. Saeidi. Mohsen, Pajoohesh far. Seyyed Pezhvak. 1386. Evaluation of Phenol Adsorption from Contaminated Water by Activated Carbon and Almond and Walnut Carbon, *Journal of Environmental Science and Technology*, 10<sup>th</sup> series, Number 4. (In Persian)
6. Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta R. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis Today* 53, 51-59.
7. Hussain M., Ceccarelli R., Marchisio D.L., Fino D., Russo N., Geobaldo F. 2010. Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO<sub>2</sub> Nanoparticles, *Chemical Engineering Journal* 157, 45-51.

- nanocomposite catalyst, International Journal of Environmental Sciences Volume 4, No 3.
20. Nickheslat Ali, Amin Mohammad Mehdi, Izanloo Hassan, Fatehizadeh Ali, Mousavi Seyed Mohammad. 2013. Phenol Photocatalytic Degradation by Advanced Oxidation Process under Ultraviolet Radiation Using Titanium Dioxide, Journal of Environmental and Public Health, Article ID 815310.
  21. Comminellis Christos, Kapalka Agnieszka, Malato Sixto, Parsons Simon A, Poullos Ioannis and Mantzavinos Dionissios. 2008. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, J Chem Technol Biotechnol 83:769 – 776.
  22. Malato, S., Blanco, J. A. , Vidal, A., Diego, A. O. , Maldonado, M. I. , Aceres, J. C. and Gernjak, W. 2003. Applied studies in solar photocatalytic detoxification: an overview, Sol. Energy 75, 329.
  23. Grabowska Ewelina, Reszczynska Joanna, Zaleska Adriana. 2012. Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO<sub>2</sub>: A review, Water research 46, 5453-5471.
  - Jafar. 2012. Characterization and evaluation of the photocatalytic properties of wormhole-like mesoporous silica incorporating TiO<sub>2</sub>, prepared using different hydrothermal and calcination temperatures, Research on Chemical Intermediates , October 2012, Volume 38, Issue 8, pp 1733-1742.
  15. Umar Muhammad and Abdul Aziz Hamidi. 2013. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants in Water, licensee InTech, Chapter 8.
  16. Yu C. B., Wei C., Lv J., Liu H. X., Meng L. T. 2012. Preparation and thermal properties of mesoporous silica/phenolic resin nanocomposites via in situ polymerization, express Polymer Letters Vol. 6, No. 10, 783–793.
  17. Yang Lili, Jiang Zeyu, Lai Sufeng, Jiang Chongwen, Zhong Hong. 2014. Synthesis of Titanium Containing SBA-15 and Its Application for Photocatalytic Degradation of Phenol, International Journal of Chemical Engineering, Volume 2014 (2014), Article ID 691562.
  18. Ahmadi. Ebrahim, Yazdi. Sousan, 1393, Producing Ti/SBA-15 Nanophotocatalyst for destructing water toxic pollutants, Journal of New technology in environmental engineering & Renewable Resources, First year, Number 2, Autumn 1393. (In Persian)
  19. Das Lipika, Dutta Monal, Kumar Basu Jayanta. 2013. Photocatalytic degradation of phenol from industrial effluent using titania-zirconia