

مروری بر کاربرد فوتوکاتالیست TiO_2 و ZnO بر پایه زئولیت به منظور حذف رنگ و آنتی بیوتیک از آب

سمیرا فلاح دوست¹، احمد دادوند کوهی*¹، ندا گیلانی¹

¹ گروه مهندسی شیمی، دانشکده فنی، دانشگاه گیلان، رشت، ایران

Email: dadvand@guilan.ac.ir

چکیده

در میان روش‌های اکسیداسیون پیشرفته مورد استفاده، فناوری اکسیداسیون فوتوکاتالیستی به عنوان روش کاربردی سازگار با محیط زیست می‌تواند بدون ایجاد آلودگی ثانویه و با بازدهی بالا، آلاینده‌های آلی همانند مواد رنگ‌زا و آنتی بیوتیک‌ها را به مواد غیرآلی اکسید کند. به دلیل مشکلات ناشی از جداسازی فوتوکاتالیست‌ها از محیط، استفاده از جاذب‌هایی نظیر زئولیت، سنگ متخلخل، شیشه، فایبرگلاس، رس و محصولات جانبی صنایع مختلف به عنوان پایه‌ای برای نانوذرات فوتوکاتالیستی استفاده می‌شود. در این مقاله حذف دو آلاینده فوق الذکر توسط دو فوتوکاتالیست دی اکسید تیتانیوم (TiO_2) و اکسید روی (ZnO) نشانده شده روی پایه زئولیت به دلیل سازگاری با محیط زیست و هزینه کم مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. میزان جذب و تخریب برخی از انواع رنگ‌ها و آنتی بیوتیک‌ها توسط فوتوکاتالیست TiO_2 و ZnO بر پایه زئولیت‌های طبیعی و مصنوعی بررسی شد. همچنین تاثیر زمان تخریب، غلظت اولیه آلاینده، pH، نوع تابش و شکاف انرژی روی میزان تخریب مورد مقایسه قرار گرفت. یافته‌ها نشان داد که استفاده از زئولیت‌ها با توجه به مساحت سطح بالا و خاصیت جذبی می‌توانند منجر به افزایش کارایی اکسیدهای فلزی و در نتیجه تخریب مواد آلی مذکور به طور متوسط 95٪ در چرخه‌های متوالی استفاده شوند. به منظور ارائه عملکرد پایدارتر و بهتر در تخریب آلاینده‌های آلی در مقیاس صنعتی، تحقیقات بیشتری باید با توجه به غلبه بر نقاط ضعف استفاده از فوتوکاتالیست‌های بر پایه زئولیت، انجام شود.

واژگان کلیدی: فوتوکاتالیست، TiO_2 ، ZnO ، زئولیت، رنگ‌زا

مقدمه

طی دهه‌های گذشته، خشکسالی و کمبود آب به یکی از مهمترین نگرانی‌های دولت‌ها، سازمان‌ها، سیاست‌گذاران، استفاده‌کنندگان از آب و مدیران آب در بسیاری از نقاط جهان تبدیل شده‌است [1]. کمبود منابع آب باعث شده‌است تا کشورهای مختلف به فکر استفاده مجدد از فاضلاب شهری و صنعتی شوند [2]. رنگ‌ها و آنتی بیوتیک‌ها، دو آلاینده خطرناک محلول در آب هستند که به دلیل سمی بودن، دوام و تجزیه بیولوژیکی کند، حذف این مواد از محیط‌های آبی بسیار ضروری و مهم است. به ویژه آنهایی که می‌توانند به داخل خاک، گیاهان و در نهایت زنجیره غذایی نفوذ کنند [3]. رنگ‌ها یک گروه اصلی از ترکیبات آلی مصنوعی هستند که توسط بسیاری از صنایع از جمله پلاستیک، کاغذ، مواد غذایی، چرم‌سازی، داروسازی، لوازم آرایشی و صنایع نساجی به داخل آب آزاد می‌شوند. رنگ منعکس کننده نور خورشید است، بنابراین مانع فتوسنتز گیاهان می‌شود و در گونه‌های آبی تداخل ایجاد می‌کند. این آلاینده‌های آلی همچنین ممکن است باعث تحریک پوست، اختلال خون، آسیب کبدی و کلیوی و همچنین مسمومیت سیستم عصبی در انسان و حیوانات شوند [4]. در این بین حضور حلقه‌های آروماتیک در ساختار رنگ‌ها باعث سمی بودن این رنگ‌ها شده و آنها را از لحاظ زیستی غیرقابل تجزیه می‌کند. رنگ‌ها عموماً در آب محلولند و از پایداری شیمیایی بالا و قابلیت تجزیه‌پذیری پایینی برخوردارند، بنابراین تمرکز روی از بین بردن این مواد از محلول‌های آبی بسیار ضروری و مهم است [5]. خصوصیات کاربرد و سمی بودن برخی از انواع رنگ‌های محلول در محیط آبی در جدول 1 نشان داده شده‌است.

یکی دیگر از آلاینده‌های محیط‌های آبی آنتی بیوتیک‌ها هستند که به دلیل سمی بودن، دوام و تجزیه بیولوژیکی کند در محیط‌های آبی، برای انسان و دام می‌تواند عفونت‌های مختلف باکتریایی را به وجود آورد [6]. قرار گرفتن در معرض

بقایای آنتی‌بیوتیک و محصولات تبدیل شده آنها می‌تواند اثرات سوئی از جمله مسمومیت حاد و مزمن و مقاومت آنتی بیوتیکی ایجاد کند. این مقاومت می‌تواند از طریق فرایندهای پیچیده انتقال بیوشیمیایی به انسان منتقل شود [7]. از این رو، حذف یا تخریب آلاینده‌های دارویی یک موضوع مهم تحقیقاتی است. به عنوان مثال دیفن هیدرامین (DPH) از طریق فاضلاب‌های دارویی و شهری وارد چرخه آب می‌شود و به دلیل جذب زیاد در آب‌های سطحی و زیرزمینی به منابع آب آشامیدنی راه پیدا می‌کند. از طرف دیگر، تجزیه‌پذیری پایین DPH باعث می‌شود که این دارو در محیطی با نیمه عمر 1000 روزه بسیار پایدار باشد [8].

روش‌های مختلف تصفیه آب برای حذف مواد آلاینده آلی مقاوم از جریان آب از جمله جذب، جداسازی غشا و انعقاد استفاده شده‌است. با این حال این فرایندها فقط آلاینده‌های آلی را از آب به فاز جامد انتقال داده و یا آلاینده‌ها را متمرکز می‌کنند. بنابراین هزینه‌های اضافی و فرآیندهایی برای تصفیه آلاینده‌های ثانویه و بازسازی جاذب‌ها لازم است. اکسیداسیون شیمیایی قادر به معدنی سازی کلیه مواد آلی نیست و فقط از نظر اقتصادی برای حذف آلاینده‌ها در غلظت‌های بالا مناسب است. برای تصفیه بیولوژیکی، ایرادات اصلی عبارتند از: سرعت واکنش آهسته، دفع لجن و نیاز به کنترل دقیق pH و دمای مناسب. به همین دلیل، فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته (AOPs) برای از بین بردن آلاینده‌های آلی مقاوم، به ویژه برای آنهایی که دارای تجزیه بیولوژیکی کم هستند (مانند مواد رنگ‌زا و آنتی بیوتیک‌ها)، پیشنهاد شده‌است [9].

فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته اولین بار توسط Glaze و همکاران در سال 1987 ارائه شد و فرآیندی است که شامل تولید درجا اکسیدان‌های شیمیایی بسیار قوی همانند رادیکال هیدروکسیل با کمک ازن (O₃)، پراکسید هیدروژن (H₂O₂)، فنتون، الکتروفنتون، نور ماورا بنفش یا کاتالیز است. رادیکال‌های هیدروکسیل تولید شد اکسیدکننده‌های قوی هستند که قادر به تخریب ترکیبات آلی هستند. در مواردی

و اکسید کننده مانند هیدروکسیل استفاده می‌شود. در جدول 2 مقایسه‌ای بین روش‌های مختلف اکسیداسیون پیشرفته آورده شده است [9,10].

فرآیند فوتوکاتالیست

مواد رنگ‌زا و آنتی بیوتیک‌ها به طور گسترده‌ای توسط تکنیک‌های مختلف مانند جذب فیزیکی، روش‌های بیولوژیکی، اکسیداسیون فنتون و فرایندهای الکتروشیمیایی و فوتوکاتالیست مورد تصفیه قرار گرفته‌است که در میان این روش‌ها، اکسیداسیون فوتوکاتالیستی به دلیل توانایی عملکرد در شرایط محیط، کارایی بالا، مقرون به صرفه بودن و سازگاری با محیط زیست، به عنوان یک روش مناسب معرفی شده است [11,12]. در سال‌های اخیر، فناوری فوتوکاتالیستی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌است زیرا از نظر سازگاری با محیط زیست، کم هزینه است و از ویژگی‌های کارآمدی برای حذف و تخریب آلاینده‌ها در محیط آبی برخوردار است. فرآیند فوتوکاتالیستی برای حذف دامنه وسیعی از آلاینده‌ها مانند رنگ‌ها، فنل‌ها، سورفکتانت‌ها، آلکان‌ها، آلکن‌ها، هیدروکربن‌های آروماتیک، داروها و آفت کش‌ها به کار رفته است که تحت این فرآیند ترکیبات آلی به مواد معدنی تبدیل شده می‌شود [14]. اکسیداسیون فوتوکاتالیستی از سال 1980 به عنوان یک روش موثر برای تصفیه آب سمی و آلوده پیشنهاد شده است [15]. با این وجود، مصرف انرژی این فرآیند به دلیل استفاده از لامپ‌های UV به عنوان یک تأمین کننده فوتون قابل توجه است. با این حال، با اصلاح ساختار فوتوکاتالیست‌ها تابش خورشیدی به عنوان یک منبع انرژی تجدیدپذیر و قابل دسترسی می‌تواند برای این فرآیند مورد استفاده قرار گیرد [16].

که تخریب کامل مولکولی صورت گیرد، این فرآیند منجر به تولید آب و دی اکسیدکربن و مواد غیرآلی می‌شود. این فرآیندها مزایای متعددی از جمله: 1- سرعت تخریب سریع، 2- معدنی سازی ترکیبات آلی و تبدیل آنها به محصولات بی‌خطر، 3- توانایی کار در دما و فشار محیط و 5- کاهش سمی بودن ترکیبات آلی را دارند. از جمله محدودیت‌های فرآیندهای اکسیداسیون پیشرفته می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: 1- هزینه بالا مواد شیمیایی و برق مصرفی، 2- سرعت واکنش تخریب/ اکسیداسیون به میزان تولید رادیکال هیدروکسیل و بازیابی یون‌ها بستگی دارد. 3- سمی بودن مواد واسطه‌ای تولیدی باید حتماً مورد توجه قرار گیرد.

فرایندهای کاتالیستی می‌توانند به دو دسته همگن و ناهمگن تقسیم بندی شوند. در فرآیندهای همگن که به نام فنتون و شبه فنتون شناخته می‌شوند (اوایل قرن 19 میلادی) از کاتالیست Fe^{2+}/Fe^{3+} به همراه هیدروژن پراکسید استفاده می‌شود. اگرچه به منظور افزایش کارایی فرآیند اغلب از نور ماورا بنفش و یا نور خورشید در کنار کاتالیست‌های نامبرده استفاده می‌شود (فرآیند فوتو-فنتون). یکی از مزایای فوتوکاتالیستی همگن نسبت به نوع ناهمگن، امکان استفاده از نور در بازه گسترده‌تری از طول موج است ($\lambda < 580nm$). به عبارتی دیگر در فرآیند فنتون می‌توان از نور خورشید به عنوان منبع نور استفاده کرد. علاوه بر این در این فرآیند میزان تماس بین ماده آلاینده و عنصر اکسنده بیشتر می‌باشد. از معایب این روش محدود بودن این واکنش به pH در محدوده 3-5 است و تولید لجن آهن در پایان فرآیند است که باید از سیستم جدا شود. در مقابل در فرآیندهای فوتوکاتالیستی ناهمگن از اکسیدهای نیمه رسانا به عنوان فوتوکاتالیست استفاده می‌شود. فرآیند فوتوکاتالیستی به فرآیندی اطلاق می‌شود که در طی آن ماده آلاینده آلی در حضور یک کاتالیست نیمه هادی، منبع نور و عامل اکسنده (مانند اکسیژن یا هوا) تخریب می‌شود. در واقع در این فرآیند از نور به منظور فعال کردن کاتالیست جهت تولید رادیکال‌های فعال

جدول 1- خصوصیات خاص، کاربرد و سمی بودن برخی از انواع رنگ‌های محلول در محیط آبی [11]

رنگ ها	ویژگی ها	کاربردها	سمیت	مثال
اسیدی	محلول در آب	نایلون، پشم، ابریشم، کاغذ، چرم، چاپ جوهر	سرطان زا	اسید قرمز 183، اسید نارنجی 10، اسید نارنجی 12، اسید نارنجی 8، اسید قرمز 73، اسید قرمز 18، اسید سبز 27، متیل نارنجی، amido black 10B
کاتیونی	محلول در آب و آزاد کننده کاتیون‌های رنگی	کاغذ، PAN، نایلون، پلی استرها	سرطان زا	MB, janus green, basic green 5, basic violet 10, rhodamine 6G
Vat	حلال با نمک‌های قلیایی	الیاف سلولزی		Vat blue 4, vat green 11, vat orange 15, vat orange 28 vat yellow 2 ,
پراکنده	محلول در آب، غیر یونی	پلی استر، نایلون، سلولز، استات سلولز، الیاف اکریلیک	آلرژیک (پوست)، سرطان زا	Disperse orange 3, disperse red, disperse red disperse yellow 1 ,
مستقیم	محلول در آب، آنیونی ،	سلولز، کاغذ، چرم	سرطان مثانه	direct red 23, direct orange 39, direct blue 86
واکنشی	مقاومت در برابر شستشو به دلیل پیوند کووالانسی آن با فیبر ، ایجاد رنگ‌های روشن تر در مقایسه با رنگ‌های مستقیم	پنبه، پشم، نایلون، چاپ جوهر افشان منسوجات	آلرژیک، ورم ملتحمه ، آسم	Reactive black 5, reactive green 19, reactive blue 4, reactive red 195, reactive red 198, reactive blue 19, reactive red 120

- 2- انجام فرآیند در دما و فشار محیط
- 3- عدم استفاده و نیاز به ترکیبات فلزی و اکسنددهای شیمیایی خطرناک متداول
- 4- توانایی تخریب کامل مواد آلی و تبدیل آنها به آب، دی اکسید کربن و مواد معدنی بی خطر
- 5- هزینه پایین تولید و پایداری شیمیایی بالا
- 6- سطح تماس بالا و راحتی در استفاده

اما استفاده از TiO_2 به همراه نور خورشید به دلیل داشتن شکاف انرژی بزرگ و کارایی کوانتومی پایین محدود شده است. به گونه‌ای که TiO_2 فقط 3٪ از نور خورشید را جذب می‌کند. (3) اگرچه تلاش‌های زیادی همانند داپینگ، تشکیل نانوکامپوزیت‌ها، اصلاح سطح، رسوب فلزات نجیب و

فوتوکاتالیست‌های بسیار زیادی به منظور حذف مواد آلاینده مقاوم زیستی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. شکاف انرژی (شکاف باند) پارامتر بسیار مهمی در مقدار جذب فوتون (نور رسیده به نیمه رسانا) و در نتیجه الکترون- حفره تولیدی از این مواد است. به عنوان مثال TiO_2 (3/2 eV), ZnO (2/5 eV), CuO (1/2-2 eV), SnO_2 (3/1-3/9 eV), CdS (2/4 eV), WO_3 (2/8 eV), ZnS (3/6 eV), Fe_3O_4 از مهمترین نیمه رساناهای مورد استفاده به عنوان فوتوکاتالیست در زمینه تصفیه آب هستند. در این میان فوتوکاتالیست‌های نام برده TiO_2 به دلیل مزایای زیر بیشترین استفاده را تاکنون داشته است:

- 1- بازدهی بالا در تخریب بسیاری از مواد آلی موجود در هوا و آب

غیر نجیب به منظور افزایش کارایی TiO_2 در منطقه نور مریی
 انجام شده است (1).
 همچنین از دیگر معایب این نیمه رسانا می‌توان به تولید لجن
 فوتوکاتالیست و هزینه بالای جداسازی فوتوکاتالیست در پایان
 فرآیند اشاره کرد.

جدول 2- مقایسه انواع روش‌های اکسیداسیون پیشرفته جهت تصفیه آب

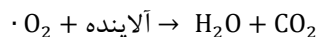
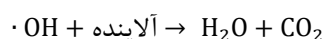
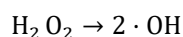
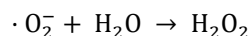
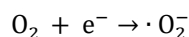
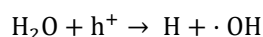
روش	مزایا	معایب
فنتون و شبه فنتون	1- یک عملیات ساده و انعطاف پذیر که امکان اجرای آسان آن در مراکز تصفیه وجود دارد. 2- آسان برای استفاده و مواد شیمیایی ارزان قیمت، 3- عدم نیاز به انرژی ورودی	1- هزینه‌های بالا و خطرات ناشی از ذخیره‌سازی و حمل و نقل H_2O_2 ، 2- نیاز به مقادیر مهم مواد شیمیایی برای اسیدی کردن پس‌آب‌ها در pH 2-4 قبل از عملیات تصفیه، 3- تجمع لجن آهن که باید در انتهای فرآیند خارج شود. 4- عدم امکان کانی‌سازی کلی به دلیل تشکیل کمپلکس‌های اسید کربوکسیلیک (Fe (III)، که نمی‌توانند بطور کامل توسط رادیکال هیدروکسیل از بین بروند.
ازن H_2O_2+	1- کم هزینه، غیر سمی، 2- کنترل آسان فرآیند و 3- فعالیت ضد باکتریایی بالا	1- حلالیت پایین ازن در آب، 2- میزان مصرف انرژی بالا، 3- حساسیت فرآیند به عوامل مختلفی از جمله pH، دما، نوع ریزآلاینده‌ها و 4- بروز واکنش‌های جانبی که باعث مصرف رادیکال‌های OH نیز می‌شوند
فوتوکاتالیست	کم هزینه، غیر سمی، تولید راحت، سرعت و قدر تخریب بالا، برای طیف وسیعی از مواد آلاینده قابل استفاده است.	نیاز به انرژی بالا برای تولید تولید نور، هزینه بالا برای جداسازی فوتوکاتالیست از محیط آبی، وابستگی بالای میزان تخریب به شکاف انرژی، نرخ بازترکیب بالای الکترون-حفره های تولیدی، وابستگی به pH محیط
اولتراسونیک	سرعت و قدرت تخریب بالا، امکان استفاده برای طیف گسترده ای از مواد آلاینده	هزینه بالای انرژی و وسایل مورد نیاز برای صنعتی کردن فرآیند
الکتروفنتون	عدم نیاز به ذخیره هیدروژن پراکسید در مقایسه با روش فنتون، تولید لجن کمتر در مقایسه با روش فنتون	هزینه بالا، محدودیت استفاده در محیط‌های اسیدی در محدوده pH=3

تمایل به تجمع نانوذرات که منجر به کاهش سطح تماس موثر می‌شود، 6- در محیط اسیدی و بازی حل می‌شود. ترکیب مجدد الکترون - حفره به اسم خوردگی فوتوکاتالیست نیز شناخته می‌شود و منجر به از بین رفتن توانایی واکنش اکسایش-کاهش فوتوکاتالیست با تبدیل آن به فوتون (انرژی گرمایی) می‌شود. نوار هدایت فوتوکاتالیست برای انتقال الکترون به گیرنده باید در مقایسه با پتانسیل گیرنده در پتانسیل مثبت باشد و به طور مشابه، سطح پتانسیل نوار ظرفیت برای پذیرش الکترون باید منفی تر از اهدا کننده

فوتوکاتالیست ZnO کم هزینه، غیر سمی بوده و در مقایسه با TiO_2 اگرچه دارای شکاف انرژی یکسانی می‌باشند ولی طیف بیشتری از نور خورشید را جذب می‌کند. دارای خاصیت ضد رسوب (Antifouling) و ضدباکتریایی است. (1). از طرف دیگر از معایب ZnO می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: 1- بازدهی پایین تبدیل فوتون به الکترون، 2- نرخ بازترکیبی بالای الکترون-حفره تولیدی که منجر به خوردگی نوری می‌شود (Photo-corrosion)، 3- ظرفیت جذب سطحی پایین، 4- جداسازی از محیط به سختی انجام می‌شود و 5-

فوتوکاتالیست $h\nu + e_{cb}^- + h_{vb}^+$

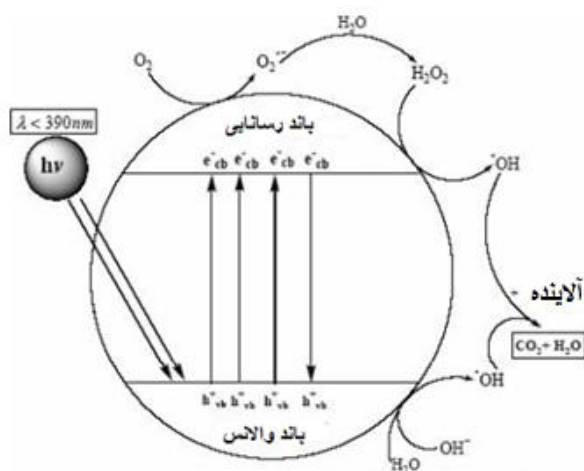
حامل‌های نوری تولید شده از حفره باند ظرفیت (h_{vb}^+) و الکترون باند هدایت (e_{cb}^-) می‌توانند به ترتیب با آب و اکسیژن واکنش دهند و گونه‌های رادیکال‌های قدرتمند و ناپایدار مانند سوپراکسید و هیدروکسیل تولید کنند که با حمله کردن به مولکول‌های ماده آلاینده منجر به شکست پیوند و معدنی سازی آلاینده ها می‌شوند [19]. سازوکار پایه فعال‌سازی فوتوکاتالیست در شکل 1 نشان داده شده است. واکنش‌های زیر نحوه تولید رادیکال‌ها و تخریب آلاینده را در واکنش تخریب فوتوکاتالیستی نشان می‌دهد.



باشد. با توجه به این موضوع نیمه رساناهایی که دارای شکاف انرژی پایین هستند (همانند CuO و CdS) به دلیل ترکیب مجدد الکترون-حفره تولید از کارایی آنها کاسته شده و دچار خوردگی نوری می‌شوند. همچنین در برخی از نیمه رسانا همانند Fe3O4 و WO3 پتانسیل نوار هدایت پایین تر پتانسیل گیرنده است. نانوذرات Fe3O4 به راحتی تجمع کرده و سطح تماس آنها کاهش پیدا می‌کند و همچنین ناپایدار هستند [17،18].

سازوکار پایه در فرآیند فوتوکاتالیست

مولکول‌های نیمه رسانا شامل یک نوار ظرفیت اشغال شده با الکترون‌هایی با انرژی ثابت و یک نوار هدایت خالی با انرژی بالاتر هستند که به فاصله بین این دو نوار، شکاف انرژی¹ می‌گویند. در فرایند فوتوکاتالیز، هنگامی که یک نیمه رسانا در مقابل با انرژی نوری برابر یا بیشتر از شکاف انرژی آن قرار گیرد، الکترون از نوار ظرفیت آن جدا شده و حفره‌هایی با توان اکسایش بالا ایجاد می‌شود (حالت‌های انرژی الکترون و حفره (e^- / h^+) تولید می‌شود) و واکنش آن به صورت زیر است:



شکل 1- شیوه عملکردی فوتوکاتالیست [20]

¹ Band gap

متیل بنفش مورد مطالعه و بررسی قرار دادند. در این آزمایش بهترین عملکرد هر سه مورفولوژی نسبت به حذف میتیل بنفش در $\text{pH}=3$ حاصل شد، جایی که تخریب با استفاده از TNW، TNT و TNS در 35، 45 و 75 دقیقه به 100٪ رسید. با افزایش pH محلول به 5 و 7، هیچ یک از سه مورفولوژی قادر به تخریب کامل رنگ در 8 ساعت (840 دقیقه) نبودند. در این آزمایش در محلول قلیایی ($\text{pH}=8$)، فعالیت فوتوکاتالیستی سه مورفولوژی دوباره افزایش یافت و به ترتیب به 100، 99 و 88٪ برای TNS، TNT و TNW رسید [29]. شکل 2 تصاویر TEM انواع مورفولوژی نانو ساختار TiO_2 را نشان می‌دهد.

معمولاً نانولوله‌های TiO_2 از طریق روش‌های اکسیداسیون آند (آندایزاسیون)، هیدروترمال و الکتروشیمیایی ساخته می‌شوند. از بین این سه روش، روش اکسیداسیون آندی با ایجاد یک سطح خاص بزرگ‌تر، قابلیت انتقال سریع و طولانی مدت الکترون و جذب نور بالا به عنوان کارآمدترین روش برای تولید نانولوله‌های تیتانیا شناخته شده است. یکی از پارامترهای مهم ساخت که مستقیماً بر مورفولوژی نانولوله‌های TiO_2 تأثیر می‌گذارد، ولتاژ آندایزاسیون است [30]. در این زمینه وهاب زاده و همکاران در سال 2016 اثرات ولتاژ آندایز بر مورفولوژی نانولوله‌های TiO_2 را بررسی کردند. کاهش ولتاژ، با تأثیر مستقیم بر تخلخل نانولوله‌ها، ضریب زبری و نسبت طول به قطر، منجر به افزایش فعالیت فوتوکاتالیستی شد. بالاترین تخریب فوتوکاتالیستی مربوط به نمونه 40 ولت با تخریب 61٪ بود [31]. پسرخانی و همکاران در مطالعه دیگری اثر آندایزاسیون دو مرحله‌ای TiO_2 را مورد بررسی قرار دادند و اثر آن را بر تخریب دو آلاینده غیر رنگی (2،4-دی کلرو فنول) و رنگی (متیلن بلو) مورد بررسی قرار دادند. یافته‌ها نشان داد که مقدار فوتوکاتالیست مورد استفاده یک پارامتر موثر است و با استفاده از وزن مطلوب (10 میلی

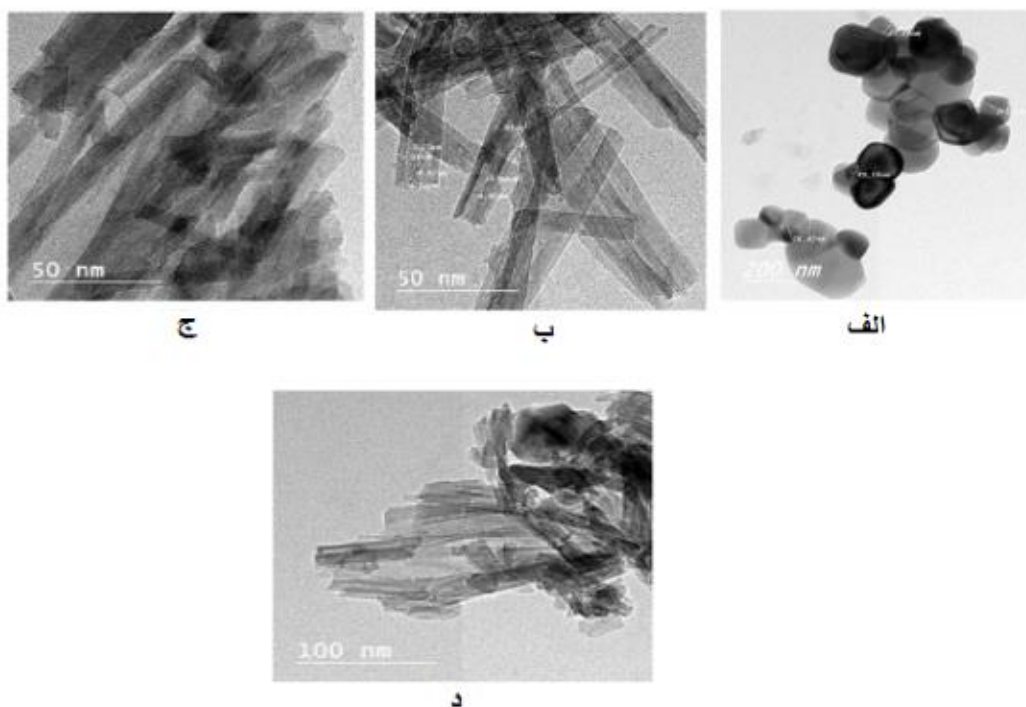
همان‌طور که قبلاً اشاره شد، نیمه رساناهای مختلفی با ساختار نانو از جمله ZnO ، TiO_2 ، CdSO_4 ، Fe_2O_3 ، ZrO_2 ، WO_3 و NiO ، SnO_2 ، ZnSO_4 برای فرآیند فوتوکاتالیز مورد استفاده و مطالعه قرار گرفته است [21]. در سال 1976، کری و همکاران از TiO_2 برای حذف بی فنیل‌های پلی کلر (یک آلودگی آلی که به سختی تخریب می‌شود) استفاده کردند و نتایج تجربی نشان داد که میزان حذف بی فنیل‌های پلی کلر نزدیک به 100 درصد است [22]. در سال 1977، فرانک¹ و همکاران دریافتند که TiO_2 می‌تواند به طور موثر سیانید (CN-) را تخریب کند، که آغاز فن آوری فوتوکاتالیستی اعمال شده برای کنترل آلودگی شد [23]. در این میان استفاده از TiO_2 با توجه به ارزان بودن، سمی نبودن، پایداری شیمیایی و عدم خوردگی فوتونی بسیار مورد توجه قرار گرفته است. بسته به ساختار کریستالی (روتیل یا آناتاز، فاز آناتاز فعالیت بالاتری را در مقایسه با فاز روتیل نشان می‌دهد)، دامنه پهنای باند 3 الی 3/2 (الکترون-ولت) برای TiO_2 منجر به کاهش فعالیت فوتوکاتالیستی کلی آن می‌شود، زیرا فقط بخش کوچکی (4٪) از انرژی خورشیدی را جذب می‌کند [16]. از دیگر ویژگی‌های TiO_2 این است تمایل کمی به جذب مولکول‌های آلی دارد. در این حالت افزودن مواد فعال کننده سطحی می‌تواند قابلیت جذب آن را افزایش دهد. همچنین کاهش اندازه به طور کلی فعالیت فوتوکاتالیستی را بهبود می‌بخشد [24]. کاهش اندازه ذرات اغلب منجر به بزرگ شدن سطح تماس برای دستیابی به مکان‌های فعال‌تر، تسهیل جذب آلاینده و همچنین ظرفیت عالی برای حمل و انتقال الکترون‌ها و حفره‌ها برای بهبود فعالیت فوتوکاتالیستی می‌شود [25]. تاکنون TiO_2 با ساختار نانو از جمله نانوذرات [26]، نانولوله‌ها [27]، نانوسیم و صفحات نانو [28] گزارش شده‌اند. راشاد² و همکاران در مقایسه‌ای تأثیر نانولوله (TNT)، نانو سیم (TNW) و نانو ورقه (TNS) تیتانیا را بر تخریب

² Rashad

Frank¹

55 درصد در نور مرئی و از 58 به 72 درصد تحت تابش اشعه ماورا بنفش افزایش یافت [32].

گرم در 100 میلی لیتر 2۰4-دی کلروفنل) بازده تخریب 2۰4-دی کلروفنول توسط نانولوله‌های دو مرحله‌ای از 47 به



شکل 2- تصاویر TEM (الف) نانوذره ، (ب) نانولوله (ج) نانوسیم (د) نانوصفحه TiO_2 [29]

دوپینگ TiO_2 با کبالت تخریب آنتی بیوتیک تتراسایکلین (TC) را مورد بررسی قرار دادند و درصد تخریب TC را 60٪ گزارش کردند [39].

علاوه بر اکسید تیتانیوم، ZnO هم به عنوان یک ماده نیمه رسانا در فرایند فوتوکاتالیستی مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده به دلیل حساسیت نوری بالا، ماهیت غیر سمی، پایداری زیاد، شکاف گسترده انرژی و بازده بالا در تولید الکترون، توجه بسیاری را به خود جلب کرده‌است. ZnO به دلیل انرژی باند مشابه (3/37 eV) و موقعیت باند مطلوب در مقایسه با TiO_2 به عنوان یک جز اصلی در یک فرآیند فوتوکاتالیستی در نظر گرفته می‌شود. اگرچه کاربرد آن از TiO_2 کمتر است، این ترکیب به طور گسترده‌ای برای از بین بردن آلاینده‌ها از

یکی از راه‌های افزایش بازده انتقال بار بین سطحی، داپینگ فوتوکاتالیست TiO_2 توسط یون‌های فلزی است. داپینگ یون‌های مختلف فلزی مانند Ag (شکاف انرژی 2/75 eV) [33]، Ni (شکاف انرژی 2/86 eV) [34]، Co (شکاف انرژی 2/8 eV) [35]، Au (شکاف انرژی 3/13 eV) [36]، Cu (شکاف انرژی 1/6 eV) [37]، در دی اکسید تیتانیوم مشخص شده است که بر شکاف باند، سطح و اندازه ذرات، ویژگی حرارتی و فعالیت فوتوکاتالیستی تأثیر می‌گذارد. این روش باعث می‌شود که شکاف انرژی فوتوکاتالیست کاهش یابد و منجر می‌شود محدوده نور مرئی جذب نور بیشتر شده و در نتیجه الکترون-حفره بیشتر تولید شده و از طیف وسیع تری از نور مرئی استفاده کند و کارایی فوتوکاتالیست دوپینگ شده در نور مرئی افزایش پیدا می‌کند [38]. آلیانی و همکاران با

کلیندامایسین (CLM) توسط کاتالیزور ZnO را مورد مطالعه قرار دادند. بازده حذف در pH=10 و مقدار 3 گرم بر لیتر ZnO به مدت 60 دقیقه و در حضور لامپ UV 50 وات، 97/7٪ گزارش شد [50]. دوپینگ فلزات انتقالی (به عنوان مثال Co (شکاف انرژی 2/9eV) [51]، Fe (شکاف انرژی eV 3/12) [52]، Ni (شکاف انرژی 2/85eV) [53] و Cu (شکاف انرژی 2/75eV) [54] با ZnO باعث بهبود خواص نوری و الکتریکی آن می‌شود. کومار⁵ و همکاران تخریب فوتوکاتالیستی رنگ قرمز 23 را توسط نانوذرات ZnO داپ شده با فلز Ce را مورد بررسی قرار دادند. در این آزمایش مشاهده شد که نانو ذرات ZnO با دوپینگ Ce دارای فعالیت فوتوکاتالیستی قابل توجهی هستند و با افزایش غلظت Ce تا 99/5٪ و در مدت زمان 70 دقیقه تخریب رنگ به 99/5 درصد افزایش یافت [54].

در فرایند فوتوکاتالیست، پس از اتمام واکنش، ترکیبات فوتوکاتالیستی به راحتی از یک محیط آبی قابل حذف نیستند، زیرا در سوسپانسیون باقی می‌مانند و باید از تجهیزات فیلتراسیون ویژه و گران قیمت برای جداسازی این مواد استفاده شود. ایده بهره‌گیری از یک بستر برای قرار دادن فوتوکاتالیست بر روی آن پایه و سپس استفاده از آن از دهه 1970 شروع شد [55]. به طور معمول، موادی که برای چنین کاربردهایی انتخاب می‌شوند مواردی با درجه تخلخل بالا، ظرفیت تبادل کاتیونی بالا (CEC)، سطح تماس بالا، در دسترس بودن و مقرون به صرفه بودن هستند [56]. پایه‌های مورد استفاده می‌توانند خاصیت جذب آلودگی‌ها را نیز داشته باشند و به عنوان جاذب عمل کنند و در ادامه تخریب آلودگی توسط فوتوکاتالیست‌های نشانده شده روی جاذب‌ها انجام شود. بدین منظور مواد مختلفی مانند زئولیت [57]، کربن

محیط‌های آبی و همچنین خواص ضد میکروبی آن مورد استفاده قرار گرفته‌است [40]. مزیت اصلی کاربرد ZnO به عنوان یک فوتوکاتالیست، جذب بیشتر اشعه ماورا بنفش است که توسط نور خورشید تابانده می‌شود. ZnO به فرم ساختارهای مختلف از جمله نانومیله [41]، نانوسیم [42]، نانولوله [43] و نانوذرات [44] طراحی شده است. فعالیت فوتوکاتالیستی این مورفولوژی‌ها بسیار مورد بحث قرار گرفته است. مشخص شد که نانومیله و نانوسیم‌ها نسبت به نانوذرات بازده تجزیه نوری بالاتری برای موارد رنگ‌زا دارند زیرا نانو ساختارهای یک بعدی معمولاً نسبت سطح به حجم بیشتری دارند [45]. سراوانان¹ و همکاران با استفاده از نانوکریستال ZnO میزان تخریب متیلن بلو را در دمای 45 درجه سانتی‌گراد و در مدت زمان 30 دقیقه مورد بررسی قرار دادند. میزان تخریب این رنگ 97/64 درصد تحت تابش اشعه ماورابنفش گزارش شد [46]. هی² و همکاران اثر نانوسیم ZnO را بر حذف سفالکسین مورد بررسی قرار دادند و میزان حذف آنتی بیوتیک در pH= 7/2 و غلظت فوتوکاتالیست 20 mg/L در مدت زمان 120 دقیقه 89٪ گزارش دادند [47]. ژانگ³ و همکاران اثر نانومیله ZnO بر تخریب بربرین (یک نوع آنتی بیوتیک پر کاربرد در چین) مورد بررسی قرار دادند. در این آزمایش نانو ذرات نقره بر روی نانو میله ZnO داپ شد و در پایان میزان تخریب 97/9٪ تحت اشعه ماورا بنفش و 98/9٪ تحت نور مرئی گزارش شد [48]. چن⁴ و همکاران نانوذره اکسید روی (ZnO) را با استفاده از روش سل-ژل برای تخریب متیل نارنجی تحت تابش اشعه ماورا بنفش مورد استفاده قرار دادند. میزان حذف متیل نارنجی 99/7٪ در شرایط مقدار نانو ذره 0/2 g/L، غلظت اولیه رنگ 30 mg/L، زمان 10 دقیقه و pH= 6/8 بدست آمد [49]. کیا و همکاران در سال 2014 تخریب فوتوکاتالیستی

⁴ Chen

⁵ Kumar

¹ Saravanan

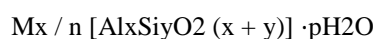
² He

³ Zhang

مختلفی از روش های مصنوعی برای آماده سازی TiO_2 - Zeolite مانند کاهش فوتوشیمیایی، روش سل-ژل، تبادل یونی و پراکندگی حالت جامد استفاده شده است. در واقع همه این روش‌های مختلف می‌تواند منجر به ایجاد موادی کاملاً متفاوت از یکدیگر شود. از سوی دیگر، این روش‌ها اغلب منجر به پراکندگی کم گونه‌های تیتانیا و گاهی اوقات منجر به انسداد منافذ با تشکیل اکسید فلز می‌شوند. بنابراین واکنش TiO_2 را محدود می‌کنند. با این حال، روش رسوب بخار شیمیایی آلی (MOCVD) یک روش مناسب برای آماده سازی TiO_2 -Zeolite گزارش شده است [62]. شکل 3 مراحل سنتز این نانوذره بر پایه زیولیت را نشان می‌دهد.

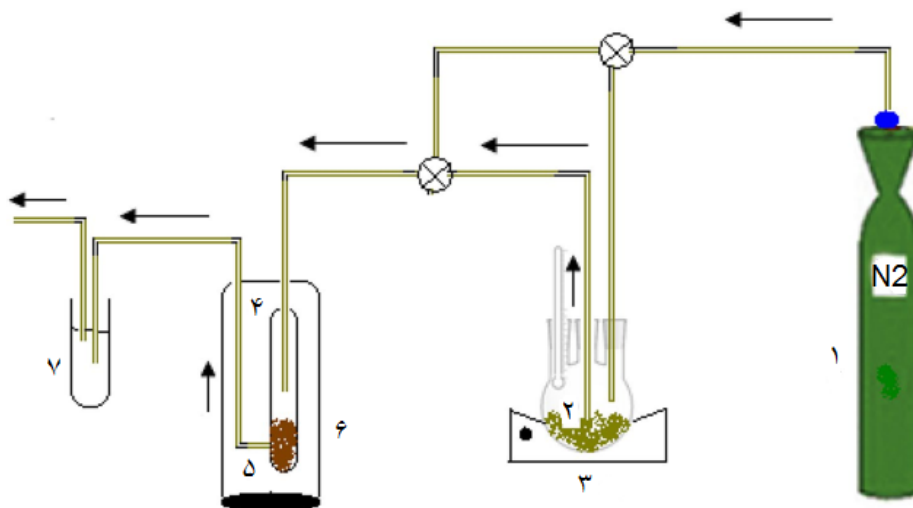
ساختار زئولیت

زئولیت نوعی کانی آلومینوسیلیکات آبدار است که دارای عناصر فلزی قلیایی و یا قلیایی خاکی به ویژه سدیم، پتاسیم، منیزیم، کلسیم، استرانسیم و باریم است. با توجه به خصوصیات فیزیکی، ساختار بلوری و مورفولوژی زئولیت‌های طبیعی و همچنین انواع کاتیون‌های تبدالی در ساختار زئولیت، آنها به هفت گروه اصلی تقسیم می‌شوند. از زئولیت معمولاً به عنوان جاذب تجاری و کامپوزیت و همچنین مبدل های کاتیونی، غربال‌های مولکولی و عوامل ضد میکروبی استفاده می‌شود [63]. به طور کلی، فرمول شیمیایی زئولیت‌ها به صورت معادله زیر است:



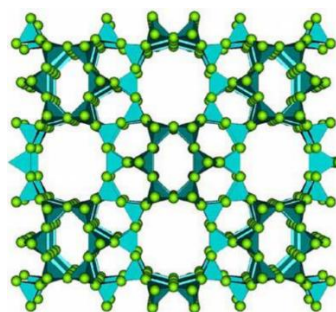
که در آن $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Li}$ یا $\text{Ca}, \text{Mg}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{n}$ بار کاتیون $Y/X = 1-6$ ، $P/X = 1-4$ است [64]. شکل 4 ساختار شیمیایی زئولیت را نشان می‌دهد. زئولیت‌ها به دو دسته زئولیت‌های طبیعی و سنتزی دسته‌بندی می‌شوند.

فعال [32]، شیشه [58]، فایبرگلاس [56] و محصولات جانبی صنایع مختلف به عنوان پایه نانوذرات فوتوکاتالیستی گزارش شده اند. در گزارشی حسینی و همکاران برای اولین بار دی اکسید تیتانیوم را بر روی گرانول پرلیت به عنوان یک فوتوکاتالیست جدید قرار دادند و فعالیت فوتوکاتالیستی آن را به منظور تخریب فنل مورد بررسی قرار دادند. پرلیت به عنوان پایه ای برای TiO_2 به دلیل مزایای آن از جمله تخلخل زیاد، چگالی کم، فراوانی طبیعی، سمی نبودن و قیمت پایین انتخاب شد. نتایج به دست آمده نشان داد که تخریب فنل به میزان 75٪ انجام شد [15]. کربن فعال نیز جاذب پر کاربردی است که از مواد آلی طبیعی حاصل می‌شود. ژینگ و همکاران فوتوکاتالیست TiO_2 بر روی کربن فعال (AC) را با روش سل-ژل تهیه کردند. کامپوزیت‌های TiO_2 / AC به منظور تخریب رودامین B (RhB) در راکتور فوتوکاتالیستی در دمای اتاق تحت تابش نور ماورا بنفش (UV) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که ذرات آناز TiO_2 با اندازه کریستال 10-20 نانومتر می‌توانند به صورت همگن روی سطح AC رسوب کنند. آنها میزان حذف RhB را 93/2٪ گزارش کردند و از کامپوزیت TiO_2 / AC سنتز شده در 2 چرخه تخریب استفاده کردند [59]. با این وجود، این نوع خاص از جاذب با هزینه بالایی تولید می‌شود و بنابراین نسبتاً گران است. علاوه بر این، برای بازیابی کربن فعال، یک جریان فشار بالا باید اعمال شود که هزینه عملیات را افزایش می‌دهد. بر این اساس، چنین سیستم جذب گرانی تحقیقات گسترده‌ای را برای جاذب‌های رنگی کارآمد و کم هزینه توجیه کرده است [60]. در میان این جاذب‌ها، زئولیت‌ها به عنوان یک جاذب به دلیل سازگاری با محیط زیست، هزینه کم انتخاب خوبی به شمار می‌روند. این جاذب‌ها از ظرفیت تبادل یونی بالایی که همراه با انتشار کاتیون‌های قابل تبادل غیرسمی ($\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+$) و Mg^{2+} به محیط است، برخوردار هستند [61]. انواع



شکل 3- مراحل سنتز نانوذرات: 1- سیلندر گاز نیتروژن؛ 2- TTIP 3- فلاسک بخار 4- لوله کوارتز 5- زئولیت 6- کوره 7- محوطه سرد [62]

عناصر جلوگیری می‌کند و بر روند جذب تأثیر می‌گذارد. همچنین فاکتورهایی در ارتباط با محلول آلاینده (pH، دما و غلظت یون) وجود دارد که مستقیماً در روند جذب دخالت می‌کنند. آنالسیم (analcime)، چابازیت (chabazite)، کلینوپتیلولیت (clinoptilolite)، اریونیت (erionite)، موردنیت (mordenite) و فیلیپسیت (phillipsite) متداول‌ترین زئولیت‌های طبیعی هستند. یکی از زئولیت‌هایی که در تصفیه فاضلاب بیشتر مورد استفاده قرار می‌گیرد، کلینوپتیلولیت است [67].

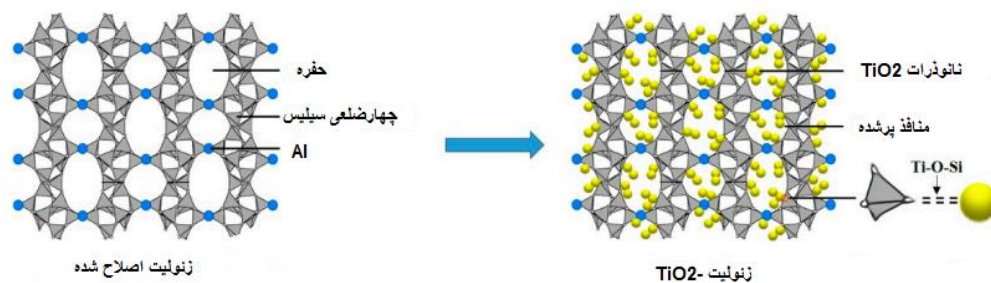


شکل 4- ساختار شیمیایی زئولیت [65]

زئولیت‌های طبیعی

همانطور که پیشتر گفته شد زئولیت‌ها پایه مناسبی برای فوتوکاتالیست‌ها از جمله TiO_2 هستند. سازوکار توزیع به این گونه است که نانوذرات TiO_2 به منافذ زئولیت نفوذ می‌کنند و بدین ترتیب باعث کاهش سطح زئولیت می‌شوند. شکل 5 نمودار شماتیک توزیع نانوذرات TiO_2 در یک نوع زئولیت اصلاح شده را نشان می‌دهد که نانوذرات به طور همگن در زئولیت در محدوده مقیاس نانو پراکنده شده‌است [68].

در دهه 1970، زئولیت‌های طبیعی به دلیل توانایی در حذف فلزات سنگین مانند استرانسیم و سزیم، مورد توجه بسیاری از محققان قرار گرفتند [66]. ترکیب اصلی کاتیون‌های قابل تبادل (K، Na، Mg، Ca) موجود در مواد معدنی زئولیت می‌تواند بر دسترسی کاتیون‌ها به ساختار زئولیت تأثیر بگذارد. مسدود شدن منافذ، تجمع ذرات ریز بر روی سطح زئولیت نیز باید در نظر گرفته شود زیرا این فرآیند از دسترسی



شکل 5- مدلی از زنولیت و TiO_2 -زنولیت [68]

زنولیت‌های مصنوعی

زنولیت‌ها به عنوان مواد معدنی با منشأ طبیعی شناخته شده‌اند، اما در حال حاضر بیش از صد نوع مختلف از ساختارهای زنولیت شناخته شده‌است که می‌توان آنها را به صورت مصنوعی بدست آورد. در شرایط آزمایشگاهی، می‌توان سعی کرد با استفاده از دما یا فشار بالا و استفاده از مواد اولیه طبیعی و یا سیلیکات‌های مصنوعی، زنولیت مصنوعی تولید کرد. این نوع زنولیت‌ها از ترکیب مواد ویژه‌ای به دست می‌آیند و سرعت تشکیل آنها سریع است و تکنیک‌هایی برای سنتز زنولیت‌ها با اندازه کریستال‌های کوچک و بزرگ در مدت زمان کوتاه وجود دارد. اکثر زنولیت‌های سنتزی در محیط‌های قلیایی و شرایط هیدروترمال در دمای $100\text{--}200^\circ\text{C}$ تشکیل می‌شوند. زنولیت‌های طبیعی دارای اندازه ذرات بزرگتری نسبت به زنولیت‌های سنتزی هستند [69]. واکنش سنتز به تجهیزات مناسب، بسترهای تمیز و انرژی نیاز دارد. در نتیجه ممکن است قیمت محصول بسیار بالاتر از قیمت زنولیت طبیعی باشد. بنابراین، تحقیقات اغلب در جستجوی بسترهای ارزان‌تر و در دسترس برای تولید زنولیت‌ها متمرکز است، در حالی که تلاش برای کاهش هزینه واکنش است. روندهای فعلی در تحقیقات در مورد سنتز زنولیت‌ها از جنبه‌های زیست محیطی شکل گرفته است، که به معنی استفاده از مواد خام طبیعی یا ضایعاتی برای این منظور است [70]. استفاده از مواد اولیه ارزان و نسبتاً فراوان که دارای مقدار زیادی

سیلیس و آلومینا باشند، برای سنتز زنولیت بسیار مطلوب است. زنولیت‌های مصنوعی ساخته شده از مواد اولیه طبیعی یا مصنوعی دارای طیف وسیعی از خصوصیات شیمیایی، اندازه منافذ و پایداری حرارتی بهتر در مقایسه با زنولیت‌های طبیعی هستند و به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند، زیرا خلوص بالاتری دارند و اندازه ذرات یکنواخت‌تری دارند. تهیه زنولیت مصنوعی از منابع شیمیایی سیلیس و آلومینا گران است، با این وجود مواد اولیه ارزان‌تری مانند مواد معدنی رس، زنولیت طبیعی، ضایعات جامد شهری، خاکستر زغال سنگ، سرباره صنعتی و خاکستر سوزاندن به عنوان مواد اولیه سنتز زنولیت استفاده می‌شود [71]. جدول 3 برخی از مواد اولیه ارزان، فراوان و در دسترس برای سنتز زنولیت و انواع زنولیت ساخته شده را نشان می‌دهد [72]. نتایج تحقیقات نشان می‌دهد که زنولیت‌ها مانند HZSM-5، ZSM-5، 13X، 4A، Y، Hb، USY، زنولیت Y و همچنین غربال مولکولی (MCM-41) پایه موثری برای فوتوکاتالیست‌های TiO_2 و ZnO هستند [73].

بررسی‌ها نشان داده‌است که TiO_2 رسوب داده شده بر روی زنولیت، در مقایسه با اکسید تیتانیوم خالص، حتی در غلظت‌های اولیه کم، بازده فوتوکاتالیستی بالاتری را نشان می‌دهد. هوآنگ و همکاران TiO_2 دوپینگ شده توسط Pt بر پایه زنولیت‌های طبیعی (Pt/TiO_2 زنولیت‌ها) را با استفاده از تکنیک سل-ژل و روش رسوب‌دهی نوری مورد بررسی قرار

و با استفاده از روش رسوب بخار شیمیایی آلی سنتز کردند. آزمایشات آنها نشان داد که گونه‌های تیتانیوم از طریق پیوندهای Ti-O-Si به کلینوپتیلولیت متصل شدند. کاتالیزور $\text{TiO}_2 / \text{CPMOCVD}$ یک ساختار مزوپور با توزیع منافذ 3/7-7/1 نانومتر، با سطح فعال بالا (471 مترمربع در گرم) را از خود نشان داد [62].

دادند. آنها فعالیت‌های فوتوکاتالیستی نمونه‌ها را با رنگ‌زدایی فوتوکاتالیستی محلول متیلن بلو تحت تابش نور UV مورد بررسی قرار دادند. تکرارپذیری فعالیت فوتوکاتالیستی مورد آزمایش قرار گرفت و بعد از 5 دوره استفاده از فوتوکاتالیست میزان رنگ‌زدایی 81/9٪ بدست آمد [73]. الگنیجی¹ و همکاران TiO_2 را بر پایه کلینوپتیلولیت ($\text{TiO}_2 / \text{CPMOCVD}$)

جدول 3- مواد خام و برخی از انواع زئولیت سنتز شده [72]

مواد خام	انواع زئولیت سنتز شده
kaolin	β .Hydroxysodalite, RHA ZSM-5, Y, NaA, NaX
خاکستر پوسته غنی	Y, Analcime
خاکستر	X-type Zeolite
ضایعات پرلیت	Na-P1
SiO_2 و شیشه پرلیت	Zeolite Y, P and gmelinite
α -آلومینای ماکرو و متخلخل بدون الگو	ZSM-5
مواد معدنی Halloysite	NaA
لیتیوم	NaX-1
گل داودی برزیلی و پوسته برنج	NaA
خاکستر ذغال سنگ و اسید سیلیسیک	Na-P1
اسید سیلیسیک و سدیم آلومینیوم	ZSM-5

دارد بلکه به دلیل وجود زئولیت و خواص مغناطیسی اکسید آهن، فرآیند جداسازی و استفاده مجدد از نانو فوتوکاتالیست تولیدی را آسان می‌کند [74]. در این راستا، امیری و همکاران نانوذرات TiO_2 و Fe_2O_3 بر پایه کلینوپتیلولیت ایرانی را مورد بررسی قرار دادند و مشاهده کردند که نانوذرات TiO_2 و Fe_2O_3 به خوبی بر روی سطح کلینوپتیلولیت قرار گرفتند و با حداقل مقدار فوتوکاتالیست (0/5 گرم در لیتر)، تا راندمان 90٪ حذف حاصل شد [75]. نیک آذر و همکاران در تحقیقی

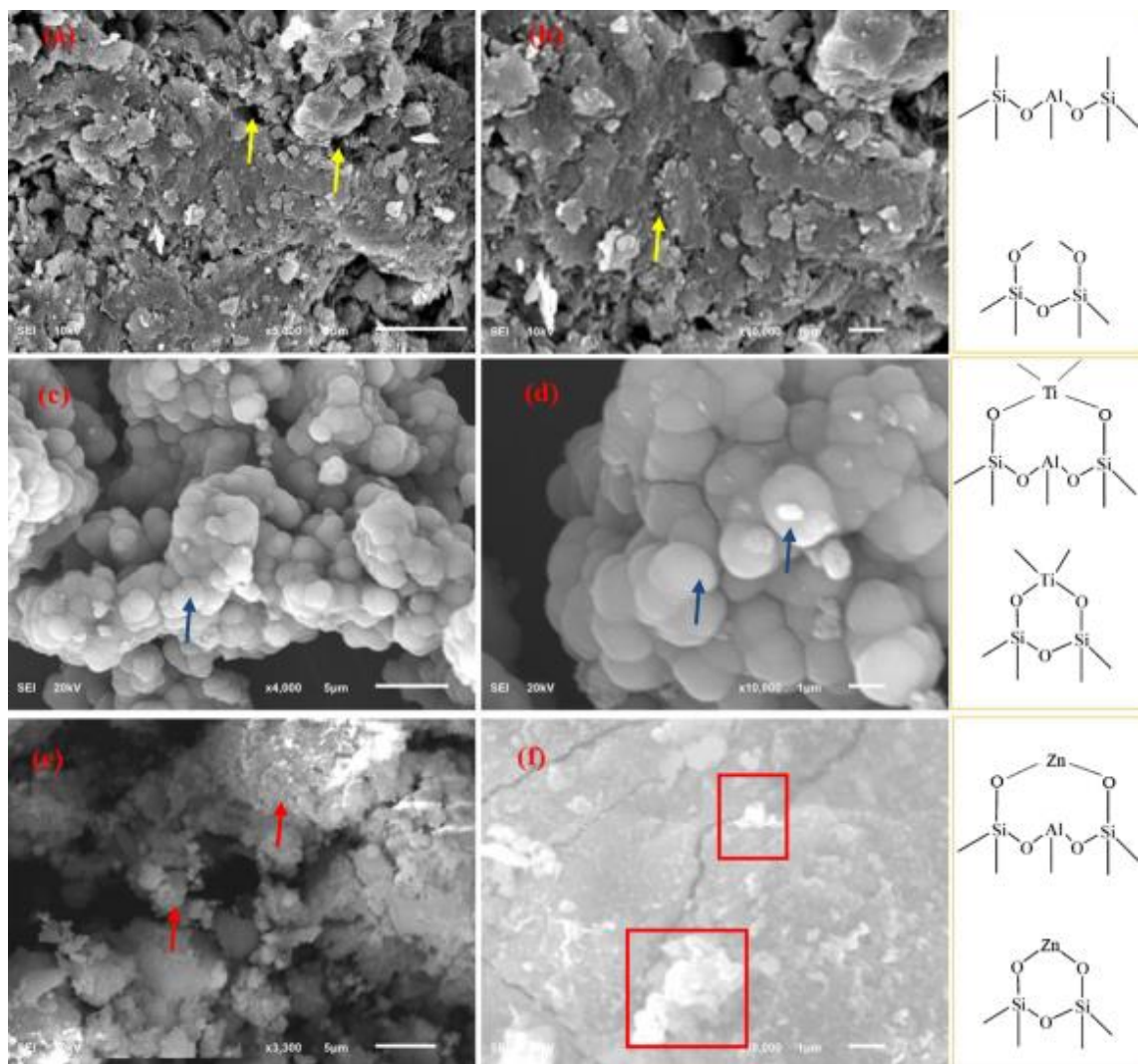
برخی از محققان بر این باورند که ترکیب TiO_2 با اکسیدهای فلزی دیگر یکی از موثرترین روش‌ها برای افزایش حساسیت آن به نور مرئی است. در میان طیف گسترده‌ای از اکسیدهای فلز که اخیراً مورد مطالعه قرار گرفته اند، Fe_2O_3 یکی از بهترین گزینه‌ها است. این به دلیل نزدیکی اندازه شکاف انرژی اکسید آهن (تقریباً 2/6 eV) به اکسید تیتانیوم است. حضور همزمان این دو نانوذره و تولید یک نانو فوتوکاتالیست بر پایه زئولیت طبیعی نه تنها بازده فوتوکاتالیستی بالاتری را به همراه

¹ Elghniji

سنگ به عنوان پایه ای برای TiO_2 و ZnO استفاده شد و نتایج آنها نشان داد که عملکرد ZnO-zeolite برای حذف استامینوفن کدئین تحت اشعه ماورا بنفش و تابش خورشید به ترتیب 58/7 درصد و 45/7 درصد و تحت اشعه ماورا بنفش و تابش خورشید برای TiO_2 -زئولیت به ترتیب 44/3 درصد و 39/2 حاصل شد [78]. تصاویر SEM شکل 6، ساختار زئولیت (شکل a,b)، تیتانیا بر پایه زئولیت (شکل c,d) و اکسید روی بر پایه زئولیت (شکل c,f) را نشان می دهد. سطح زئولیت طبیعی دارای مورفولوژی ریز/ مزوپور با تعدادی ترک توسط فلش های زرد نشان داده شده است، که نشان دهنده سطح انرژی بالاتر است (شکل a,b). مورفولوژی تیتانیا / زئولیت با ساختار کروی (پیکان های آبی) یکنواخت تر است در حالیکه اکسید روی / زئولیت از ساختار متفاوتی برخوردار هستند (پیکان های قرمز). آنها ساختارهای بلوکی نامنظمی دارند که کاملاً با نوع تیتانیا متفاوت هستند. به وضوح در شکل 6e,f نشان داده شده است که نانوذرات اکسید روی به طور کامل در تمام سطح زئولیت پوشانده نشده است و در نتیجه شکل های بلوکی نامنظم وجود دارد که توسط مربع قرمز نشان داده شده است و در این حالت نسبتاً ترک های کمتری مشاهده شده است [79].

مقایسه تخریب برخی دیگر از رنگ ها و آنتی بیوتیک ها توسط فوتوکاتالیست TiO_2 و ZnO بر پایه زئولیت در جدول 4 آورده شده است.

تخریب فوتوکاتالیستی رنگ آزو اسید سرخ 114 را در آب مورد مطالعه قرار دادند. تیتانیوم (IV) با استفاده از روش پراکندگی حالت جامد (SSD) روی پایه کلینوپتیلولیت (CP) قرار گرفت. نتایج نشان داد که کلینوپتیلولیت/ TiO_2 یک فوتوکاتالیست فعال است. آنها میزان حذف رنگ اسید قرمز 114 را 87٪ گزارش کردند [20]. سعادت و همکاران رفتار فوتوکاتالیستی نانوکامپوزیت TiO_2 و زئولیت طبیعی سمنان را در تجزیه تتراسایکلین تحت نور مرئی در یک محلول آبی مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که بیش از 87٪ از تتراسایکلین می تواند از محلول تحت تابش در مدت زمان 90 دقیقه با pH برابر 6 حذف شود [76]. ساسکو و همکاران با استفاده از روش اشباع مرطوب فوتوکاتالیست ZnO بر پایه زئولیت را به منظور حذف ماده روانگردان کافئین از محلول های آبی در غلظت اولیه آلاینده در محدوده 6 mg/L-25 مورد مطالعه قرار دادند. نتایج آنها نشان داد که ZnO ZEO در شرایط تاریکی، حذف کافئین 60٪ و پس از 120 دقیقه زمان انجام شد، در حالی که در حضور نور ماورا بنفش UV، حذف تقریباً کامل کافئین پس از همان زمان به دست آمده است. علاوه بر این، پس از چندین چرخه استفاده مجدد از آزمون های جذب/ فوتوکالیز، میزان حذف کافئین تغییری نکرد [77]. بهروش و همکاران، اکسیداسیون فوتوکاتالیستی داروهای استامینوفن کدئین را تحت تابش اشعه ماورا بنفش و خورشید در محلول های آبی مورد بررسی قرار دادند. در این مطالعه با استفاده از یک زئولیت سنتز شده جدید از لجن برش



شکل 6- تصاویر SEM زئولیت- (a,b) زئولیت- (c,d) TiO₂ و زئولیت - ZnO چپ [79]

جدول 4- خلاصه مطالعات اخیر در زمینه تخریب رنگزا و آنتی بیوتیک توسط فوتوکاتالیست TiO_2 و ZnO بر پایه زئولیت

منبع	سال	تعداد تکرار	نوع تابش	روش سنتز	درصد تخریب %	زمان واکنش (دقیقه)	غلظت H_2O_2 (g/l)	غلظت کاتالیست (g/l)	pH	آنتی بیوتیک/رنگ غلظت (mg/L)	کاتالیست بر پایه زئولیت
[80]	2014	-	UV	-	90	90	-	0/15	9	Oxytetracycline (OTC)	TiO_2 / 13X زئولیت
[81]	2014	-	UV	سل-ژل	96 و 92	120	-	0/5	7/9	Marbofloxacin (MAR) and Enrofloxacin (ENR) (3)	TiO_2 -modified zeolites
[82]	2015	-	UV	-	88	240	-	2	4	آموکسی سیلین (30)	TiO_2 / acid-treated zeolite
[83]	2015	4	نور مرئی	هیدروترمال	95 و 77	60	-	0/5	10	متیل نارنجی (20)	TiO_2 /MoS ₂ /zeolite
[84]	2015	4	UV	سل-ژل	96/6	180	-	1	6/8	استامینوفن (15)	TiO_2 /ZSM-5
[85]	2015	-	UV	سل-ژل	96	120	-	0/02	8/5	متیلن بلو (25)	reduced-graphene oxide/ TiO_2 /Zeolite-4A
[86]	2016	5	نور خورشید	سل-ژل	90	60	-	0/25	-	Norfloxacin	$\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ -Zeolite

ادامه جدول 4- خلاصه مطالعات اخیر در زمینه تخریب رنگزا و انتی بیوتیک توسط فوتوکاتالیست TiO_2 و ZnO بر پایه زئولیت

منبع	سال	تعداد تکرار	نوع تابش	روش سنتز	درصد تخریب %	زمان واکنش (دقیقه)	غلظت H_2O_2 (g/l)	غلظت کاتالیست (g/l)	pH	آنتی بیوتیک/رنگ غلظت (mg/L)	کاتالیست بر پایه زئولیت
[87]	2016	-	UV	-	97/9	180	0/03	0/7	8	Diclofenac (10)	TiO_2 -zeolite
[88]	2016	-	نور خورشید	-	94	60	0/05	30٪ وزنی	7	Diclofenac	TiO_2 -zeolite
[89]	2017	-	LED	هیدروترمال	92	120	-	1	7	سیپروفلوکساسین (500)	zeolite / TiO_2 / Fe_2O_3
[90]	2017	3	UV	اسمز معکوس	95	60	-	1	7/8	کروتامیتون (10)	TiO_2 /Zeolite
[91]	2017	-	UV	Solvothermal impregnation	97/32 99/43	180	-	0/1	7	متیلن بلو (20)	TiO_2 -zeolite
[92]	2017	-	UV	response surface	92	90	0/04	1	10	متیلن بلو (25)	Fe^{3+} doped TiO_2 supported on natural zeolite
[19]	2017	-	نور مرئی	روش اشباع و روش سل ژل	80	120	-	0/5	5	DPH	$\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Zeolite}$
[19]	2017	-	نور مرئی	روش اشباع و روش سل ژل	95	100	-	0/5	10	DPH	$\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Zeolite}$

ادامه جدول 4- خلاصه مطالعات اخیر در زمینه تخریب رنگزا و انتی بیوتیک توسط فوتوکاتالیست TiO_2 و ZnO بر پایه زئولیت

منبع	سال	تعداد تکرار	نوع تابش	روش سنتز	درصد تخریب %	زمان واکنش (دقیقه)	غلظت H_2O_2 (g/l)	غلظت کاتالیست (g/l)	pH	آنتی بیوتیک/رنگ غلظت (mg/L)	کاتالیست بر پایه زئولیت
[93]	2017	6	UV	direct template	99	180	-	2	7/5	methyl orange (20)	$\text{TiO}_2/\text{ZSM-5}$
[94]	2018	-	UV	اشباع	83/96	120	-	1	6	Procion Red (150)	$\text{ZnO}/\text{Zeolite}$
[95]	2018	-	نور مرئی	سل-ژل	97/8 90/7	50 70	-	2/5	-	متیلن بلو methyl orange (30)	$\text{TiO}_2/\text{NATURAL ZEOLITE}$
[96]	2018	-	UV	سل-ژل	93/37	120	-	1	9	sulfadiazine	$\text{TiO}_2/\text{Zeolite}$
[97]	2019	-	UV	سل-ژل	99	90	0/04	1	10	مترونیدازول 60	$\text{ZnO}/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Clinoptilolite}$
[97]	2019	-	UV	Templating	97/4	120	0/09	0/5	7	آنزوفلوکساسین (ENR)	$\text{ZnO} / \text{Fe}_2\text{O}_3 / \text{Zeolite}$
[98]	2019	-	نور خورشید		97/2 99/3	180	-	1	9	رنگ متیلن بلو (25)	$\text{TiO}_2/\text{Zeolite-A}$
[57]	2019	-	UV	سل-ژل	94/8	125	-	0/5	3	متیلن بلو (10)	$\text{ZnO} / \text{zeolite A}$
[99]	2019	-	12 W white LED lamp	هیدروترمال	99/91	50	-	0/17	3	acid orange10 (10)	$\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2\text{-NaY}$
[68]	2019	5	UV	روش نفوذ اشباع و سنتز درجا	93/6	60	-	1	7	متیلن بلو (50)	$\text{TiO}_2/\text{Zeolite (MZTC)}$

ادامه جدول 4- خلاصه مطالعات اخیر در زمینه تخریب رنگزا و انتی بیوتیک توسط فوتوکاتالیست TiO_2 و ZnO بر پایه زئولیت

منبع	سال	تعداد تکرار	نوع تابش	روش سنتز	درصد تخریب %	زمان واکنش (دقیقه)	غلظت H_2O_2 (g/l)	غلظت کاتالیست (g/l)	pH	آنتی بیوتیک/رنگ غلظت (mg/L)	کاتالیست بر پایه زئولیت
[100]	2019	-	نور خورشید	سل-ژل	55/3	30	0/2	2	7	افلوکساسین	B- TiO_2 /HZSM-5
[101]	2019	4	UV		90	120	-	0/07	11	متیل نارنجی 5	ZSM-5/ ZnO /Ag
[102]	2020	4	UV	هیدروترمال	85	30		0/08	9	متیلن بلو 15	ZnO /RHA-MTW Zeolite
[103]	2020	3	UV	-	91	15	-	0/015	3	blue 56 dyes 10^{-5} مولار	ZnO -magnetic/ZSM-5
[104]	2020	5	UV	هیدروترمال	90	120	-	1	8	Tetracycline 100	ZIF-8/ TiO_2
[105]	2020	-	UV	سل-ژل	96/23	120	-	1	4	Procion red 50	ZnO -Natural Zeolite
[79]	2020	5	UV	روش هم رسوبی ساده	93/81	80	-	5	7	B رودامین 5	TiO_2 /Zeolite ZnO /Zeolite
[106]	2020	-	UV	direct co-template	98/5	90	-	1	6/5	سفازولین	TiO_2 /ZSM-5
[107]	2020	-	UV	سل-ژل	98/9	60	ml 0/7	1/5	7	Ibuprofen 100	zeolite-titanate
[108]	2021	-	UV	سل-ژل	99/8	120	0/75	0/01	11	متیلن بلو	ZSM-5 / TiO_2
[109]	2021	-	UV	سل-ژل	90/42	120	-	4	3	Procion red 50	ZnO -Zeolite

تخریب بین فوتوکاتالیست/ زئولیت مصنوعی و فوتوکاتالیست/ زئولیت طبیعی تفاوت معناداری وجود ندارد. فعالیت فوتوکاتالیستی و در نتیجه بازدهی تخریب ترکیب TiO_2 -Zeolite نسبت به ZnO -Zeolite بیشتر است. فعالیت جزئی فوتوکاتالیستی ZnO/zeolite عمدتاً به دلیل فعالیت فوتوکاتالیستی پایین نانوذرات ZnO و سطح بسیار بزرگ و چسبندگی کم بین نانو ذرات ZnO و بستر زئولیت است. همچنین عواملی همچون غلظت H_2O_2 و غلظت اولیه رنگ، pH و دوز نانوکاتالیست می تواند بر میزان تخریب تاثیر گذار باشد.

همانطور که بیان شد، اگرچه پیشرفت‌های بسیار خوبی در زمینه افزایش کارایی فوتوکاتالیست‌ها در نور مرئی و نور خورشید انجام شده‌است ولی هنوز اغلب فوتوکاتالیست‌ها کارایی بالاتری در مقابل نور فرابنفش دارند و بنابراین برای کاربردهای خانگی باید کاتالیزوری پیشرفته ساخته شود تا در محدوده امواج نور مرئی به خوبی عمل کند. از این گذشته، برای کاربردهای متفاوت در مکان‌های عمومی و شخصی باید سامانه‌ای کارآمد طراحی شود تا اطمینان کافی از طول عمر، بازده و کارکرد فوتوکاتالیست حاصل شود. یکی از اصلی‌ترین چالش‌ها این است که فوتوکاتالیست‌ها می‌توانند هر نوع ترکیب آلی را از بین ببرند، بنابراین باید فقط در یک محیط غیرآلی استفاده شود. از سوی دیگر هزینه جداسازی فوتوکاتالیست از آب تصفیه شده نیز بسیار بالا بوده و یکی از چالش‌های مهم این روش به شمار می‌رود. مواد واسطه تولیدی به واسطه تخریب ترکیب اصلی می‌تواند بسیار خطرناک‌تر از ماده اصلی باشد و در نتیجه‌ای موضوع باید مورد توجه قرار گیرد. به طور کلی اگرچه اخیراً ترکیبی از روش‌های بالا به منظور تصفیه پس‌آب‌ها، مورد استفاده قرار گرفته و نتایج نشان داده‌است که روش‌های ترکیبی از نظر اقتصادی، تکنیکی و محیط زیستی نسبت به روش‌های قدیمی بهتر عمل می‌کنند که باید در این زمینه مطالعات بیشتری انجام شود.

نتایج مطالعات نشان داد که ترکیبی از نانوذرات TiO_2 با سایر مواد پایه (Support) مانند کربن فعال دارای واکنش فوتوکاتالیستی کارآمد است. با این حال، کربن فعال سیاه مانع از تابش اشعه ماورا بنفش به منظور تحریک فوتوکاتالیست‌های نیمه رسانا می‌شود. در مقابل، نشان دادن فوتوکاتالیست‌ها همانند ZnO و TiO_2 بر روی مواد شفاف (رس و زئولیت‌ها) می‌تواند واکنش فوتوکاتالیستی بیشتری نسبت به TiO_2 تنها نشان دهد. رفتار فوق را می‌توان با این واقعیت توضیح داد که ماده زئولیتی ترکیبات آلی را جذب می‌کند و به راحتی آنها را بر روی سطح فوتوکاتالیست TiO_2 تأمین می‌کند. یکی دیگر از مزایای کامپوزیت زئولیت- TiO_2 این است که ظرفیت جذب نمونه خالص TiO_2 به سرعت کاهش می‌یابد، در حالی که سیستم ترکیبی زئولیت- TiO_2 یک بازده جذب بالا را برای حذف ترکیبات آلاینده برای مدت طولانی حفظ می‌کند. زئولیت سطح تماس بالا دارد، تخلخل و قدرت جذب سطحی بالایی دارد، ارزان و در دسترس می‌باشد، از محیط آبی نسبت به نانوذره راحت تر جمع آوری و جداسازی می‌شود. همچنین پایداری فوتوشیمیایی، بی اثر بودن حرارتی و شیمیایی و شفافیت در برابر اشعه ماورا بنفش از دیگر خصوصیات زئولیت‌ها است. سطح زئولیت به خوبی و به طور یکنواخت یونهای فلزی را جذب می‌کند و به عنوان مراکز برای رشد نانوذره عمل می‌کند. از سوی دیگر پراکندگی زئولیت در محیط محلول باعث می‌شود هسته‌زایی اکسیدهای فلزی روی سطح زئولیت کاهش پیدا کرده و در نتیجه اندازه نانوذرات کاهش یافته و به دنبال آن کارایی فوتوکاتالیست افزایش یابد. همانطور که پیشتر گفته شد، فوتوکاتالیست‌ها با واکنش فوتوکاتالیستی، رنگ‌ها و آنتی بیوتیک‌ها را حذف می‌کنند، در حالی که مکانیسم مربوط به زئولیت جذب است. با توجه به جدول 4 بازده تجزیه نوری رنگ و آنتی بیوتیک‌ها با استفاده از زئولیت/ TiO_2 نسبت به آاناتاز TiO_2 بهتر است. این امر را می‌توان به اثر همزمان جذب توسط زئولیت همراه با تجزیه نوری TiO_2 نسبت داد. همچنین از مقایسه بین نتایج تخریب زئولیت‌های طبیعی و مصنوعی می‌توان نتیجه گرفت که بازده

عوامل موثر بر تخریب

تأثیر غلظت اولیه آلاینده

نتایج چند تحقیق نشان داد که با افزایش غلظت آلاینده، مقدار بیشتری از مولکول‌های ماده، روی سطح کاتالیست جذب می‌شوند. بنابراین مقدار مورد نیاز گونه‌های اکسید کننده برای تخریب آلاینده نیز افزایش می‌یابد. از طرفی، تشکیل این رادیکال‌ها، روی سطح فتوکاتالیست، برای شدت تابش، مقدار کاتالیست و زمان تابش ثابت، همواره ثابت خواهد ماند. بنابراین رادیکال هیدروکسیل موجود، برای تخریب آلاینده‌ها در غلظت‌های بالاتر کافی نیست و به همین دلیل با افزایش غلظت آلاینده سرعت تخریب کاهش می‌یابد. علاوه بر این افزایش غلظت اولیه ممکن است به تولید حد واسطه‌هایی منجر شود که احتمال جذب آن‌ها روی سطح کاتالیست، وجود دارد. نفوذ آرام حد واسطه‌ها در سطح کاتالیست، ممکن است باعث غیرفعال‌سازی مکان‌های فعال روی فتوکاتالیست شود که نتیجه آن کاهش سرعت تخریب است. دلیل احتمالی دیگر این نتایج، اثر پوشاندگی نور است. در غلظت‌های بالا، ممکن است مقدار نور قابل توجهی به جای ذرات نانوکاتالیست توسط مولکول‌های آلاینده جذب شود و با کاهش غلظت رادیکال‌های هیدروکسیل و سوپراکسید کارایی واکنش کاتالیزوری کاهش یابد [11].

تأثیر H_2O_2

با قرار دادن هر نوع گیرنده الکترون مانند H_2O_2 می‌توان سرعت واکنش فتوکاتالیست را افزایش داد. افزایش غلظت پراکسید هیدروژن کارایی تخریب رنگ را بهبود می‌بخشد اما اگر از حد مشخصی فراتر رود، پراکسید هیدروژن به عنوان پاک کننده عمل می‌کند که باعث کاهش کارایی تخریب رنگ می‌شود. هنگام تابش اشعه ماورا بنفش به محلول رنگ حاوی پراکسید هیدروژن، پیوندهای O - O می‌توانند توسط نور شکسته شده و رادیکال هیدروکسیل ایجاد کنند. علاوه بر این هنگامی که پراکسید هیدروژن با غلظت بالا در محلول رنگ

وجود دارد، پراکسید هیدروژن می‌تواند به عنوان پاک کننده عمل کند و با رادیکال هیدروکسیل واکنش دهد و رادیکال‌های ضعیف‌تری مانند دی اکسید هیدروژن ایجاد کند و در نتیجه کارایی سیستم کاهش پیدا کند [87].

تأثیر pH

تغییر pH محلول بار سطحی ذرات فوتوکاتالیست را تغییر داده و پتانسیل واکنش‌های کاتالیزوری را جابجا می‌کند. در نتیجه، جذب آلاینده در سطح تغییر می‌کند و باعث تغییر در سرعت واکنش می‌شود. به طور مثال سطح تیتانیا در محیط اسیدی دارای بار مثبت و در محیط قلیایی دارای بار منفی است. دی اکسید تیتانیوم دارای فعالیت اکسیداسیون بالاتر در pH پایین است، اما H^+ بیش از حد می‌تواند سرعت واکنش را کاهش دهد. TiO_2 به دلیل بار مثبت سطح مانند یک اسید قوی لوئیس رفتار می‌کند. رنگ آنیونی به عنوان یک باز قوی لوئیس عمل می‌کند و به راحتی می‌تواند بر روی سطح کاتالیزور با بار مثبت جذب شود. این امر باعث جذب رنگ در شرایط اسیدی می‌شود، در حالی که در شرایط قلیایی احتمالاً رقابتی بین گروه‌های هیدروکسیل و مولکول رنگ ایجاد می‌شود. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش pH، بازده تخریب معمولاً افزایش می‌یابد [57].

تأثیر مقدار فوتوکاتالیست

مقدار فوتوکاتالیست مورد استفاده پارامتر مهمی است که می‌تواند بر سرعت تجزیه نوری تأثیر بگذارد. در غلظت‌های پایین فوتوکاتالیست حذف آلاینده با افزایش مقدار فوتوکاتالیست، به طور خطی افزایش می‌یابد. اما با افزایش غلظت فوتوکاتالیست از یک حد بیشتر درصد تخریب کاهش می‌یابد. در غلظت‌های بالای فوتوکاتالیست میزان جایگاه‌های فعال در دسترس افزایش می‌یابد اما بالاتر از یک حد خاص پراکندگی نور افزایش یافته و به این دلیل نفوذ نور و سرعت

روش کاربردی و سازگار با محیط زیست می‌تواند بدون ایجاد آلودگی ثانویه، آلاینده‌های آلی همچون مواد رنگزا و آنتی بیوتیک‌ها را به مواد غیر آلی اکسید کند. در این پژوهش میزان تخریب برخی از انواع رنگ‌ها و آنتی بیوتیک‌ها توسط ZnO و TiO₂ بر پایه زئولیت‌های طبیعی و مصنوعی بررسی شد و تاثیر زمان، غلظت اولیه آلاینده، pH، نوع تابش روی میزان تخریب آلاینده‌ها مقایسه شد. نتایج نشان داد که جذب زئولیت به دلیل سازگاری با محیط زیست و هزینه کم می‌تواند به عنوان بستری مناسب برای فوتوکاتالیست‌های ZnO و TiO₂ مورد استفاده قرار گیرد. یافته‌ها نشان می‌دهد که استفاده از زئولیت‌ها به عنوان پایه می‌تواند باعث افزایش کارایی اکسیدهای فلزی شده و به عبارت دیگر با توجه به خاصیت جذبی زئولیت‌ها و سطح تماس فعال بالای آنها این موضوع می‌تواند منجر به افزایش میزان حذف ترکیبات آلی مذکور از محیط شود. از سوی دیگر این موضوع باعث افزایش پایداری کاتالیست در چرخه‌های استفاده متوالی آن می‌شود.

منابع

- [1] Owusu-Sekyere E, Scheepers ME, Jordaan H. Economic water productivities along the dairy value chain in South Africa: implications for sustainable and economically efficient water-use policies in the dairy industry. *Ecological Economics*, 2017, 134, 22-8.
- [2] Madani K, Water management in Iran: what is causing the looming crisis? *Journal of Environmental Studies and Sciences*, 2014, 4, 315-328.
- [3] Pérez-López M, de Mendoza MH, Beceiro AL, Rodríguez FS. Heavy metal (Cd, Pb, Zn) and metalloid (As) content in raptor species from Galicia (NW Spain). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2008, 70(1), 154-62.
- [4] Bogireddy NK, Kumar HA, Mandal BK. Biofabricated silver nanoparticles as green catalyst in the degradation of different textile dyes. *Journal of environmental chemical engineering*, 2016, 4(1), 56-

واکنش کاهش می‌یابد. همچنین در غلظت بالا تجمع و ته نشینی ذرات فوتوکاتالیست هم دیده می‌شود [78].

تاثیر شدت و زمان تابش

شدت نور و زمان تابش هم بر تخریب رنگ تاثیر می‌گذارد. نشان داده شده است که در شدت نور کم، سرعت تخریب با افزایش شدت نور به صورت خطی افزایش می‌یابد، در حالی که در شدت نور متوسط سرعت تخریب کمتر می‌شود. در شدت نور زیاد، این میزان از شدت نور مستقل است. در شدت نور کم واکنش‌های تشکیل شده از نوع الکترون-حفره غالب هستند و الکترون-حفره‌ها با هم ترکیب نمی‌شود. در مقابل زمانی که شدت نور افزایش می‌یابد، جدایی جفت الکترون-حفره با ترکیب مجدد رقابت می‌کند و در نتیجه تاثیر کمتری بر سرعت واکنش می‌گذارد. همچنین سرعت واکنش با زمان تابش کاهش می‌یابد زیرا از سینتیک مرتبه اول پیروی می‌کند و علاوه بر این ممکن است یک رقابت برای تخریب بین واکنش دهنده و محصولات میانی رخ دهد [99].

اکسیژن محلول در آب

از مشکلات واکنش فتوکاتالیستی، ترکیب مجدد الکترون - حفره است که بازده واکنش را به شدت کاهش می‌دهد. برای رفع این مشکل باید مواد پذیرنده الکترون، مانند اکسیژن به سیستم واکنش اضافه شود. در واقع اکسیژن با الکترون واکنش داده و از ترکیب مجدد الکترون - حفره جلوگیری می‌کند. برای تامین اکسیژن، در راکتور فتوکاتالیستی از جریان هوا با شدت جریان مختلف استفاده می‌گردد. این جریان هوا علاوه بر تامین اکسیژن، موجب اختلاط محلول واکنش و یکنواختی آن می‌گردد.

بحث و نتیجه گیری

فناوری اکسیداسیون فوتوکاتالیستی و استفاده از اکسیدهای فلزی و داپ آنها با اکسیدهای فلزی و یونهای فلزی به عنوان

- [14] Zhang L, Li P, Gong Z, Li X. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons on soil surfaces using TiO₂ under UV light. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 158(2-3), 478-84.
- [15] Hosseini S.N, Borghei S.M, Vossoughi M, Taghavinia N. Immobilization of TiO₂ on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2007, 74(1-2), 53-62.
- [16] Benton O, Apollo S, Naidoo B, Ochieng A. Photodegradation of molasses wastewater using TiO₂-ZnO nanohybrid photocatalyst supported on activated carbon. *Chemical Engineering Communications*, 2016, 203(11), 1443-54.
- [17] Pawar M, Sengođdular S.T, and Gouma P, A brief overview of TiO₂ photocatalyst for organic dye remediation: Case study of reaction mechanisms involved in Ce-TiO₂ photocatalysts system, *Journal of Nanomaterials*, 2018, 8, 5953609,.
- [18] Raizada P, et al., Engineering nanostructures of CuO-based photocatalysts for water treatment: Current progress and future challenges, *Arabian Journal of Chemistry*, 2020, 13(11), 8424-8457.
- [19] Davari N, Farhadian M, Nazar A.R, Homayoonfal M. Degradation of diphenhydramine by the photocatalysts of ZnO/Fe₂O₃ and TiO₂/Fe₂O₃ based on clinoptilolite: Structural and operational comparison. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(6), 5707-20.
- [20] Nikazar M, Gholivand K, Mahanpoor K. Photocatalytic degradation of azo dye Acid Red 114 in water with TiO₂ supported on clinoptilolite as a catalyst. *Desalination*, 2008, 219(1-3), 293-300.
- [21] Li R, Li T, Zhou Q. Impact of titanium dioxide (TiO₂) modification on its application to pollution treatment—a review. *Catalysts*, 2020, 10(7), 804.
- [22] Carey J.H, Lawrence J, Tosine H.M. Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous suspensions. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 1976, 16(6), 697-701.
- [23] Frank S.N and Bard A.J, Heterogeneous
- 64
- [5] Xiao X, Zhang F, Feng Z, Deng S, and Wang Y, Adsorptive removal and kinetics of methylene blue from aqueous solution using NiO/MCM-41 composite, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2015, 65, 4–12
- [6] Liu X, Lu S, Guo W, Xi B, Wang W. Antibiotics in the aquatic environments: a review of lakes, China. *Science of the Total Environment*, 2018, 627, 1195-1208.
- [7] Daghrrir R and Drogui P, Tetracycline antibiotics in the environment: A review, *Environmental Chemistry Letters*, 2013, 11(3), 209–227.
- [8] Pastrana-Martínez LM, Faria JL, Doña-Rodríguez JM, Fernández-Rodríguez C, Silva AM. Degradation of diphenhydramine pharmaceutical in aqueous solutions by using two highly active TiO₂ photocatalysts: Operating parameters and photocatalytic mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 113, 221-27.
- [9] Ong C.B, Ng L.Y, and Mohammad A.W, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 81, 536–551.
- [10] Oturan M.A and Aaron J J, Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2014, 44(23), 2577–2641.
- [11] Homaeigohar S, The nanosized dye adsorbents for water treatment, *Nanomaterials*, 2020, 2(10), 295.
- [12] Uğurlu M, Karaođlu M.H. TiO₂ supported on sepiolite: preparation, structural and thermal characterization and catalytic behaviour in photocatalytic treatment of phenol and lignin from olive mill wastewater. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(3), 859-67.
- [13] Shakib F, Dadvand Koochi A, and Kamran Pirzaman A. Adsorption of methylene blue by using novel chitosan-g-itaconic acid/bentonite nanocomposite –equilibrium and kinetic study, *Water Science & Technology*, 2017, 75(8), 1932-43.

the photo-generated charge carriers and photocatalytic activity of anodic TiO₂ nanotubes, *Solid State Science*, 2018, 84, 57–74.

[33] Suwarnkar M.B, Dhabbe R.S, Kadam A.N, and Garadkar K.M, Enhanced photocatalytic activity of Ag doped TiO₂ nanoparticles synthesized by a microwave assisted method, *Ceramics International*, 2014, 40(4), 5489–5496.

[34] Ganesh I., Preparation and characterization of Ni-doped TiO₂ materials for photocurrent and photocatalytic applications, *Scientific World Journal*, 2012, 12, 13–20, 2012.

[35] Sadanandam G, Lalitha K, Kumari V.D, Shankar M.V, and Subrahmanyam M, Cobalt doped TiO₂: A stable and efficient photocatalyst for continuous hydrogen production from glycerol: Water mixtures under solar light irradiation, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(23), 9655–9664.

[36] Selvam K and Swaminathan M, Au-doped TiO₂ nanoparticles for selective photocatalytic synthesis of quinaldines from anilines in ethanol, *Tetrahedron Letters*, 2010, 51(37), 4911–4914.

[37] Aguilar T, A route for the synthesis of Cu-doped TiO₂ nanoparticles with a very low band gap, *Chemical Physics Letters*, 2013, 571, 49–53.

[38] Mogal S.I, Mishra M, Gandhi V.G, and Tayade R.J, Metal doped titanium dioxide: Synthesis and effect of metal ions on physico-chemical and photocatalytic properties, *Materials Science Forum*, 2013, 734, 364–378, 2013.

[39] Jamali Alyani S, Ebrahimian Pirbazari A, Esmaeili Khalilsaraei F, Asasian Kolor N, and Gilani N, Growing Co-doped TiO₂ nanosheets on reduced graphene oxide for efficient photocatalytic removal of tetracycline antibiotic from aqueous solution and modeling the process by artificial neural network, *Journal of Alloys and Compounds*, 2019 , 799, 169–182.

[40] Achouri F, Aqueous synthesis and enhanced photocatalytic activity of ZnO/Fe₂O₃ heterostructures, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2014 , 75(10), 1081–1087.

photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders, *Journal of Physical Chemistry A.*, 1977, 81(15), 1484–1488.

[24] MirAlipour S, Friedmann D, Scott J, and Amal R, TiO₂/porous adsorbents: Recent advances and novel applications, *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 341, 404–423.

[25] Liao J.Y, He J.W, Xu H, Bin Kuang D, and Su C.Y, “Effect of TiO₂ morphology on photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells: Nanoparticles, nanofibers, hierarchical spheres and ellipsoid spheres, *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(16), 7910–7918.

[26] Mou Z, Wu Y, Sun J, Yang P, Du Y, and Lu C, TiO₂ nanoparticles-functionalized N-doped graphene with superior interfacial contact and enhanced charge separation for photocatalytic hydrogen generation, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(16), 13798–13806.

[27] Dong Z, Ding D, Li T, and Ning C, Ni-doped TiO₂ nanotubes photoanode for enhanced photoelectrochemical water splitting, *Applied Surface Science*, 2018, 443, 321–328.

[28] Meng A, Zhang L, Cheng B, and Yu J, Dual Cocatalysts in TiO₂ Photocatalysis, *Advanced Materials*, 2019, 31(30), 1–31.

[29] Rashad S, Zaki A.H, and Farghali A.A, Morphological effect of titanate nanostructures on the photocatalytic degradation of crystal violet, *Nanomater. Nanotechnology*, 2019, 9, 1–10.

[30] Pang Y.L, Lim S, Ong H.C, and Chong W.T, A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts, *Applied Catalysis A: General*, 2014, 481, 127–142.

[31] Pasikhani J.V, Gilani N, and Pirbazari A.E, The effect of the anodization voltage on the geometrical characteristics and photocatalytic activity of TiO₂ nanotube arrays, *Nano-Structures and Nano-Objects*. 2016 , 8, 7–14.

[32] Pasikhani J.V, Gilani N, and Ebrahimian Pirbazari A., Improvement the wastewater purification by TiO₂ nanotube arrays: The effect of etching-step on

- [50] Farzadkia M, Rahmani K, Gholami M, Esrafil A, Rahmani A, and Rahmani H, Investigation of photocatalytic degradation of clindamycin antibiotic by using nano-ZnO catalysts, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2014, 31(11), 2014–19.
- [51] Rajendar V, Dayakar T, Shobhan K, Srikanth I, and Venkateswara Rao K, Systematic approach on the fabrication of Co doped ZnO semiconducting nanoparticles by mixture of fuel approach for Antibacterial applications, *Superlattices Microstructures*, 2014, 75, 551–563.
- [52] Saleh R and Djaja N.F, UV light photocatalytic degradation of organic dyes with Fe-doped ZnO nanoparticles, *Superlattices Microstructures*, 2014, 74, 217–233.
- [53] Shinde K.P, Pawar R.C, Sinha B.B, Kim H.S, Oh S.S, and Chung K C, Optical and magnetic properties of Ni doped ZnO planetary ball milled nanopowder synthesized by co-precipitation, *Ceramics International*, 2014, 40, 16799–16804.
- [54] Kumar R, Umar A, Kumar G, Akhtar M.S, Wang Y, and Kim S.H, Ce-doped ZnO nanoparticles for efficient photocatalytic degradation of direct red-23 dye, *Ceramics International*, 2015, 41(6), 7773–7782.
- [55] Xu Y and Langford C.H, Photoactivity of titanium dioxide supported on MCM41, zeolite X, and zeolite Y, *Journal of Physical Chemistry B*, 1997, 101(16), 3115–3121.
- [56] Shabalala A.N, Ekolu S.O, Diop S, and Solomon F, Pervious concrete reactive barrier for removal of heavy metals from acid mine drainage – column study, *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 323, 641–653.
- [57] Elfeky A.S, Youssef H.F, and Elzaref A.S, Adsorption of Dye from Wastewater onto ZnO Nanoparticles-Loaded Zeolite: Kinetic, Thermodynamic and Isotherm Studies, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 2020, 234(2), 255–278.
- [58] Lee S.Y and Park S.J, TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013, 19(6), 1761–1769.
- [41] Nagaraju G, Shivaraju G.C, Banuprakash G, and Rangappa D, ScienceDirect Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticles : Synthesis via Solution Combustion Method, *Materials Today: Proceedings*, 2017, 4(11), 11700–11705.
- [42] Li W, Wang G, Chen C, Liao J, and Li Z, Enhanced Visible Light Photocatalytic Activity of ZnO Nanowires Doped with Mn²⁺ and Co²⁺ Ions, *Nanomaterials*, 2017, 7(1), 20.
- [43] Li Y, Bu Y, Liu Q, Zhang X, and Xu J, High photocatalytic activities of zinc oxide nanotube arrays modified with tungsten trioxide nanoparticles, *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, 39(1), 54–62.
- [44] Rahimi K and Yazdani A, Materials Science in Semiconductor Processing Improving photocatalytic activity of ZnO nanorods: A comparison between thermal decomposition of zinc acetate under vacuum and in ambient air, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2018, 80, 38–43.
- [45] Ghanem A.F, Badawy A.A, Mohram M.E, and Abdel Rehim M.H, Synergistic effect of zinc oxide nanorods on the photocatalytic performance and the biological activity of graphene nano sheets, *Heliyon*, 2020, 6(2), e03283.
- [46] Saravanan R, Shankar H, Rajasudha G, Stephen A, and Narayanan V, Photocatalytic degradation of organic dye using nano ZnO, *International Journal of Nanoscience*, 2011, 10(1–2), 253–257.
- [47] He J, Zhang Y, Guo Y, Rhodes G, Yeom J, and Li H, Photocatalytic degradation of cephalixin by ZnO nanowires under simulated sunlight: Kinetics, influencing factors, and mechanisms, *Environment International*, 2019, 132, 105105.
- [48] Zhang Y, Liu L, Van Der Bruggen B, Leung M.K.H, and Yang F, A free-standing 3D nano-composite photo-electrode — Ag / ZnO nanorods arrays on Ni foam effectively degrade berberine, *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373, 179–191.
- [49] Chen X, Wu Z, Liu D, and Gao Z, Preparation of ZnO Photocatalyst for the Efficient and Rapid Photocatalytic Degradation of Azo Dyes, *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12(1), 4–13.

- B, and Mohammadkhani B, Investigation on Novel Applications of Zeolites in Advanced Medical Sciences, *Pajouhesh Dar Pezeshki*, 2016, 40, 96–108.
- [70] Król M, Natural vs. Synthetic zeolites, *Crystals*, 2020, 10(7), 1–8.
- [71] Weckhuysen B.M., Yu J, Recent advances in zeolite chemistry and catalysis, *Chemical Society Review*, 2015, 44, 7022–24.
- [72] Mgbemere H.E, Ekpa I.C, and Lawal G.I, Zeolite Synthesis, Characterisation and Application Areas: A Review, *International Research Journal of Environmental Sciences*, 2017, 6(10), 45–59.
- [73] Huang M, Xu C, Wu Z, Huang Y, Lin J, and Wu J, Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO₂ loaded on natural zeolite, *Dyes and Pigments*, 2008, 77(2), 327–334.
- [74] Wang C, Shi H, and Li Y, Synthesis and characterization of natural zeolite supported Cr-doped TiO₂ photocatalysts, *Applied Surface Science*, 2012, 258(10), 4328–4333.
- [75] Arimi A, Farhadian M, Solaimany Nazar A.R, and Homayoonfal M, Assessment of operating parameters for photocatalytic degradation of a textile dye by Fe₂O₃/TiO₂/clinoptilolite nanocatalyst using Taguchi experimental design, *Research on Chemical Intermediates*, 2016, 42(5), 4021–4040.
- [76] Saadati F, Keramati N, and Ghazi M.M, Synthesis Of Nanocomposite Based On Semnan Natural Zeolite For Photocatalytic Degradation Of Tetracycline Under Visible Light, *Advances in Environmental Technology*, 2016, 2, 63–70.
- [77] Sacco O, Vaiano V, Daniel C, Navarra W, and Venditto V, Highly robust and selective system for water pollutants removal: How to transform a traditional photocatalyst into a highly robust and selective system for water pollutants removal, *Nanomaterials*, 2019, 9(11), 1509.
- [78] Behraves S, Mirghaffari N., Alemrajabi A.A, Davar F, and Soleimani M, Photocatalytic degradation of acetaminophen and codeine medicines using a novel zeolite-supported TiO₂ and ZnO under UV and sunlight irradiation, *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(21), 26929–26942.
- [59] Xing B, Preparation of TiO₂/Activated Carbon Composites for Photocatalytic Degradation of RhB under UV Light Irradiation, *Journal of Nanomaterials*, 2016, 20.
- [60] Tan K.B, Vakili M, Horri B.A, Poh P E, Abdullah A.Z, and Salamatinia B, Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms, *Separation and Purification Technology*, 2015, 150, 229–242.
- [61] Abatal M., Sorption of Pb(II) from aqueous solutions by acid-modified clinoptilolite-rich tuffs with different Si/Al ratios, *Applied Sciences*, 2019, 9(12), 2415.
- [62] Elghniji K, Elaloui E, and Moussaoui Y, Coating of anatase titania on clinoptilolite by metal organic chemical vapor deposition method: Enhanced mesoporosity and photocatalytic activity, *Chemical Papers*, 2017, 72(5), 1159–1168.
- [63] Azizi-Lalabadi M, Ehsani A, Divband B, and Alizadeh-Sani M, Antimicrobial activity of Titanium dioxide and Zinc oxide nanoparticles supported in 4A zeolite and evaluation the morphological characteristic, *Scientific Reports*, 2019, 9(1), 1–10.
- [64] Wang S and Peng Y, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(1), 11–24.
- [65] Moshoeshe M, Nadiye-tabbiruka M.S, and Obuseng V, A Review of the Chemistry , Structure , Properties and Applications of Zeolites, *American Journal of Materials Science*. 2017 , 7(5), 196–221.
- [66] Margeta K, Zabukovec N, Siljeg M, and Farkas A, Natural Zeolites in Water Treatment – How Effective is Their Use, *Water Treatment*, 2017, 20,13.
- [67] Rocha L.C.C and Zuquette L.V, Evaluation of zeolite as a potential reactive medium in a permeable reactive barrier (PRB): Batch and column studies, *Geosciences*, 2020, 10, 2.
- [68] Liao G, He W, and He Y, Investigation of microstructure and photocatalytic performance of a modified zeolite supported nanocrystal tio₂ composite, *Catalysts*, 2019, 9(6).
- [69] Mohammadkhani B, Tabesh H, Houshmand

- aspects, *Chemical Engineering Journal*, 2016 , 304, 289–302.
- [88] Kovacic M, Solar-driven photocatalytic treatment of diclofenac using immobilized TiO₂-based zeolite composites, *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(18), 17982–17994.
- [89] Liu M, Zhang L, Xi B, Yu S, and Hu X, Degradation of ciprofloxacin by TiO₂/Fe₂O₃/zeolite catalyst-activated persulfate under visible LED light irradiation, *RSC Advances*, 2017, 7, 51512–20.
- [90] Xiang Q, Fukahori S, Yamashita N, Tanaka H, and Fujiwara T, Removal of crotamiton from reverse osmosis concentrate by a TiO₂ /Zeolite composite sheet, *Applied Sciences*, 2017, 7(8), 778.
- [91] Sethaya N, Chindaprasirt P, Yin S, and Pimraksa K, TiO₂-zeolite photocatalysts made of metakaolin and rice husk ash for removal of methylene blue dye, *Powder Technology*, 2017, 313, 417–426.
- [92] Taghvaei H, Farhadian M, davari N, and maazi S, Preparation, characterization and photocatalytic degradation of methylene blue by Fe³⁺-doped TiO₂ supported on natural zeolite using response surface methodology, *Advances in Environmental Technology*, 2017, 3(4), 205–216.
- [93] Znad H, Abbas K, Hena S, and Awual R, Synthesis a novel multilamellar mesoporous TiO₂/ZSM-5 for photo-catalytic degradation of methyl orange dye in aqueous media, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018, 6(1), 218-27.
- [94] Salam A, Agustina T.E, and Mohadi R, Photocatalytic degradation of procion red synthetic dye using ZnO-Zeolite composites, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2018, 7(8), 54–59.
- [95] Liu R, Ji Z, Wang J, Zhang J. Mesocrystalline TiO₂/sepiolite composites for the effective degradation of methyl orange and methylene blue. *Frontiers of Materials Science*, 2018, 12(3), 292-303.
- [96] Liu X, Liu Y, Lu S, Guo W, and Xi B, Performance and mechanism into TiO₂ / Zeolite composites for sulfadiazine adsorption and photodegradation, *Chemical Engineering Journal*,
- [79] Alakhras F, Alhajri E, Haounati R, Ouachtak H, Addi A.A, and Saleh T.A, A comparative study of photocatalytic degradation of Rhodamine B using natural-based zeolite composites, *Surfaces and Interfaces*, 2020, 20, 100611.
- [80] Su T, Zhao C, Deng H, and Shi J, Role of 13X zeolite for photochemical degradation of antibiotic oxytetracycline in aqueous solution: Comparison between TiO₂ and TiO₂ / 13X system, *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 2014, 6(1), 454–458.
- [81] Maraschi F., TiO₂ -modified zeolites for fluoroquinolones removal from wastewaters and reuse after solar light regeneration, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, 2(4), 2170-2176.
- [82] Kanakaraju D, Kockler J, Motti C.A, Glass B.D, and Oelgemöller M, Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 166–167, 45–55.
- [83] Zhang W, Xiao X, Zheng L, and Wan C, Fabrication of TiO₂ /MoS₂ @zeolite photocatalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange under visible light, *Applied Surface Science*, 2015, 358, 468–478.
- [84] Chang C, Wang J, Ouyang T, Zhang Q, and Jing Y, Photocatalytic degradation of acetaminophen in aqueous solutions by TiO₂ / ZSM-5 zeolite with low energy irradiation, *Materials Science and Engineering B*, 2015, 196, 53–60.
- [85] Nagarjuna R, Challagulla S, Alla N, and Roy S, Synthesis and characterization of reduced-graphene oxide/TiO₂/Zeolite-4A: A bifunctional nano composite for abatement of methylene blue, *Materials & Design*, 2015, 86, 621-6.
- [86] Gou J., Fabrication of Ag₂O/TiO₂-Zeolite composite and its enhanced solar light photocatalytic performance and mechanism for degradation of norfloxacin, *Chemical Engineering Journal*, 2017 ,308, 818–826.
- [87] Salaeh S., Diclofenac removal by simulated solar assisted photocatalysis using TiO₂-based zeolite catalyst; mechanisms, pathways and environmental

Journal of Alloys and Compounds, 2020, 825, 154008.

[105] Agustina T.E, Melwita E, Bahrin D, Gayatri R, and Purwaningtyas I.F, Synthesis of nano-photocatalyst ZnO-natural zeolite to degrade procion red, *International Journal of Technology*, 2020, 11(3), 472–481.

[106] Abbas K.K, Shabeeb K.M, Aljanabi A.A.A, and Al-Ghaban A.H, Photocatalytic degradation of Cefazolin over spherical nanoparticles of TiO₂/ZSM-5 mesoporous nanoheterojunction under simulated solar light, *Environmental Technology & Innovation*, 2020, 20, 101070.

[107] Farhadi N, Tabatabaie T, Ramavandi B, and Amiri F, Optimization and characterization of zeolite-titanate for ibuprofen elimination by sonication/hydrogen peroxide/ultraviolet activity, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2020, 67, 105122.

[108] Badvi K and Javanbakht V, Enhanced photocatalytic degradation of dye contaminants with TiO₂ immobilized on ZSM-5 zeolite modified with nickel nanoparticles, *Journal of Cleaner Production*, 2020, 280, 124518.

[109] Gayatri R, Agustina T.E, Bahrin D, Moeksin R, and Gustini G, Preparation and Characterization of ZnO-Zeolite Nanocomposite for Photocatalytic Degradation by Ultraviolet Light, *Journal of Ecological Engineering*, 2020, 22(2), 178–186.

2018, 350, 131–147.

[97] Shokrolahi S, Farhadian M, and Davari N, Degradation of Enrofloxacin antibiotic in contaminated water by ZnO / Fe₂O₃ / Zeolite nanophotocatalyst, *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, 2019, 12, 150–155.

[98] Fatkhasari Y, Rouf N.A, Ermadayanti W.A, and Kurniawan R.Y, Synthesis of TiO₂/Zeolite-A Composite for the Removal of Methylene Blue on Direct Sunlight, *Jurnal Teknik ITS*, 2019, 8(2), 115-120.

[99] Rahimi B, Jafari N, Abdollahnejad A, Farrokhzadeh H, and Ebrahimi A, Application of efficient photocatalytic process using a novel BiVO₄ / TiO₂-NaY zeolite composite for removal of acid orange 10 dye in aqueous solutions: Modeling by response surface methodology (RSM), *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(4), 103253.

[100] Li H, Zhang W, and Liu Y, HZSM-5 zeolite supported boron-doped TiO₂ for photocatalytic degradation of ofloxacin, *Journal of Materials Research and Technology*, 2020, 9(2), 2557–2567.

[101] Vaez Z and Javanbakht V, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZSM-5 / ZnO nanocomposite modified by Ag nanoparticles for methyl orange degradation, *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, 2019, 388, 112064.

[102] Azari B, Pourahmad A, Sadeghi B, Mokhtary M, Incorporation of Zinc Oxide Nanoparticles in RHA-MTW Zeolite and its Application for Degradation of Dye, *Journal of Nanoanalysis*, 2020, 7(3), 180–91.

[103] Mohammadi R, Feyzi M, and Joshaghani M, Synthesis of ZnO-magnetic / ZSM-5 and its application for removal of disperse Blue 56 from contaminated water, *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 2020, 153, 107969.

[104] Li R, Li W, Jin C, He Q, and Wang Y, Fabrication of ZIF-8 @ TiO₂ micron composite via hydrothermal method with enhanced absorption and photocatalytic activities in tetracycline degradation,