

Photocatalytic Removal of Ethylene Dichloride Using PANi-TiO₂ Nanocomposites Supported on Glass Beads: Process Optimization by RSM-CCD Approach

M. Mohsenzadeh¹, S.A. Mirbagheri²

1. PhD Student, Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran

2. Prof., Dept. of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, K.N. Toosi University of Technology, Tehran, Iran
(Corresponding Author) mirbagheri@kntu.ac.ir

(Received Jan. 8, 2019 Accepted Feb. 17, 2019)

To cite this article:

Mohsenzadeh, M., Mirbagheri, S.A., 2020, "Photocatalytic removal of ethylene dichloride using pani-TiO₂ nanocomposites supported on glass beads: process optimization by RSM-CCD approach" Journal of Water and Wastewater, 31(1), 39-52. Doi: 10.22093/wwj.2019.166423.2805. (In Persian)

Abstract

Ethylene dichloride is one of the most important chlorinated hydrocarbons in the petrochemical industry, which is mainly used to produce vinyl chloride monomer, the main precursor of PVC production. Iran is one of the largest PVC producers in the world. During the production of 1000 kg of ethylene dichloride, about 0.4 m³ wastewater is produced containing 50-200 mg/L of ethylene dichloride. In this study, heterogeneous photocatalysis was used for degradation of this chlorinated hydrocarbon. PANi-TiO₂ nanocomposite was immobilized on glass beads by a modified dip coating and heat attachment method. The morphology characteristics were confirmed by scanning electron microscope, energy dispersive X-ray spectroscopy and ultraviolet-visible spectroscopy. A pilot scale packed bed recirculating batch photocatalytic reactor was used for conducting photocatalytic experiments. Response surface methodology based on central composite design was used to evaluate and optimize the effect of ethylene dichloride concentration, residence time, pH and coating mass as independent variables on the photocatalytic degradation of ethylene dichloride as the response function. Based on the results, actual and RSM predicted results were well fitted with R² of 0.9870, adjusted R² of 0.9718 and predicted R² of 0.9422. Optimum conditions were the ethylene dichloride concentration of 250 mg/L, reaction time of 240 min, pH of 5 and immobilized mass of 0.5 mg/cm², which resulted in 88.84% photocatalytic degradation. Kinetic of the photocatalytic degradation at optimal condition followed the Langmuir-Hinshelwood first order reaction with k=0.0095 min⁻¹ with R²=0.9455. Complete photocatalytic degradation of ethylene dichloride was achieved after 360 min. Based on the results, it may be argued that the designed and constructed photocatalytic reactor has the potential for industrialization.

Keywords: Ethylene Dichloride, PANi-TiO₂ Nanocomposite, Photocatalytic Oxidation, Response Surface Methodology.



مجله آب و فاضلاب، دوره ۳۱، شماره ۱، صفحه: ۳۹-۵۲

حذف فتوکاتالیستی اتیلن دی کلراید توسط نانوکامپوزیت پلی آنیلین - دی اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر سطح گلوله‌های شیشه‌ای: بهینه‌سازی به روش سطح پاسخ-طراحی مرکب مرکزی

مهدی محسن‌زاده^۱، سید احمد میرباقری^۲

۱- دانشجوی دکترای مهندسی عمران- محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران،

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

۲- استاد، گروه مهندسی محیط زیست، دانشکده مهندسی عمران،

دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی، تهران، ایران

نویسنده مسئول) mirbagheri@kntu.ac.ir

(دریافت ۹۷/۱۰/۱۸ پذیرش ۹۷/۱۱/۲۸)

برای ارجاع به این مقاله به صورت زیر اقدام فرمایید:

محسن‌زاده، م.، میرباقری، س.ا.، ۱۳۹۹، "حذف فتوکاتالیستی اتیلن دی کلراید توسط نانوکامپوزیت پلی آنیلین-دی اکسید تیتانیوم تثبیت شده بر سطح گلوله‌های شیشه‌ای: بهینه‌سازی به روش سطح پاسخ-طراحی مرکب مرکزی" مجله آب و فاضلاب، ۳۱(۱)، ۳۹-۵۲.

Doi: 10.22093/wwj.2019.166423.2805

چکیده

اتیلن دی کلراید یکی از مهم‌ترین هیدروکربن‌های کلرینه در پساب صنایع پتروشیمی است که عمدتاً برای تولید مونومر وینیل کلراید که پیش ماده اصلی تولید پی‌وی سی است، استفاده می‌شود. ایران یکی از بزرگ‌ترین تولیدکنندگان پی‌وی سی در جهان است. در فرایند تولید ۱۰۰۰ کیلوگرم اتیلن دی کلراید، در حدود ۴/۰ مترمکعب پساب تولید می‌شود که حاوی ۵۰ تا ۲۰۰ میلی‌گرم در لیتر اتیلن دی کلراید است. در این پژوهش، روش تجزیه فتوکاتالیستی برای حذف این هیدروکربن کلرینه مورد استفاده قرار گرفت. نانوکامپوزیت PANI-TiO_2 به روش لایه‌نشانی غوطه‌وری بر سطح گلوله‌های شیشه‌ای تثبیت شد. خصوصیات مورفولوژی نانوکامپوزیت PANI-TiO_2 با استفاده از تحلیل‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش مورد تأیید قرار گرفت. یک راکتور فتوکاتالیستی بستر ثابت در مقیاس نیمه صنعتی برای آزمایش‌های فوتوکاتالیستی مورد استفاده قرار گرفت. روش سطح پاسخ بر اساس طراحی مرکب مرکزی برای ارزیابی و بهینه‌سازی پارامترهای غلظت اولیه اتیلن دی کلراید، زمان ماند، pH و ضخامت پوشش به‌عنوان پارامترهای مستقل و حذف فتوکاتالیستی اتیلن دی کلراید به‌عنوان پاسخ، در نظر گرفته شد. بر اساس نتایج به‌دست آمده، داده‌های واقعی و مقادیر پیش‌بینی شده توسط روش سطح پاسخ با ضریب رگرسیون 0.987 و ضریب رگرسیون اصلاح شده 0.9718 و ضریب رگرسیون پیش‌بینی شده 0.9422 همبستگی داشتند. مطابق نتایج، در شرایط بهینه غلظت اولیه اتیلن دی کلراید 250 میلی‌گرم در لیتر، زمان ماند 240 دقیقه، pH برابر 5 و ضخامت پوشش $5/0$ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع، درصد تجزیه فتوکاتالیستی اتیلن دی کلراید $88/84$ بود. سینتیک تجزیه فتوکاتالیستی در شرایط بهینه از مدل مرتبه اول لانگمیر-هینشلوود با ثابت سرعت مرتبه اول (K) برابر 0.0095 و ضریب رگرسیون برابر 0.9455 پیروی می‌کرد. حذف کامل فتوکاتالیستی اتیلن دی کلراید پس از 360 دقیقه به‌دست آمد. از نتایج به‌دست آمده در این پژوهش می‌توان نتیجه گرفت راکتور طراحی و ساخته شده، احتمالاً قابلیت صنعتی شدن را دارد.

واژه‌های کلیدی: اتیلن دی کلراید، نانوکامپوزیت PANI-TiO_2 ، اکسیداسیون فتوکاتالیستی، روش سطح پاسخ



۱- مقدمه

دی اتیل اتر، هیدروکسید سدیم و اتانول از شرکت مرک^۳ آلمان خریداری شدند. آمونیوم پروکسو دی سولفات (APS) از شرکت فلوکا و نانوذرات دی اکسید تیتانیم (فاز آناز با اندازه متوسط ذرات ۲۰ نانومتر) از شرکت US-Nano آمریکا خریداری شدند. در این پژوهش از آب خالص بدون یون برای تهیه محلول ها استفاده شد.

۲-۲- روش نمونه برداری و تحلیل

نمونه‌های اتیلن دی کلراید مطابق استاندارد 6010 از کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب نمونه‌گیری و نگهداری شدند و مطابق روش 6200B تحلیل شدند (APHA, 2012). تحلیل کروماتوگرافی گازی با استفاده از دستگاه کروماتوگرافی Agilent technologies 7890B GC system و آشکارساز انتخابی جرمی مدل 7955A MSD انجام شد.

۲-۳- لایه نشانی نانوکامپوزیت PANi-TiO₂

لایه نشانی نانوکامپوزیت PANi-TiO₂ توسط روش اصلاح شده غوطه‌وری و پیوند گرمایی انجام شد.

گلوله‌های شیشه‌ای با قطر ۱۰ میلی‌متر به‌عنوان بستر کاتالیست انتخاب شدند و در محلول اسید هیدروفلوریک ۵ درصد به مدت ۲۴ ساعت قرار داده شدند تا سطح آن‌ها زبر شود. سپس ۳ گرم نانوکامپوزیت PANi-TiO₂ در ۲۰۰ میلی‌لیتر آب خالص بدون یون ریخته شد و به مدت ۱ ساعت تحت ارتعاش اولتراسونیک قرار گرفت تا نانوذرات PANi-TiO₂ به خوبی در محلول پراکنده شوند (شکل ۱-ا). گلوله‌های شیشه‌ای به دقت شمارش و وزن شدند و در درون صافی استیل ریخته شدند (شکل ۱-ب). پس از آن صافی استیل حاوی گلوله‌های شیشه‌ای درون محلول حاوی نانوکامپوزیت PANi-TiO₂ غوطه‌ور شد و به مدت ۳۰ دقیقه بر روی همزن مغناطیسی قرار گرفت (شکل ۱-ج). سپس صافی استیل حاوی گلوله‌ها از محلول خارج شد و به مدت یک ساعت در آن در دمای ۸۰ درجه سلسیوس برای خشک شدن قرار گرفت. سپس گلوله‌های لایه‌نشانی شده (شکل ۱-د) برای عملیات حرارتی درون کوره الکتریکی در دمای ۵۵۰ درجه به مدت یک ساعت قرار گرفتند.

اتیلن دی کلراید^۱ یکی از خطرناک‌ترین هیدروکربن‌های کلرینه است که به‌طور عمده در صنعت پتروشیمی برای تولید وینیل کلراید که پیش ماده تولید پلی وینیل کلراید^۲ است، به کار می‌رود. این ماده یک مایع بی‌رنگ و سمی و با بویی شبیه کلروفرم است (Boukha et al., 2018). تاکنون پژوهش‌های زیادی در حذف فتوکاتالیستی اتیلن دی کلراید انجام نشده است. با این حال، تحقیقات اندک انجام شده نشان می‌دهد که حذف فتوکاتالیستی اتیلن دی کلراید توسط نانوکامپوزیت‌های مختلف مانند TiO₂ و ZnO (Eydivand and Nikazar, 2015)، Sulfur-doped TiO₂ (Lin et al., 2014a)، Fe-TiO₂ (Hung et al., 2008) و V-TiO₂ (Lin et al., 2014b) با موفقیت انجام شده است. دی اکسید تیتانیم به‌طور گسترده به‌عنوان فتوکاتالیست مورد استفاده قرار می‌گیرد. با این حال، همپوشانی طیفی کم بین طیف جذبی دی اکسید تیتانیم و طیف نور مرئی، پتانسیل تجاری‌سازی این روش را به دلیل نرخ پایین واکنش‌های نوری در محدوده طیف مرئی محدود می‌کند. به‌علاوه فعالیت فتوکاتالیستی توسط باز ترکیبی زوج الکترون و حفره محدود می‌شود (Mohammadi and Sabbaghi, 2014) برای غلبه بر این معایب، دی اکسید تیتانیم با یک ترکیب فلزی یا غیر فلزی دیگر دوپ می‌شود. به‌عنوان مثال در برخی پژوهش‌های قبلی دی اکسید تیتانیم با پلی آنیلین دوپ شده است (Yu et al., 2019). دی اکسید تیتانیم یک نیمه هادی نوع n و PANi یک پلیمر هادی نوع p است که ترکیب آنها منجر به کاهش شکاف انرژی و جلوگیری از باز ترکیبی الکترون و حفره می‌شود و در نتیجه موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیستی در محدوده نور مرئی می‌شود (Zhou et al., 2019). نانوکامپوزیت PANi-TiO₂ به روش‌های مختلف برای استفاده‌های فتوکاتالیستی بر روی بسترهای مختلف تثبیت شده است (Jinzhang et al., 2007).

۲- مواد و روش‌ها

۱-۲- مواد شیمیایی

اتیلن دی کلراید، آنیلین، ان هگزان، اسید هیدروکلریک ۳۷ درصد،

¹ Ethylene Dichloride

² Poly Vinyl Chloride (PVC)

³ Merck



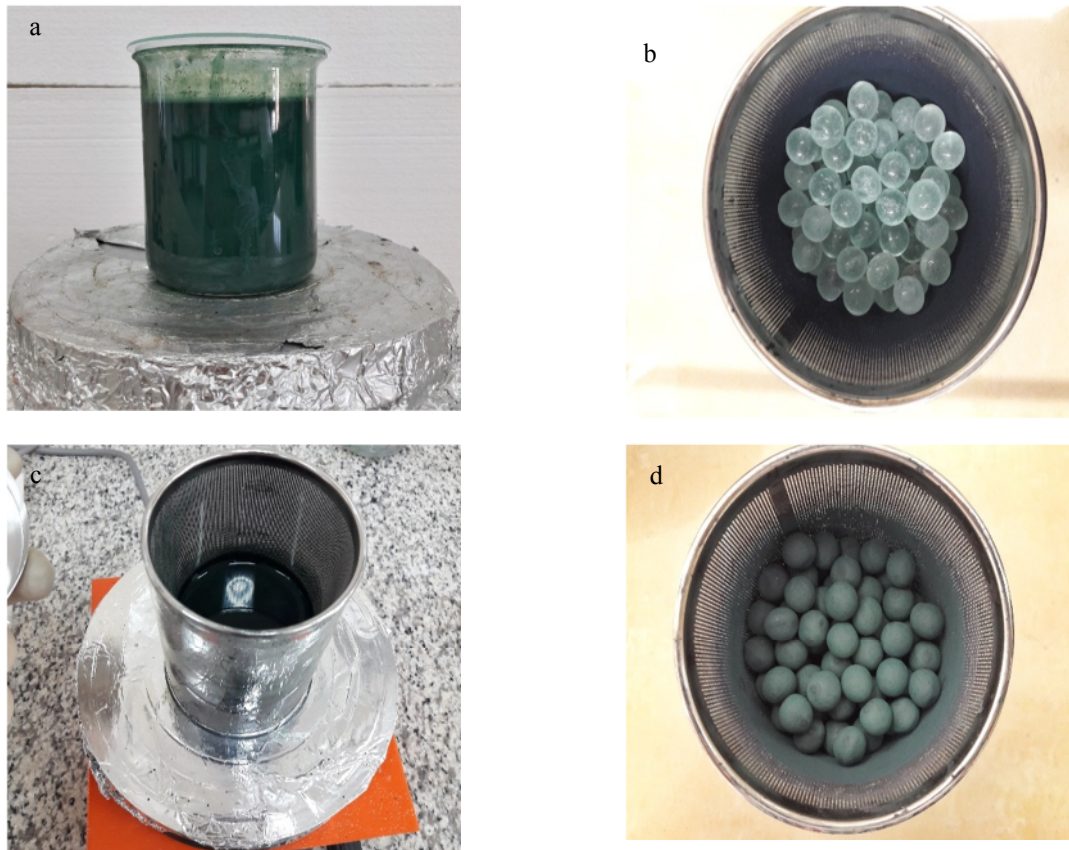


Fig. 1. Images of a) PAni-TiO₂ solution making, (b) uncoated glass beads, (c) coating process and (d) coated glass beads

شکل ۱- (a) - محلول PAni-TiO₂, (b) - گلوله‌های بدون پوشش، (c) عملیات پوشش دهی، (d) گلوله‌های شیشه‌ای پوشش یافته

نهایت کوره خنک شد و به دمای محیط رسید. ضخامت لایه نشانی برابر $\frac{W}{nA}$ است که W تفاوت وزن بین گلوله‌های پوشش یافته و گلوله‌های بدون پوشش، n تعداد گلوله‌های پوشش یافته و A مساحت سطح یک گلوله شیشه‌ای است.

3 انجام شد. محاسبه شکاف انرژی با استفاده از نمودار تاک^۵ به وسیله دستگاه اسپکتروفتومتر JASCO V 730 انجام شد.

۲-۵- راکتور فتوکاتالیستی

یک راکتور فتوکاتالیستی در مقیاس نیمه‌صنعتی برای تجزیه فتوکاتالیستی اتیلن دی‌کلراید طراحی و ساخته شد. سه راکتور استوانه‌ای شکل به صورت سری به هم متصل شدند و در مرکز هندسی سه متمرکز کننده نوری آلومینیومی به قطر ۱۵ سانتی‌متر و فاصله محوری ۲۰ سانتی‌متر از یکدیگر نصب شدند. هر راکتور شامل سه استوانه هم‌مرکز و یک لامپ مرکزی بود. مخزن پساب به حجم ۶ لیتر، مخزن تنظیم دمای اطراف راکتور به حجم ۸ لیتر و

نهایت کوره خنک شد و به دمای محیط رسید. ضخامت لایه نشانی برابر $\frac{W}{nA}$ است که W تفاوت وزن بین گلوله‌های پوشش یافته و گلوله‌های بدون پوشش، n تعداد گلوله‌های پوشش یافته و A مساحت سطح یک گلوله شیشه‌ای است.

۲-۴- مشخصه‌یابی نانوکامپوزیت PAni-TiO₂

آزمون‌های مشخصه‌یابی به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱، طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۲ و طیف‌سنجی مرئی-فرابنفش^۳ برای توصیف خصوصیات PAni-TiO₂ مورد استفاده قرار گرفتند. برای تهیه عکس‌های SEM، نانوذرات PAni-TiO₂ به‌روش کندوپاش^۴ با استفاده از دستگاه Desk Sputter coater

¹ Scanning Electron Microscope (SEM)

² Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)

³ Ultraviolet-visible spectroscopy

⁴ Sputtering

⁵ Tauc



$$Y_{\text{pred}} = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j \quad (1)$$

که در این معادله

Y_{pred} مقدار پیش‌بینی شده پارامتر پاسخ، β_0 یک ضریب ثابت، β_i تأثیر خطی پارامتر " β_{ii}, x_i " اثر مرتبه دوم پارامتر x_i ، β_{ij} اثر متقابل خطی پارامتر x_i و x_j است (Sakkas et al., 2010). اهمیت آماری هر ضریب با استفاده از تحلیل واریانس ANOVA توسط نرم‌افزار Stat-Ease Design Expert v11.1.0.1, trial version بررسی شد.

۲-۷- تجزیه فتوکاتالیستی اتیلن دی کلراید

برای بررسی عملکرد تجزیه فتوکاتالیستی اتیلن دی کلراید، ۵ لیتر پساب حاوی غلظت‌های مورد نظر اتیلن دی کلراید تهیه شد. برای تنظیم pH از HCl و NaOH ۲ مولار استفاده شد. دمای آزمایش با اضافه کردن قطعات یخ به مخزن تنظیم دما زیر ۱۵ درجه سلسیوس نگهداری شد. تمامی آزمایش‌ها در دبی پساب ۵۰ لیتر بر ساعت، جریان هوادهی ۲ لیتر بر دقیقه و تابش لامپ زنون ۱۵۰ وات انجام شد. در زمان‌های نمونه‌برداری، یک نمونه برای تحلیل GC-MS مطابق با روش استاندارد تحلیل B6۲۰۰ کتاب روش‌های استاندارد برای آزمایش‌های آب و فاضلاب برداشته و تحلیل شد (APHA, 2012). سپس درصد حذف اتیلن دی کلراید بر اساس معادله زیر محاسبه شد

$$\text{درصد حذف اتیلن دی کلراید} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \quad (2)$$

که در این معادله

C_0 غلظت اولیه اتیلن دی کلراید در زمان اولیه، C_t غلظت اتیلن دی کلراید در زمان t است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه‌یابی

مقایسه تصاویر SEM در شکل ۳-ا و شکل ۳-ب نشان می‌دهد که نانوذرات PANi-TiO₂ به‌طور موفقیت‌آمیزی روی سطح گلوله‌های شیشه‌ای تثبیت شدند، ذرات تقریباً کروی شکل بودند و توزیع نانوذرات TiO₂ در ماتریس PANi یکنواخت بوده است و توده بزرگی مشاهده نشد. نانوذرات دی اکسید تیتانیوم تأثیر زیادی روی

مخزن گرماساز و سرماساز به حجم ۸ لیتر از جنس پلکسی گلس ساخته شدند. قطعات یخ برای خنک کردن دمای آب مورد استفاده قرار گرفتند. یک فلومتر برای تنظیم جریان پساب در بازه ۶ تا ۶۰ لیتر در ساعت و یک فلومتر با دبی ۲ تا ۱۰ لیتر بر دقیقه برای تنظیم میزان هوادهی ورودی به مخزن پساب استفاده شدند. پمپ هوادهی با دبی ۴۵ لیتر بر دقیقه، پمپ آب از نوع سانتریفیوژ با دبی ۱۰ لیتر بر دقیقه و پمپ پساب از نوع سانتریفیوژ با دبی ۱۰ لیتر بر دقیقه مورد استفاده قرار گرفت. شکل ۲ راکتور فتوکاتالیستی طراحی و ساخته شده را نشان می‌دهد.

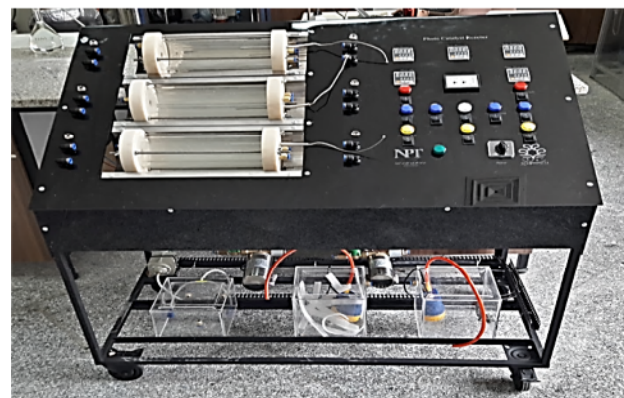


Fig. 2. Designed and built photocatalytic reactor

شکل ۲- راکتور فتوکاتالیستی طراحی و ساخته شده

۲-۶- طراحی آزمایش

در این پژوهش، روش سطح پاسخ مبتنی بر طراحی مرکب مرکزی برای طراحی آزمایش‌ها به کار گرفته شد. پارامترهای مستقل شامل غلظت اولیه اتیلن دی کلراید، زمان ماند، pH و ضخامت لایه نشانی به ترتیب A, B, C و D بودند. راندمان حذف اتیلن دی کلراید به عنوان پارامتر پاسخ در نظر گرفته شد. محدوده و سطح این پارامترها بر اساس ادبیات موضوع و آزمایش‌های مقدماتی، همانطور که در جدول ۱ نشان داده شده است، تعیین شدند.

روش سطح پاسخ یک معادله رگرسیون چند متغیره را برای پیش‌بینی پارامتر پاسخ با استفاده از کمترین مقدار داده ارائه می‌کند. در این پژوهش تعداد کل آزمایش‌ها بر اساس طراحی ۲۷ آزمایش تعیین شد که شامل ۱۶ آزمایش فاکتوریل، ۸ آزمایش محوری و ۳ آزمایش مرکزی بود. معادله برازش شده می‌تواند یک چند جمله‌ای حداکثر درجه دو به فرم زیر باشد

جدول ۱- محدوده و سطح پارامترهای مستقل

Table 1. Range and level of independent parameters

Factors	Units	- α	Low (-1)	Middle (0)	High (+1)	+ α
A: EDC Concentration	mg/L	100	150	200	250	300
B: Residence Time	min	60	120	180	240	300
C: pH		3	5	7	9	11
D: Coating Mass	mg/cm ²	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8

بیشتر از TiO₂ است اما در محدوده UV پایین‌تر است (Yang et al., 2017). این نتیجه با نتیجه به دست آمده در پژوهش حاضر در محدوده نور مرئی همخوانی دارد.

۳-۲- مدل‌سازی به روش سطح پاسخ

آزمایش‌های طراحی شده، درصد حذف واقعی به دست آمده از داده‌های آزمایشگاهی و درصد حذف تخمین زده توسط مدل‌سازی به روش سطح پاسخ در جدول ۲ نشان داده شده است.

مدل نهایی روش سطح پاسخ را می‌توان به صورت زیر بیان کرد

$$(۴) \quad = \text{درصد حذف اتیلن دی کلراید} \\ 7.37151 + 0.045054 \times A + 0.550304 \times B - 0.156145 \times C - 8.16469 \times D - 0.000890 \times B^2$$

کفایت مدل با استفاده از ANOVA بررسی و در جدول ۳ نشان داده شده است. F value مدل برابر ۱۴۳/۴۲ بود که دلالت بر این دارد که مدل معنی‌دار است. اگر P-Values کمتر از ۰/۰۵ باشد، نشان می‌دهد که ترم‌های مدل معنی‌دار هستند. بنابراین در این پژوهش ترم‌های A، B و B² ترم‌های معنی‌دار هستند. مقدار عدم برازش برابر ۰/۵۱ نشان می‌دهد که عدم برازش نسبت به خطای محض، معنی‌دار نیست. R² پیش‌بینی شده برابر ۰/۹۸۷۰ تناسب منطقی با R² تنظیم شده برابر ۰/۹۷۱۸ دارد و تفاوت این دو کمتر از ۰/۲ درصد است. نسبت دقت برابر ۴۴/۴۱۳ نشان می‌دهد که این مدل می‌تواند برای پیش‌بینی داده‌های آزمایشگاهی این پژوهش مورد استفاده قرار گیرد.

۳-۳- اثر پارامترهای عملیاتی بر راندمان حذف اتیلن

دی کلراید

اثر پارامترهای عملیاتی شامل غلظت اولیه اتیلن دی کلراید (A)، زمان ماند (B)، pH (C) و ضخامت پوشش (D) بر راندمان حذف

پلیمریزاسیون و تشکیل PANi به صورت همگن در اطراف ذرات دی اکسید تیتانیوم دارند. شکل ۳-c و شکل ۳-d تصاویر SEM از مقطع عرضی گلوله‌های شیشه‌ای پوشش یافته را نشان می‌دهند. شکل ۳-e و شکل ۳-f تحلیل EDS گلوله‌های شیشه‌ای بدون پوشش و پوشش یافته را نشان می‌دهند. شدت هر پیک متناسب با درصد وزنی اتم‌هاست. بر اساس نتایج پیک‌های Ti، Si، O و C و N در نمونه‌ها، حضور PANi-TiO₂ روی سطح گلوله‌های پوشش یافته مشاهده شد.

شکاف انرژی TiO₂ و PANi-TiO₂ با استفاده از طیف جذبی با استفاده از نمودار تاک مورد ارزیابی قرار گرفت (Mohammadikish et al., 2013, Soltani et al., 2014)

$$(۳) \quad (ahv) = B (hv - E_g)^n$$

که در این معادله

B یک ضریب، $v = hc/\lambda$ ، ثابت پلانک، $a = 2.303A/d$ ، $(6.626 \times 10^{-34} \text{ js})$ ، c سرعت نور، λ طول موج بر حسب نانومتر، E_g شکاف انرژی متوسط و n نوع گذار مربوط به نحوه محاسبه شکاف انرژی مستقیم و غیر مستقیم است. اگر n=0.5، آنگاه شکاف انرژی مستقیم است (Yang et al., 2017). همان‌طور که در شکل ۴ نشان داده شده است، شکاف انرژی نانوذرات TiO₂ و PANi-TiO₂ از بخش خطی نمودار (ahv) در برابر hv در حدود ۳/۳ و ۲/۴ الکترون ولت تخمین زده شده است. این نتایج نشان می‌دهد که شکاف انرژی نانوکامپوزیت PANi-TiO₂ نسبت به TiO₂ کمتر است. بنابراین تحت تابش نور مرئی، نانوکامپوزیت PANi-TiO₂ فعالیت فتوکاتالیستی بیشتری نسبت به TiO₂ دارد. در پژوهش دیگری نیز مشاهده شد که جذب PANi-TiO₂ در محدوده نور مرئی



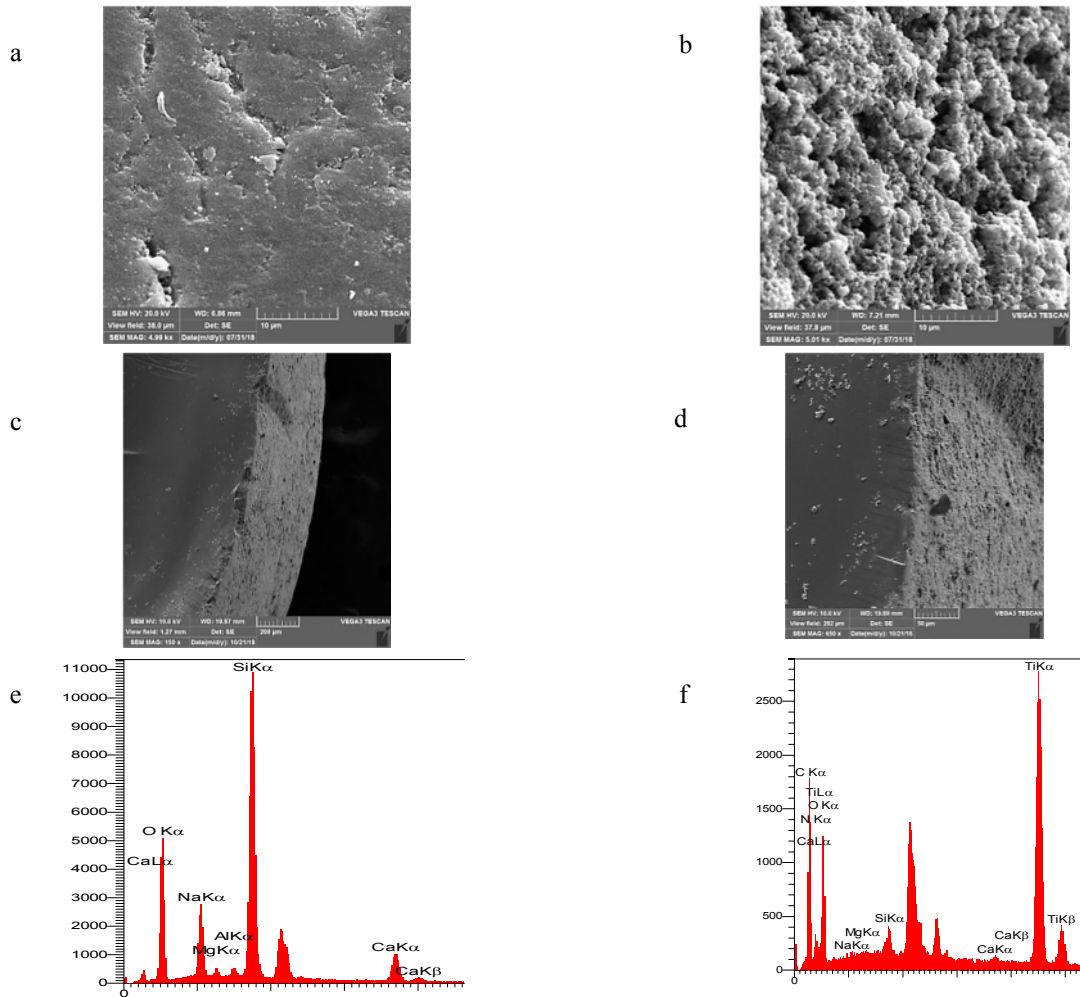


Fig. 3. SEM images of (a) uncoated glass bead, (b) coated glass bead, (c) and (d) cross image of coated glass bead, EDS spectra for (e) uncoated glass bead (f) coated glass beads

شکل ۳- تصاویر SEM (a) گلوله شیشه‌ای بدون پوشش، (b) گلوله شیشه‌ای پوشش یافته، (c) و (d) تصاویر سطح مقطع گلوله شیشه‌ای پوشش یافته، (e) و (f) طیف EDS گلوله شیشه‌ای بدون پوشش و پوشش یافته

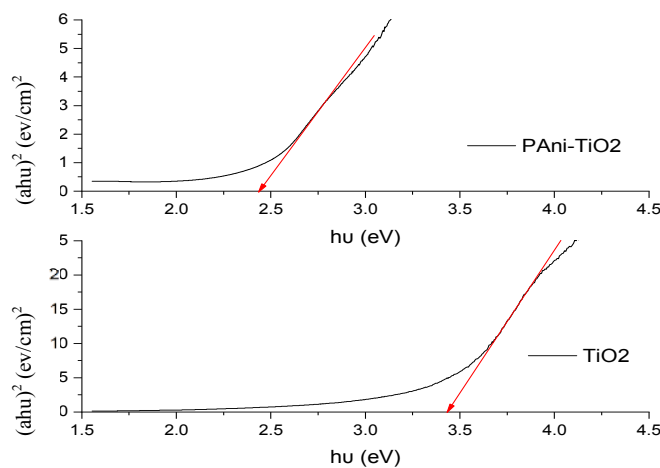


Fig. 4. Tauc plot of TiO_2 and $PANi-TiO_2$ nanoparticles

شکل ۴- نمودار تاک دی اکسید تیتانیوم و نانوکامپوزیت $PANi-TiO_2$



جدول ۲- طراحی مرکب مرکزی و نتایج آزمایش‌های تجزیه فتوکاتالیستی اتیلن دی‌کلراید

Table 2. Central composite design matrix and results for photocatalytic degradation of ethylene dichloride

Run	Space type	A: EDC	B:	C: pH	D: Coating	Removal	Removal RSM
		Concentration	Residence Time		mass	(Actual)	(predicted)
		(mg/L)	(min)		(mg/cm ²)	(%)	(%)
1	Axial	200	180	7	0.8	77.93	78.98
2	Factorial	150	240	5	0.7	90.1	88.44
3	Factorial	250	240	9	0.5	93.2	93.96
4	Factorial	150	240	5	0.5	89.1	90.08
5	Axial	200	60	7	0.6	42.34	40.2
6	Factorial	150	120	9	0.7	55.48	60.23
7	Center	200	180	7	0.6	83.33	80.61
8	Axial	300	180	7	0.6	88.8	85.11
9	Factorial	250	240	9	0.7	93.01	92.32
10	Axial	200	180	11	0.6	79.35	79.98
11	Axial	100	180	7	0.6	79.95	76.1
12	Center	200	180	7	0.6	83.64	80.61
13	Factorial	150	120	9	0.5	59.08	61.86
14	Factorial	250	120	9	0.5	68.43	66.37
15	Factorial	250	240	5	0.5	91.59	94.58
16	Axial	200	180	7	0.4	80.87	82.24
17	Factorial	250	120	5	0.7	61.24	65.36
18	Factorial	250	240	5	0.7	90.14	92.95
19	Factorial	250	120	5	0.5	67.7	66.99
20	Factorial	150	240	9	0.7	88.26	87.82
21	Axial	200	300	7	0.6	96.18	95.38
22	Center	200	180	7	0.6	77.36	80.61
23	Factorial	150	120	5	0.7	62.05	60.85
24	Axial	200	180	3	0.6	83.04	81.23
25	Factorial	150	240	9	0.5	89.62	89.45
26	Factorial	250	120	9	0.7	66.22	64.73
27	Factorial	150	120	5	0.5	61.48	62.49

جدول ۳-آزمون ANOVA برای مدل درجه دوم سطح پاسخ حذف اتیلن دی‌کلراید

Table 3. ANOVA test for response surface quadratic model of ethylene dichloride degradation

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F-value	p-value	
Model	4979.69	5	995.94	143.42	< 0.0001	significant
A-EDC concentration	121.79	1	121.79	17.54	0.0004	
B-Residence time	4565.77	1	4565.77	657.5	< 0.0001	
C-pH	2.34	1	2.34	0.3371	0.5677	
D-Coating mass	16	1	16	2.3	0.144	
B ²	273.79	1	273.79	39.43	< 0.0001	
Residual	145.83	21	6.94			
Lack of fit	120.78	19	6.36	0.5077	0.833	not significant
Pure error	25.04	2	12.52			
Cor total	5125.52	26				



اتیلن دی کلراید در شکل ۵ نشان داده شده است.

۳-۳-۱- تأثیر غلظت اولیه اتیلن دی کلراید

در این پژوهش، محدوده غلظت‌های ۱۵۰ تا ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر از اتیلن دی کلراید برای آزمایش‌های تجزیه فتوکاتالیستی در نظر گرفته شد. به‌طور کلی، سرعت تجزیه فتوکاتالیستی با افزایش غلظت آلاینده به یک سطح بهینه افزایش می‌یابد و افزایش بیشتر در غلظت آلاینده منجر به کاهش سرعت تجزیه می‌شود. با افزایش غلظت اولیه آلاینده، احتمال واکنش بین آلاینده و جایگاه‌های فعال کاتالیست که بر روی سطح گلوله‌های شیشه‌ای تثبیت شده‌اند نیز افزایش می‌یابد. بنابراین، سرعت تجزیه فتوکاتالیستی به یک سطح بهینه افزایش می‌یابد. افزایش بیشتر در غلظت آلاینده باعث کاهش سرعت تجزیه فتوکاتالیستی می‌شود. این کاهش ممکن است به خاطر عوامل متعددی باشد:

۱- وقتی غلظت آلاینده افزایش می‌یابد، مولکول‌های بیشتری از آلاینده بر روی سطح کاتالیست جذب می‌شوند. بنابراین نیاز به گونه‌های فعال رادیکال هیدروکسیل ($\text{OH}\cdot$) و رادیکال سوپراکسید ($\text{O}_2^{\cdot-}$) مورد نیاز برای تجزیه آلاینده نیز افزایش می‌یابد. با این حال، تشکیل رادیکال‌ها در سطح کاتالیست برای یک شدت تابش نور، مقدار کاتالیست و طول مدت پرتودهی ثابت، ثابت باقی می‌ماند. از این رو، مقدار رادیکال‌های فعال در تجزیه آلاینده در غلظت‌های بالای آلاینده ناکافی هستند. در نتیجه، کارایی تجزیه فتوکاتالیستی با افزایش غلظت کاهش می‌یابد.

۲- افزایش غلظت آلاینده می‌تواند منجر به تولید محصولات میانی شود که ممکن است در رقابت با مولکول‌های آلاینده بر روی جایگاه‌های فعال سطح کاتالیست جذب شود. انتشار و کنده شدن آهسته محصولات میانی چسبیده به جایگاه‌های فعال سطح کاتالیست می‌تواند منجر به غیر فعال شدن جایگاه‌های

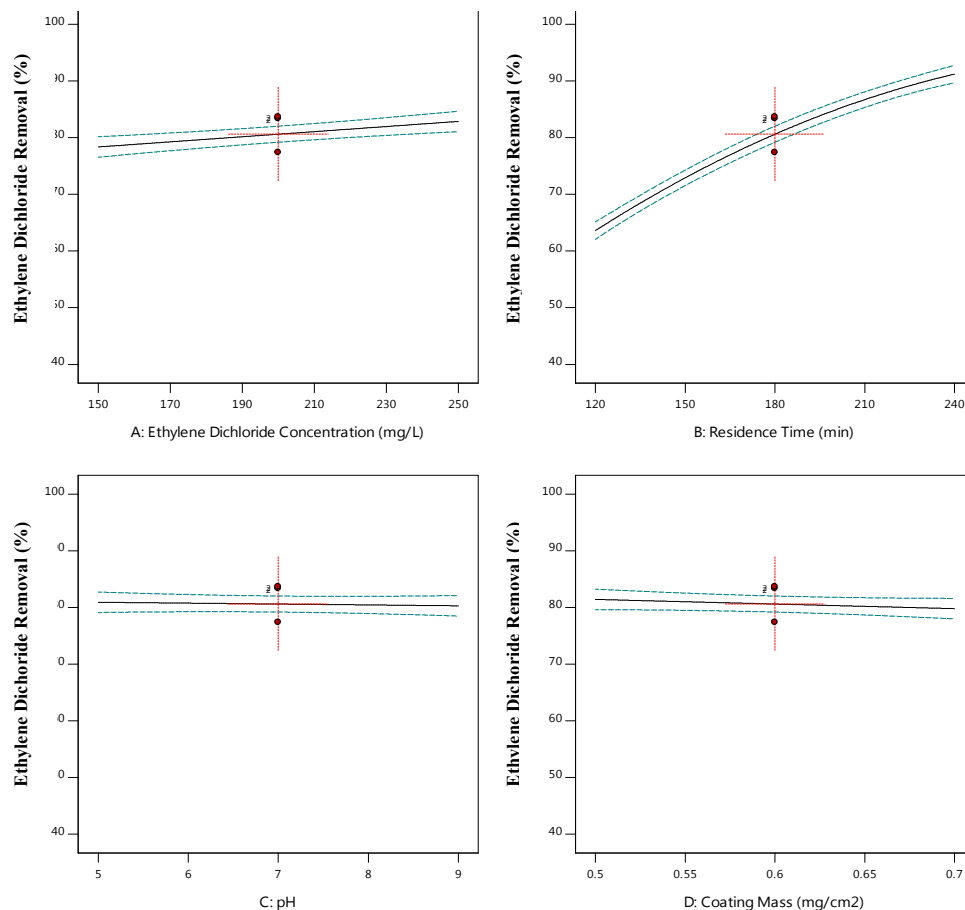


Fig. 5. Effects of independent parameters on the removal efficiency of ethylene dichloride

شکل ۵- تأثیر پارامترهای مستقل بر بازده حذف اتیلن دی کلراید



به ترتیب حدود ۶۰، ۹۰ و ۹۵ درصد بعد از ۱۲۰ دقیقه، ۲۴۰ دقیقه و ۳۰۰ دقیقه بود. تجزیه کامل بعد از ۳۶۰ دقیقه انجام شد. در تحقیقی توسط عیدی و نند و نیک آذر در سال ۲۰۱۵، بعد از حدود ۶ ساعت تابش UV با شدت ۴۰ وات، تنها ۵۵ درصد حذف فتوکاتالیستی مشاهده شد اما با استفاده از روش UV/H_2O_2 حدود ۸۸ درصد حذف در همان زمان ماند به دست آمد (Eydivand and Nikazar, 2015).

در پژوهش‌های دیگر از اتیلن دی‌کلراید در فاز گازی به عنوان آلاینده ورودی به سیستم استفاده شده است. به‌طور مثال در پژوهشی توسط لین و همکاران در سال ۲۰۱۴، زمان ماند ۳/۵ دقیقه (Lin et al., 2014a) و در پژوهشی توسط هانگ و همکاران در سال ۲۰۰۸، زمان ماند ۵ دقیقه انتخاب شده است (Hung et al., 2008).

۳-۳-۳- تأثیر pH

در پژوهش حاضر، اثر pH بر تجزیه فتوکاتالیستی اتیلن دی‌کلراید در محدوده ۵ تا ۹ مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۵-۵ نشان می‌دهد که راندمان تجزیه فتوکاتالیستی در محدوده وسیعی از pH از ۵ تا ۹ حدود ۸۰ درصد است. کاهش بسیار مختصری در تجزیه فتوکاتالیستی اتیلن دی‌کلراید در محدوده pH از ۵ تا ۹ مشاهده شد اما راندمان کلی تجزیه در شرایط بازی با شرایط خنثی و یا اسیدی قابل مقایسه و تقریباً برابر بود. این تأثیر pH بر تجزیه فتوکاتالیستی اتیلن دی‌کلراید توسط عیدی و نند و نیک آذر در سال ۲۰۱۵ نیز گزارش شده است که در آن مقدار pH برابر ۳ و ۷ و ۱۰ انتخاب شد. نتایج نشان داد که بین مقدار pH برابر ۳ و ۱۰ تفاوت قابل‌توجهی وجود ندارد (Eydivand and Nikazar, 2015). راندمان حذف بالا در طیف گسترده‌ای از pH، یک مزیت بزرگ برای صنعتی شدن تجزیه فتوکاتالیستی اتیلن دی‌کلراید است زیرا نتایج نشان می‌دهد که نیازی به تنظیم pH برای دستیابی به حداکثر راندمان حذف نیست.

۳-۳-۴- تأثیر ضخامت پوشش

در این پژوهش، آزمایش‌های مقدماتی نشان داد که با افزایش ضخامت پوشش در محدوده ۱/۵-۰/۵ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع، افزایش اندکی در تجزیه فتوکاتالیستی اتیلن دی‌کلراید

فعال سطح فتوکاتالیست و در نتیجه کاهش بازده تجزیه فتوکاتالیستی شود (Fathinia et al., 2010). در غلظت‌های بالای آلاینده، مقدار قابل توجهی از تابش ممکن است توسط آلاینده به جای سطح فتوکاتالیست جذب شود و باعث کاهش تولید الکترون-حفره‌ها و در نتیجه رادیکال‌های فعال (OH^\bullet) و $(O_2^{\bullet-})$ بر روی سطح فتوکاتالیست شود که منجر به کاهش راندمان تجزیه فتوکاتالیستی می‌شود (Konstantinou and Albanis, 2004). همانطور که در شکل ۵-۵ مشاهده می‌شود، در این پژوهش راندمان تجزیه فتوکاتالیستی با افزایش غلظت اتیلن دی‌کلراید در محدوده ۱۵۰ تا ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر افزایش یافت. این نتیجه با یافته‌های مطالعات قبلی همخوانی دارد. به‌طور مثال در مطالعه‌ای توسط عیدی و نند و نیک آذر در سال ۲۰۱۵ حذف فتوکاتالیستی اتیلن دی‌کلراید توسط نانوذرات TiO_2 و ZnO بررسی شد. غلظت اولیه اتیلن دی‌کلراید برابر ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ ppm بود. نتایج نشان داد که نرخ حذف در غلظت‌های بالاتر کمی بیشتر است. هرچند این تأثیر قابل توجه نبوده است (Eydivand and Nikazar, 2015).

پژوهش‌های دیگر نیز تأثیر غلظت اولیه اتیلن دی‌کلراید بر راندمان حذف را به‌طور مشابه گزارش کرده‌اند (Hung et al., 2008, Lin et al., 2014a, Lin et al., 2014b).

۳-۳-۲- تأثیر زمان ماند

شکل ۵-۵ اثر زمان ماند را بر راندمان واکنش فتوکاتالیستی نشان می‌دهد. فرایند تجزیه فتوکاتالیستی در حضور نور انجام می‌شود. هنگامی که یک فوتون با انرژی برابر یا بیشتر از شکاف انرژی فتوکاتالیست بر روی سطح آن تابیده می‌شود، الکترون‌های تراز رسانایی می‌توانند با کسب انرژی از تراز ظرفیت به تراز رسانایی بروند و یک فضای خالی از الکترون به نام حفره در تراز ظرفیت ایجاد کنند. زوج الکترون و حفره با ترکیب با آب و اکسیژن محلول تولید رادیکال‌های فعال OH^\bullet و $O_2^{\bullet-}$ می‌کنند. این رادیکال‌های فعال موجب ایجاد فعالیت‌های اکسایش-کاهش می‌شوند که از این طریق ترکیبات پیچیده آلی را تجزیه می‌کنند (Habibi et al., 2003, Daneshvar et al., 2005). بنابراین، واضح است که تجزیه فتوکاتالیستی با افزایش زمان تابش افزایش می‌یابد. در این پژوهش، زمان ماند در محدوده ۱۲۰ تا ۲۴۰ دقیقه انتخاب شد. نتایج نشان داد که درصد حذف فتوکاتالیستی اتیلن دی‌کلراید



درجه اهمیت ۵ برای آن تعیین شد. حد بالا و حد پایین همه پاسخ‌ها از سطوح طراحی CCD گرفته شد.

با استفاده از تمام تنظیمات و مرزهای گفته شده، نرم‌افزار با محاسبه پارامترهای مدل بهینه‌سازی شده غلظت اولیه اتیلن دی‌کلراید برابر ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان ماند ۲۴۰ دقیقه، pH آلاینده برابر ۵ و ضخامت پوشش برابر ۰/۵ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع، درصد حذف اتیلن دی‌کلراید را برابر ۹۴/۵۸ درصد بهینه کرد.

به منظور ارزیابی دقت مدل ایجاد شده برای پیش‌بینی مقدار بهینه پارامترها، آزمایش‌های تأیید تحت شرایط بهینه انجام شد. میانگین درصد حذف آزمایش‌های تأیید در شرایط بهینه ۸۸/۸۴ درصد بود که در ۹۵± درصد فاصله پیشگویی به مقادیر ۸۷/۵۹۹۴ و ۹۹/۴۶۶۷ قرار گرفت. این نتیجه تأیید می‌کند که فرایند بهینه‌سازی توسط روش سطح پاسخ موفقیت‌آمیز بوده است.

۳-۵- مطالعه سینتیک واکنش تجزیه فتوکاتالیستی

به منظور بررسی سینتیک تجزیه فتوکاتالیستی اتیلن دی‌کلراید، آزمایش فتوکاتالیستی تحت شرایط بهینه غلظت اولیه اتیلن دی‌کلراید برابر ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر، pH اولیه برابر ۵ و ضخامت پوشش برابر ۰/۵ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع انجام شد. سینتیک واکنش‌های فتوکاتالیستی ناهمگن معمولاً از مدل لانگمیر-هینشلوود پیروی می‌کند (Martínez et al., 2011). به‌طور کلی، سینتیک درجه اول مناسب بوده و مطالعات تجزیه فتوکاتالیستی متعددی به‌خوبی توسط مدل شبه مرتبه اول برازش شده‌اند (Konstantinou and Albanis, 2004). این مدل را می‌توان با معادله زیر بیان کرد (Nguyen-Phan et al., 2011).

$$\ln \frac{C}{C_0} = -K_{app} t \quad (5)$$

شیب رگرسیون خطی نمودار $\ln C_0/C$ در مقابل t برابر ثابت مرتبه اول ظاهری است (Konstantinou and Albanis, 2004). لین و همکاران در سال ۲۰۱۴ مدل‌های سینتیکی مختلفی را بررسی کردند و مدل لانگمیر-هینشلوود را برای حذف فتوکاتالیستی اتیلن دی‌کلراید منطقی‌تر ارزیابی کردند (Lin et al., 2014a). در پژوهش حاضر، مدل سینتیک شبه مرتبه اول با استفاده از داده‌های

مشاهده می‌شود. بنابراین، تأثیر ضخامت پوشش بر تجزیه فتوکاتالیستی اتیلن دی‌کلراید در محدوده ۰/۵ تا ۰/۷ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع بررسی شد. مطابق نتایج، در این محدوده، افزایش ضخامت پوشش نه تنها تأثیر قابل‌توجهی بر تجزیه فتوکاتالیستی نداشت بلکه بر اساس شکل $d-5$ ، حتی کاهش جزئی در تجزیه فتوکاتالیستی مشاهده شد. بیشینه راندمان تجزیه فتوکاتالیستی در زمانی رخ داد که ضخامت پوشش در حدود ۰/۵ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع بود. می‌توان چنین استدلال کرد که وقتی ضخامت پوشش نازک است، جذب نور کافی نیست و بنابراین فعالیت فتوکاتالیستی زیاد نیست. هنگامی که ضخامت پوشش افزایش می‌یابد، جفت‌های الکترون حفره ایجاد شده در اثر تابش نور، در نزدیکی سطح مشترک فتوکاتالیست-آلاینده تشکیل می‌شوند که موجب افزایش فعالیت فتوکاتالیستی می‌شود. با افزایش بیشتر ضخامت پوشش، عمق نفوذ نور به درون آلاینده کاهش می‌یابد. علاوه بر این، جفت‌های الکترون-حفره در فاصله‌ای دورتر از سطح مشترک فتوکاتالیست-آلاینده تشکیل می‌شوند که نرخ باز ترکیبی را افزایش می‌دهد و تجزیه فتوکاتالیستی کاهش می‌یابد.

مطالعات متعددی نشان می‌دهند که یک ضخامت پوشش بهینه وجود دارد؛ به‌طور مثال چن و همکاران گزارش دادند که با افزایش جرم پوشش، تجزیه فتوکاتالیستی افزایش می‌یابد تا به یک مقدار حداکثر می‌رسد و پس از آن افزایش بیشتر جرم پوشش تأثیری ندارد. ضخامت ایده‌آل در پژوهش آن‌ها حدود ۵ میکرومتر گزارش شده است (Chen et al., 2001).

همچنین چوی و همکاران گزارش دادند که ضخامت بهینه پوشش دی‌اکسید تیتانیم در محدوده ۱ تا ۲ میکرومتر بوده و افزایش بیشتر ضخامت پوشش، راندمان تجزیه فتوکاتالیستی را کاهش می‌دهد (Choi et al., 2001).

۳-۴- بهینه‌سازی و تأیید مدل

بهینه‌سازی بر اساس تابع مطلوبیت به‌منظور یافتن شرایط بهینه در سطح پاسخ برای تجزیه فتوکاتالیستی اتیلن دی‌کلراید انجام شد. بهینه‌سازی عددی نرم‌افزار دیزاین اکسپرت به‌منظور تعیین نقطه مشخصی که تابع مطلوبیت را حداکثر می‌کند، انتخاب شد. درجه اهمیت پارامترهای مستقل پژوهش، ۳ بود. هدف اکثر مطالعات فتوکاتالیستی، حداکثر کردن تجزیه فتوکاتالیستی است، بنابراین



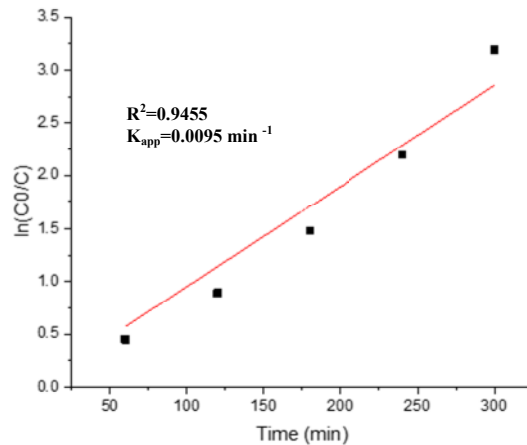


Fig. 6. Kinetics of photocatalytic degradation of ethylene dichloride in optimized conditions

شکل ۶- سینتیک تجزیه فتوکاتالیستی اتیلن دی‌کلراید در شرایط بهینه

حذف اتیلن دی‌کلراید نیست و حداکثر حذف در محدوده وسیعی از pH به دست آمد. این یک مزیت بزرگ برای صنعتی شدن تجزیه فتوکاتالیستی اتیلن دی‌کلراید است. بر اساس نتایج این پژوهش و با توجه به اینکه اتیلن دی‌کلراید به روش فتوکاتالیستی با استفاده از نانوکامپوزیت PANi-TiO₂ تثبیت شده بر سطح گلوله‌های شیشه‌ای در راکتور فتوکاتالیستی طراحی و ساخته شده با موفقیت و به‌طور کامل تجزیه شد، به نظر می‌رسد با افزایش تعداد و حجم راکتورها، لامپ‌ها، پمپ‌ها و سایر قطعات، می‌توان عملکرد پیوسته راکتور برای تجزیه کامل اتیلن دی‌کلراید در مقیاس صنعتی در مجتمع‌های پتروشیمی کشور را فراهم کرد.

۵- قدردانی

پژوهش حاضر با حمایت مالی دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی انجام شده است. نویسندگان لازم می‌دانند از حمایت مالی دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی قدردانی نمایند.

References

- APHA. 2012. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, American Public Health Association, USA.
- Boukha, Z., González-Prior, J., De Rivas, B., González-Velasco, J. R., López-Fonseca, R. & Gutiérrez-Ortiz, J. I. 2018. Pd supported catalyst for gas-phase 1, 2-dichloroethane abatement: efficiency and high selectivity towards oxygenated products. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 57, 77-88.

آزمایشگاهی که در شرایط بهینه به دست آمده در شکل ۶ نشان داده شده است. بر اساس نتایج، ثابت سرعت مرتبه اول (K) برابر ۰/۰۰۹۵ و R² برابر ۰/۹۴۵۵ بود.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج نشان داد که در شرایط بهینه غلظت اولیه اتیلن دی‌کلراید برابر ۲۵۰ میلی‌گرم در لیتر، زمان ماند ۲۴۰ دقیقه، pH اولیه برابر ۵ و ضخامت پوشش برابر ۰/۵ میلی‌گرم بر سانتی‌متر مربع، درصد تجزیه فتوکاتالیستی برابر ۸۸/۸۴ درصد بود. نتایج مدل‌سازی به روش سطح پاسخ با نتایج واقعی آزمایشگاهی با R² برابر ۰/۹۷۱۸ به خوبی با هم مطابقت داشتند که نشان‌دهنده کارایی مدل بود. بررسی سینتیک حذف اتیلن دی‌کلراید در شرایط بهینه نشان داد که فرایند مذکور از مدل لانگمیر-هینشلوود مرتبه اول با K برابر ۰/۰۰۹۵ و R² برابر ۰/۹۴۵۵ پیروی می‌کند. نتایج همچنین نشان داد که نیازی به تنظیم pH برای دستیابی به حداکثر درصد

- Chen, D., Li, F. & Ray, A. K. 2001. External and internal mass transfer effect on photocatalytic degradation. *Catalysis Today*, 66, 475-485.
- Choi, W., Ko, J. Y., Park, H. & Chung, J. S. 2001. Investigation on TiO₂-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone. *Applied Catalysis B: Environmental*, 31, 209-220.
- Daneshvar, N., Salari, D. & Khataee, A. 2003. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157, 111-116.
- Eydivand, S. & Nikazar, M. 2015. Degradation of 1, 2-Dichloroethane in simulated wastewater solution: a comprehensive study by photocatalysis using TiO₂ and ZnO nanoparticles. *Chemical Engineering Communications*, 202, 102-111.
- Fathinia, M., Khataee, A., Zarei, M. & Aber, S. 2010. Comparative photocatalytic degradation of two dyes on immobilized TiO₂ nanoparticles: effect of dye molecular structure and response surface approach. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 333, 73-84.
- Habibi, M. H., Hassanzadeh, A. & Mahdavi, S. 2005. The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172, 89-96.
- Hung, W.-C., Chen, Y.-C., Chu, H. & Tseng, T.-K. 2008. Synthesis and characterization of TiO₂ and Fe/TiO₂ nanoparticles and their performance for photocatalytic degradation of 1, 2-dichloroethane. *Applied Surface Science*, 255, 2205-2213.
- Jinzhang, G., Shengying, L., Wu, Y., Guohu, Z., Lili, B. & Li, S. 2007. Preparation and photocatalytic activity of PANI/TiO₂ composite film. *Rare Metals*, 26, 1-7.
- Konstantinou, I. K. & Albanis, T. A. 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 49, 1-14.
- Lin, Y.-H., Chou, S.-H. & Chu, H. 2014a. A kinetic study for the degradation of 1, 2-dichloroethane by S-doped TiO₂ under visible light. *Journal of Nanoparticle Research*, 16, 2539.
- Lin, Y.-H., Hung, W.-C., Chen, Y.-C. & Chu, H. 2014b. Photocatalytic degradation of 1, 2-dichloroethane by V/TiO₂: the mechanism of photocatalytic reaction and byproduct. *Aerosol and Air Quality Research*, 14, 280-292.
- Martínez, C., Fernández, M., Santaballa, J. & Faria, J. 2011. Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO₂, ZnO and multi-walled carbon nanotubes–anatase composites. *Applied Catalysis B: Environmental*, 102, 563-571.
- Mohammadi, M. & Sabbaghi, S. 2014. Photo-catalytic degradation of 2, 4-DCP wastewater using MWCNT/TiO₂ nano-composite activated by UV and solar light. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 1, 24-29.
- Mohammadikish, M., Davar, F., Loghman-Estarki, M. R. & Hamidi, Z. 2013. Synthesis and characterization of hierarchical ZnS architectures based nanoparticles in the presence of thioglycolic acid. *Ceramics International*, 39, 3173-3181.



- Nguyen-phan, T.-D., Pham, V. H., Shin, E. W., Pham, H.-D., Kim, S., Chung, J. S., et al. 2011. The role of graphene oxide content on the adsorption-enhanced photocatalysis of titanium dioxide/graphene oxide composites. *Chemical Engineering Journal*, 170, 226-232.
- Sakkas, V. A., Islam, M. A., Stalikas, C & Albanis, T. A. 2010. Photocatalytic degradation using design of experiments: a review and example of the Congo red degradation. *Journal of Hazardous Materials*, 175, 33-44.
- Soltani, N., Saion, E., Yunus, W. M. M., Erfani, M., Navasery, M., Bahmanrokh, G. et al. 2014. Enhancement of visible light photocatalytic activity of ZnS and CdS nanoparticles based on organic and inorganic coating. *Applied Surface Science*, 290, 440-447.
- Yang, C., Dong, W., Cui, G., Zhao, Y., Shi, X., Xia, X., Tang, B. et al. 2017. Enhanced photocatalytic activity of Pani/TiO₂ due to their photosensitization-synergetic effect. *Electrochimica Acta*, 247, 486-495.
- Yu, J., Pang, Z., Zheng, C., Zhou, T., Zhang, J., Zhou, H. et al. 2019. Cotton fabric finished by PANI/TiO₂ with multifunctions of conductivity, anti-ultraviolet and photocatalysis activity. *Applied Surface Science*, 470, 84-90.
- Zhou, T., Ma, L., Gan, M., Wang, H. & Hao, C. 2019. Sandwich-structured hybrids: a facile electrostatic self-assembly of exfoliated titania nanosheets and polyaniline nanoparticles and its high visible-light photocatalytic performance. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 125, 123-130.

